

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA EM ÓXIDOS MISTOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

HUMBERTO GRACHER RIELLA
Departamento de Metalurgia, CNEN/SP

RESUMO

Este trabalho descreve um método para a determinação da distribuição de plutônio em óxidos mistos $UO_2 - PuO_2$. A função de distribuição e o tamanho médio dos cristalitos são obtidos do perfil de difração de raios X. Através da deconvolução por análise de Fourier é obtido o perfil de difração de raios X sem a influência da função instrumental do Difratorômetro. Além da descrição do método, alguns resultados experimentais para diferentes amostras de $UO_2 - PuO_2$ são discutidos.

INTRODUÇÃO

Pastilhas de dióxido de urânio e plutônio são utilizadas como combustível em reatores rápidos do tipo FBR (fast breeder reactor). A produção comercial deste combustível consiste na mistura mecânica dos pós de UO_2 e PuO_2 , compactação a frio em pastilhas e finalmente sinterização. PuO_2 e UO_2 formam uma série completa e contínua de solução sólida, cuja variação do parâmetro de rede com a composição segue aproximadamente a lei de Vegard /1/. Devido às condições de fabricação das pastilhas obtêm-se normalmente frações de soluções sólidas com diferentes concentrações de plutônio. A presença de regiões no combustível com alto teor de plutônio (superior a 30% em peso) não é desejável do ponto de vista de segurança do reator /2/, de compatibilidade encamisamento - combustível /3/ e de reprocessamento do material irradiado /4/. Por estes motivos é necessário um método quantitativo que permite a determinação do grau de homogeneização em pastilhas $UO_2 - PuO_2$.

A forma e o alargamento do perfil experimental de raios X é condicionada por dois parâmetros:

- parâmetros geométricos do difratômetro (divergência horizontal e vertical do feixe de raios X, absorção na amostra, largura da fenda do detector etc.)
- parâmetros físicos da amostra (tamanho médio dos cristalitos, tensões residuais e heterogeneidade).

Da convolução das funções que representam os vários parâmetros geométricos obtêm-se uma função, à qual atribui-se o nome de função instrumental. A determinação dos parâmetros físicos da amostra exige portanto, o conhecimento desta função instrumental. Para este estudo, a função instrumental foi calculada teoricamente /5/. A separação (deconvolução) desta função do perfil experimental de raios X foi realizada no espaço de Fourier /5,6/. O alargamento do perfil de difração de raios X devido às tensões residuais pode ser considerado, neste caso, desprezível em comparação com o alargamento ocasionado pelos demais parâmetros físicos da

amostra. Baseado na distribuição de intensidade do perfil de raios X, foi determinada a função de distribuição da concentração de plutônio e o tamanho médio dos cristalitos em diferentes amostras de $UO_2 - PuO_2$.

CONVOLUÇÃO DO PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A distribuição da intensidade $h(\theta)$ do perfil experimental consiste na superposição da função instrumental $g(\theta)$ e uma função $f(\theta)$ que descreve os parâmetros físicos da amostra. A relação entre as funções $f(\theta)$, $g(\theta)$ e $h(\theta)$ é descrita pela integral de convolução.

$$h(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha) \cdot g(\theta - \alpha) d\alpha \quad (1)$$

Sendo $H(n)$, $G(n)$ e $F(n)$ as transformadas de Fourier das funções $h(\theta)$, $g(\theta)$ e $f(\theta)$ pode-se escrever:

$$H(n) = F(n) \cdot G(n) \quad (2)$$

$H(n)$ e $G(n)$ são normalmente funções conhecidas, n é a ordem dos coeficientes de Fourier. A distribuição de intensidade do perfil de difração de raios X, sem a função instrumental, é obtida pela relação:

$$f(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(n) \cdot \exp(-2\pi i n \theta) \quad (3)$$

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No intervalo de ângulo θ_{UO_2} a θ_{PuO_2} , a intensidade de $f(\theta)$ do perfil de difração de raios X é proporcional ao número de células elementares $Z(c)$ de concentração c /7/.

$$f(\theta, c) = K \cdot LP(\theta) \cdot F^2(\theta, c) \cdot A(\mu(\theta, c)) \cdot V^{-2}(c) \cdot Z(c) \quad (4)$$

K é uma constante; $LP(\theta)$ o fator de Lorentz-Polarização; $V(c)$ o volume de uma célula elementar de con-

centração c ; $A(\mu(\theta, c))$ fator de absorção; μ coeficiente de absorção linear, e corresponde a concentração de PuO_2 , onde $0 \leq c \leq 1$. θ é o ângulo de Bragg, válido para o intervalo $\theta_{\text{UO}_2} \leq \theta \leq \theta_{\text{PuO}_2}$. As condições de contorno para o perfil de concentração da equação (4) são:

$$Z(c) = \begin{cases} Z(c) & 0 \leq c \leq 1 \\ 0 & \text{outros} \end{cases}$$

Para $c=1$, $Z(1)$ corresponde o número de células elementares de dióxido de plutônio puro. Para $c=0$, $Z(0)$ corresponde o número de células elementares de dióxido de urânio puro.

Considerando a lei de Vegard e a equação de Bragg, a relação entre o ângulo de difração θ e a concentração c é:

$$\frac{1}{\sin \theta} = \frac{1}{\sin \theta_{\text{UO}_2}} + c \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta_{\text{PuO}_2}} - \frac{1}{\sin \theta_{\text{UO}_2}} \right) \quad (5)$$

A superposição (convolução) das duas funções - distribuição da concentração de plutônio e a distribuição dos tamanhos dos cristalitos pode ser descrita no espaço de Fourier como o produto de suas transformadas /8/.

$$F(n) = F^d(n) \cdot F^t(n) \quad (6)$$

$F(n)$, $F^d(n)$ e $F^t(n)$ são os coeficientes de Fourier do perfil de difração, da distribuição de concentração e tamanho médio do cristalito respectivamente.

A transformação de Fourier que descreve a função do tamanho médio dos cristalitos é /8/.

$$F^t(n) = \exp(-n/D) \quad (7)$$

D é o tamanho médio dos cristalitos na amostra. Considerando-se as equações (6) e (7) pode-se concluir que o problema se resume na determinação do valor de D . Conhecendo-se D a transformada de Fourier $F^t(n)$ pode ser calculada por meio da equação (7). Utilizando a equação (6) pode-se obter $F^d(n)$ e em seguida $f(\theta, c)$ por meio da equação (3). A equação (4) permite finalmente a determinação da função de distribuição da concentração de Plutônio $Z(c)$. Para a solução deste sistema de equações o valor de D é variado até obter-se a condição:

$$|\bar{c} - \bar{c}_0| = \text{mínimo}$$

\bar{c} e \bar{c}_0 é respectivamente a concentração média calculada e inicial de PuO_2 na amostra.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Este estudo foi efetuado em um difratômetro D-500 da firma Siemens. Foi utilizada uma radiação $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ e "step scanning" com posições angulares igualmente espaçadas de $0,004^\circ$ (2θ) com tempo fixo de 100 segundos. Os planos cristalográficos (hkl) investigados para a análise de cada amostra foram (111) ; (333,511) .

A separação das linhas $\text{Cu-K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$ foi realizada teoricamente no espaço de Fourier /9/. A radiação do "background" foi removida por interpolação linear /8/.

A figura 1 mostra a distribuição da concentração de PuO_2 calculada dos perfis (111) e (333,511) para a amostra A, que apresenta alto grau de heterogeneidade. A concentração inicial de PuO_2 na amostra é de 27,3% em peso.

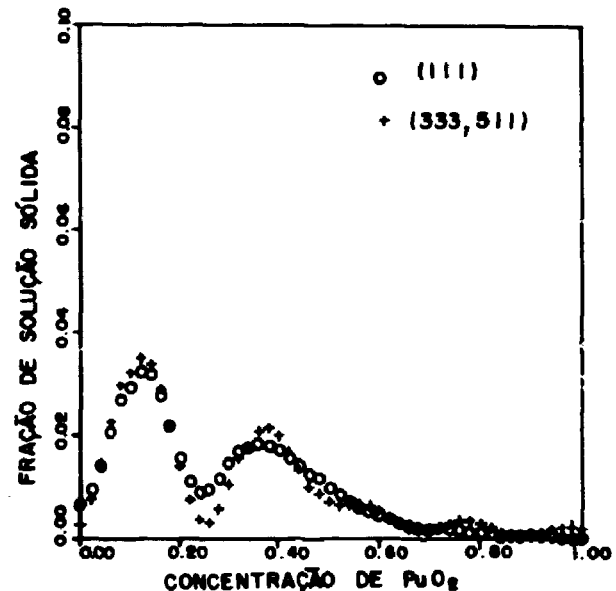


Figura 1. Perfil de concentração de PuO_2 na amostra A. (concentração inicial é 27,3% em peso de PuO_2).

No intervalo de concentração 0,7 - 1,0 pode-se observar oscilações na função de distribuição de concentração. Estas oscilações são ocasionadas por erros numéricos inerentes a série Fourier. A diferença entre as funções calculadas dos perfis (111) e (333,511) é relativamente pequena. A tabela 1 apresenta o tamanho médio dos cristalitos e a concentração média de PuO_2 na amostra A.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito e concentração média de PuO_2 na amostra A.

| Plano cristalográfico (hkl) | (111) | (333,511) |
|--|-------|-----------|
| Tamanho médio do cristalito (nm) | 87 | 83 |
| Concentração média de PuO_2 (% em peso) | | |
| inicial | 27,3 | 27,3 |
| calculada | 25 | 27 |

A Figura 2 apresenta as funções da distribuição de Plutônio em amostras B, C e D com diferentes concentrações de PuO_2 .

Observa-se que a largura da função que descreve a distribuição de concentração aumenta com a concentração inicial de PuO_2 . Isto significa que a homogeneização ocorre mais rapidamente para concentrações menores de dióxido de plutônio. Na tabela 2 estão relacionados os tamanhos médios de cristalitos nas amostras B, C e D.

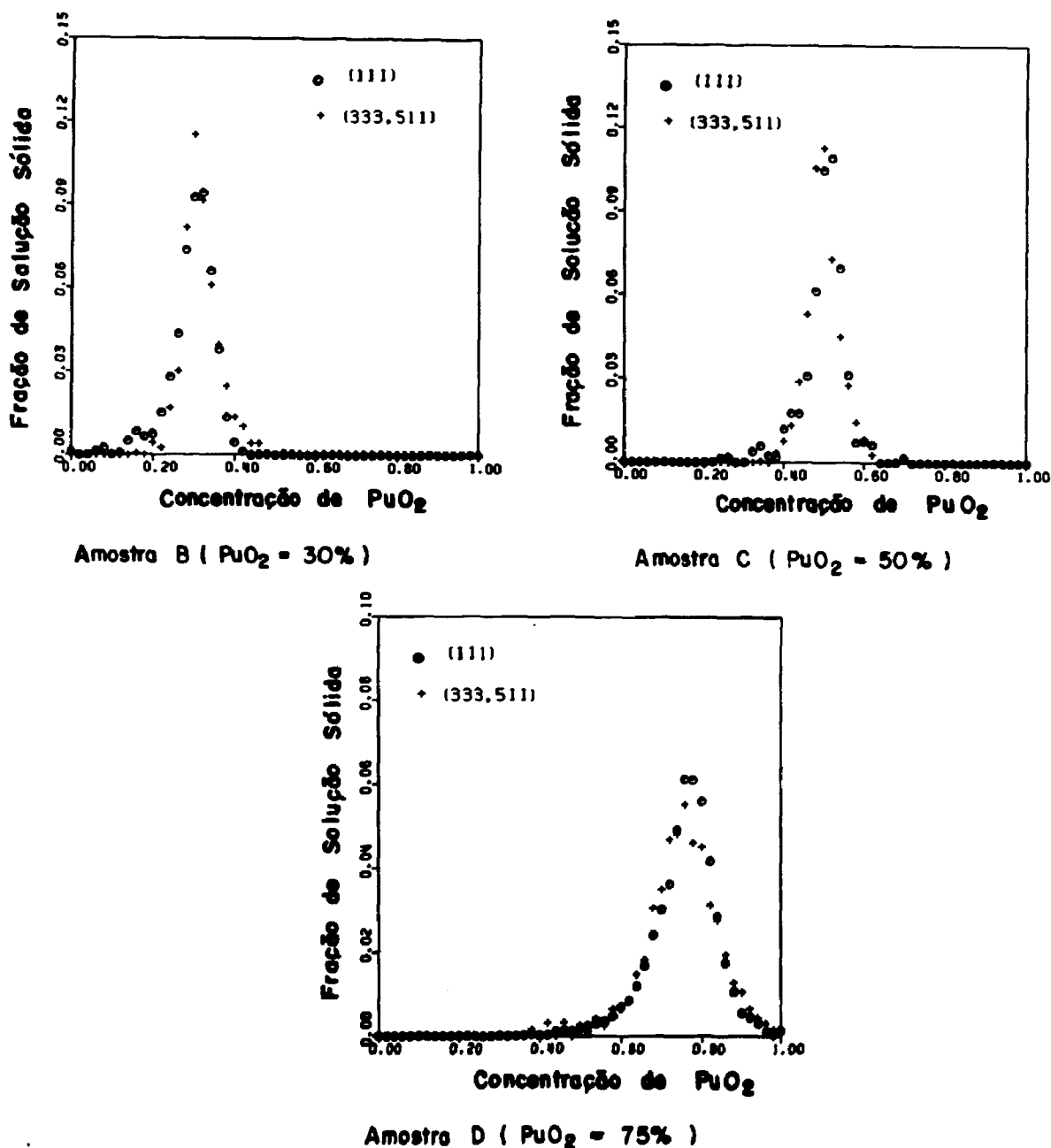


Figura 2. Distribuição da concentração de PuO_2 em amostras B, C e D.

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos nas amostras B, C e D.

| Amostra | Concentração de PuO_2 (% em peso) | | Tamanho médio dos cristalitos (nanometro, nm) |
|---------|---|-----------|---|
| | inicial | calculada | |
| B | 30 | 29,5 | 180 |
| C | 50 | 50,3 | 182 |
| D | 75 | 76 | 130 |

CONCLUSÕES

A determinação da distribuição de concentração de PuO_2 em combustíveis nucleares do tipo $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ consiste num fator importante para a análise da qualidade do combustível. O presente método apresenta uma vantagem sobre os descritos na literatura, porque considera a influência do tamanho médio dos cristalitos no

alargamento do perfil de difração de raios X. A concordância dos resultados obtidos dos perfis de difração de raios X (111) e (333,511) mostram que os fundamentos teóricos do método apresentado são satisfatórios. Uma possível dependência entre o grau de homogeneização e o tamanho médio dos cristalitos na amostra não foi observada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo apoio financeiro, ao Dr. D. Vollath pelas valiosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho e ao Centro Nuclear de Karlsruhe (Kernforschungszentrum Karlsruhe) local de realização deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T.D. Chikalla, Proc. 2nd, Int. Conf. on Plutonium Met. Grenoble, April, (1960).

- [2] R.E. Peterson; General Electric Company Report HW - 81259 (1964).
- [3] M.D. Freshley; Nucl. Technol. 18 (1973) 141.
- [4] R.E. Lerch, C.R. Cooley; Handford Engineering Development Laboratory HEDL - SA - 511 (1973).
- [5] H.G. Riella, D. Vollath; J. Nucl. Mater. 106 (1982) 93.
- [6] A.R. Stokes; Proc. Phys. Soc. 61 (1948) 382.
- [7] P.S. Rudman; Acta Cryst 13 (1960) 905.
- [8] H.G. Riella; Tese de Doutorado na Universidade de Karlsruhe Rep. Federal da Alemanha (1983).
- [9] A. Gangulee; J. Appl. Cryst. 3(1970) 272.