

Catcterização Estrutural pelo Método de Rietveld de Pastilhas Combustível de UO_2 - Er_2O_3 para Utilização em Reatores a Água Pressurizada

A. E. S. Sansone^a

Centro do Combustível Nuclear/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

MSc. A. C. Freitas

Centro do Combustível Nuclear/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Dra. E. F. U. Carvalho

Centro do Combustível Nuclear/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

(^a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN)

Av. Professor Lineu Prestes 2242

05508-000 São Paulo, SP

alberto.sansone@usp.br

RESUMO

O aumento da eficiência do ciclo nuclear como um todo é um esforço constante na ciência nuclear. Pode-se conseguir uma maior eficiência na queima do combustível aumentando seu enriquecimento. No entanto, isso acarreta em uma maior reatividade inicial no reator que precisa ser levada em conta no projeto do sistema de segurança. Uma maneira de contornar isso é a utilização de materiais absorvedores de nêutrons diretamente nas pastilhas combustível de UO_2 . Um dos elementos propostos para esse tipo de uso é o érbio (Er), do grupo das terras raras. Para caracterizar a nanoestrutura de pastilhas de UO_2 em solução sólida com érbio, quatro misturas secas de UO_2 e Er_2O_3 foram prensadas e sinterizadas, com concentração de érbio variando de 1,0 a 9,8wt%, e as pastilhas obtidas foram analisadas por difração de raios X. Por meio do método de Rietveld, foi possível caracterizar os efeitos da incorporação do érbio na rede do UO_2 . Observou-se que o érbio é incorporado na rede, porém de maneira não-homogênea, formando microdomínios ricos em terras raras.

Palavras-chave: UO_2 - Er_2O_3 ; veneno queimável; difração de raios X; método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

A geração de energia por meio de fontes nucleares é uma alternativa importante na mitigação dos efeitos das mudanças climáticas. E a diversificação da sua matriz

energética é um pilar estratégico no desenvolvimento de potências ao redor do mundo, incluindo economias emergentes. Uma vez que a energia eletronuclear não envolve a emissão de gases causadores do efeito estufa, aliado ao fato de que ela possui uma eficiência de conversão muito maior do que as demais fontes não-emissoras, como a eólica e a solar, ela é uma componente indispensável na consolidação do desenvolvimento de todo país de grandes dimensões territoriais e populacional. Atualmente, quase 16% da energia consumida no mundo vem de fontes nucleares, segundo a Agência Internacional de Energia Atômica. Prospecções indicam que essa participação deve aumentar ainda mais — em parte devido à maior acessibilidade da tecnologia nuclear a países que ainda não possuem reatores, mas principalmente devido ao aumento da demanda de energia por países que já possuem domínio sobre tecnologias nucleares. (IAEA 2010, Sims (2003))

Otimização do ciclo do combustível

Desse modo, otimizar a eficiência das diversas etapas do ciclo do combustível nuclear é uma tarefa relevante nas ciências nucleares em geral. E um fator de peso no custo total do ciclo do combustível é a operação de recarga do reator nuclear, que envolve a interrupção do funcionamento da instalação, e tem como desdobramento a criação de rejeitos nucleares a serem geridos — outro fator que contribui para elevação do custo total da geração de energia eletronuclear de forma considerável.

Assim, prolongar o ciclo de queima do combustível no reator pode contribuir no aumento da eficiência geração de energia por fontes nucleares. Ciclos de queima maiores podem ser obtidos por meio do aumento do enriquecimento do combustível, i.e. aumento da taxa de material físsil no combustível. Ao fazer isso, no entanto, também aumenta-se a reatividade inicial no reator, que precisará ser levada em conta pelo sistema de controle do reator. (M. e K. Kim Younghwan e Kim 2013, Davis (2011), Budnitz (2016), Wilson (1996))

Venenos queimáveis

Uma forma de contornar esse problema é introduzindo, diretamente no reator, materiais absorvedores de nêutrons — materiais compostos por elementos cujos núcleos atômicos possuem alta seção de choque de absorção de nêutrons. Esses materiais, assim, atuarão como fontes sorvedouras dos nêutrons extras gerados pelo maior enriquecimento. Uma subclasse de materiais absorvedores de nêutrons tem como característica adicional a ausência de absorção residual — i.e. os núcleos dos átomos que constituem o material, ao absorverem nêutrons, transformam-se em núcleos que, por sua vez, têm baixas seções de choque de absorção de nêutrons. A esses materiais dá-se o nome de venenos queimáveis. (Petrov 2009)

Para reatores a água pressurizada (PWR), já são largamente utilizadas pastilhas combustível de UO_2 dopadas com o elemento gadolínio (Gd). Outros elementos do grupo das terras-raras também possuem características que os qualificam como venenos queimáveis. Entre eles, o elemento érbio (Er) é visto como uma potencial alternativa ao gadolínio, uma vez que ambos possuem características físico-químicas similares, como é comum entre as terras-raras. No entanto, uma característica diferente de interesse é a taxa de absorção de nêutrons — controlada pela seção de choque do

núcleo dos elementos: o érbio possui uma seção de choque de absorção de nêutrons menor que a do gadolínio; ou seja, ele absorve nêutrons de modo mais lento que o gadolínio. Isso faz do érbio um veneno queimável mais apropriado para uso em ciclos de queima mais longos nos reatores, tornando-o um objeto de interesse na tarefa de aumentar a eficiência dos ciclos nucleares por meio do aumento da queima dos combustíveis — ao menos no caso de reatores PWR, como é o caso dos reatores das usinas de Angra I e Angra II. (Asou 1997)

Caracterização estrutural de pastilhas combustível dopadas com venenos queimáveis

A forma na qual venenos queimáveis baseados em elementos R do grupo das terras-raras são introduzidos em pastilhas combustível de UO_2 é em solução sólida, i.e. formando compostos de estequiometria $(\text{U}_{1-x},\text{R}_x)\text{O}_2$. No caso do gadolínio e do érbio, ambos possuem características que favorecem a formação de solução sólida com o UO_2 : os raios iônicos são similares; as eletronegatividades, também; e as estruturas cristalinas possuem simetrias próximas: a do UO_2 , cúbica de faces centradas, e os sesquióxidos de terras-raras são comumente encontrados arranjados em estruturas cúbicas de corpo centrado. (Tyler 2004, Schweda (1992)) As valências dos elementos de terra rara (que são de 3+) são menores que as do urânio (4+). No entanto, essa característica tem um peso menor no processo de formação de solução sólida. Por outro lado, a diferença entre as valências dos cátions dopantes e dos cátions da rede hospedeira tem um papel importante na estrutura formada quando ocorre dissolução do dopante. (Fedotov 2013)

Efeitos da incorporação de íons R^{3+} na rede de UO_2

A substituição de um cátion de valência 4+ por um de valência 3+ acarreta numa variação efetiva de carga de -1, que precisará ser compensada para manutenção da eletroneutralidade da rede hospedeira. Os dois mecanismos observados para que a rede mantenha-se eletricamente neutra são a oxidação de um íon de urânio vizinho (de U^{4+} para U^{5+} ou, mais raramente, U^{6+}), ou formação de vacância de oxigênio (de O^{2-} para O_v). No entanto, ambos os efeitos acarretam em tensões contrárias na estrutura cristalina do $(\text{U}, \text{R})\text{O}_2$: a formação de vacâncias de oxigênio implica em uma expansão da rede (resultado da repulsão entre os cátions remanescentes), enquanto a oxidação de um íon de U^{4+} faz a rede contrair-se devido ao raio iônico reduzido das formas oxidadas U^{5+} e U^{6+} em relação ao raio iônico de U^{4+} — exceto para íons dopantes com raios iônicos grandes o suficiente para supercompensar a variação negativa de raio iônico da transição $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5/6+}$, o que não é o caso para o érbio. (Shannon 1976, Geng (2008), Crocombette (2012), Ohmichi (1981))

O que se observa, no entanto, é que o mecanismo de oxidação de íons U^{4+} é o efeito dominante resultado da incorporação de íons de terra rara na rede de UO_2 . Assim sendo, no caso do érbio, espera-se uma redução no parâmetro de rede da estrutura cristalina da pastilha de $(\text{U}, \text{Er})\text{O}_2$ em função da concentração de Er utilizada na fabricação da pastilha. (Ohmichi 1981, Miyake (1986), Baena (2015))

A determinação do parâmetro de rede de uma estrutura cristalina pode ser facilmente determinada por meio de um experimento de difração de raios X (DRX) de pó com uma

amostra do material. E além do parâmetro de rede, do padrão de difração de um material pode-se extrair, ainda, informações sobre outros aspectos importantes para a performance do combustível no reator, como a homogeneidade da distribuição de dopante pela rede hospedeira, propriedade que tem influência sobre a resistência das pastilhas à quebra quando submetidas a altas temperaturas. (Fedotov 2013)

Desse modo, a difração de raios X possui papel importante na validação de uma rota de preparação para pastilhas combustível de $(U,Er)O_2$. E o objetivo deste trabalho é caracterizar, pelo método de Rietveld, as nanoestruturas de pastilhas de UO_2 dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3 , e assim avaliar a validade do método de fabricação das pastilhas, bem como o efeito da incorporação do érbio na rede hospedeira de UO_2 , e como esse efeito varia em função da concentração de Er_2O_3 utilizada.

OBJETIVO

Aplicar o método de Rietveld ao padrão de difração de raios X de pastilhas sinterizadas de $(U_{(1-x)},Er_x)O_2$, com x variando de 1,0 até 9,8 em wt%- Er_2O_3 , com os fins de validar a rota de fabricação utilizada e avaliar os efeitos da incorporação de érbio na estrutura cristalina das pastilhas combustível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para poder estudar a estrutura cristalina de pastilhas combustível de UO_2 dopadas de érbio; e para avaliar os efeitos da variação da concentração érbio utilizado na pastilha sobre a estrutura da mesma, foram feitas quatro pastilhas de UO_2 dopadas de érbio, além de uma pastilha pura de UO_2 . Todas as pastilhas foram feitas com base em mistura seca dos pós de UO_2 e Er_2O_3 . Essas misturas foram prensadas e sinterizadas em pastilhas, e em seguida moídas para serem analisadas por difração de raios X.

Síntese das pastilhas combustível de $(U,Er)O_2$

As pastilhas analisadas por difração de raios X foram feitas utilizando um pó do UO_2 fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), e o pó de Er_2O_3 foi adquirido comercialmente.

A mistura de pós para cada pastilha foi feita de modo a ter uma massa de 5,20g, sendo composta por 0,2 wt% de diestearato de alumínio (ADS), uma quantidade x em wt% do pó de Er_2O_3 e uma quantidade $1 - x$ complementar do pó de UO_2 . As quantidades utilizadas do óxido de érbio para cada pastilha foram 1,0, 2,5, 4,0 e 9,8 em wt%- Er_2O_3 , sendo as pastilhas obtidas por cada uma dessas misturas denominadas, respectivamente, 10, 25, 40 e 98. Ainda foi feita uma pastilha pura de UO_2 , denominada amostra 00. As especificações descritas estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras preparadas para fabricação das pastilhas

Amostra	Teor de érbio (wt%-Er ₂ O ₃)
00	0
10	1,0
25	2,5
40	4,0
98	9,8

As misturas foram obtidas por métodos mecânicos — i.e. não foi utilizada nenhuma técnica de co-precipitação — em um misturador Turbula, durante o período de 1h. Após isso, as misturas foram compactadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica modelo RIBEIRO-P15T, mantendo-se uma pressão entre 3,0 e 3,6t/cm². As pastilhas obtidas pela compactação foram submetidas, então, ao processo de sinterização.

O tratamento térmico a que foram submetidas as pastilhas verdes foi feito em um dilatômetro do modelo SETSYS Evolution (Setaram), sob uma atmosfera redutora de H₂. O regime térmico consistiu em um aquecimento a 5°C/min por 340min, até ser atingida a temperatura de 1700°C. Esse patamar foi mantido durante 180min, ao final do qual iniciou-se o resfriamento à taxa de 20°C/min.

Caracterização por difração de raios X

Para serem analisadas por difração de raios X, as pastilhas tiveram uma seção longitudinal cortada e o pedaço menor foi quebrado e moído em um almofariz de quartzo. Desse processo resultaram os pós a serem usados no experimento de difração de raios X.

As medições dos padrões de difração dos pós das pastilhas foram feitas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN) do IPEN. O difratômetro utilizado foi um de geometria tipo Bragg-Bretano, modelo D8 Advance da fabricante Bruker. As fendas utilizadas tinham abertura de 1,0 mm, para as fendas anti-espalhamento e divergente, e abertura de 0,4 mm, no caso da fenda receptora. Para a geração da radiação, foi utilizado um tubo de Cu-K α com monocromador. Os experimentos foram feitos à temperatura ambiente. O intervalo de medição da radiação espalhada foi de 20 até 90°, sendo o passo da medida de 0,01°, com tempo de 10 s por contagem.

A análise dos dados obtidos por DRX foi feita utilizando o programa GSAS-II, e o tratamento dos resultados dos refinamentos Rietveld obtidos foi feito por meio de rotinas escritas na linguagem de programação Python em conjunto com os pacotes NumPy (versão 1.13.3), para a obtenção de regressões lineares e não-lineares de dados experimentais ou simulações, e o pacote Matplotlib (versão 2.0.2), para visualização dos resultados e geração das imagens apresentadas neste trabalho.

RESULTADOS

Inicialmente foram feitas análises de difração nos pós de UO_2 , exibido na Figura 1, e do Er_2O_3 , Figura 2, que seriam utilizados para fabricação das pastilhas combustível, afim de verificar o grau de pureza das amostras.

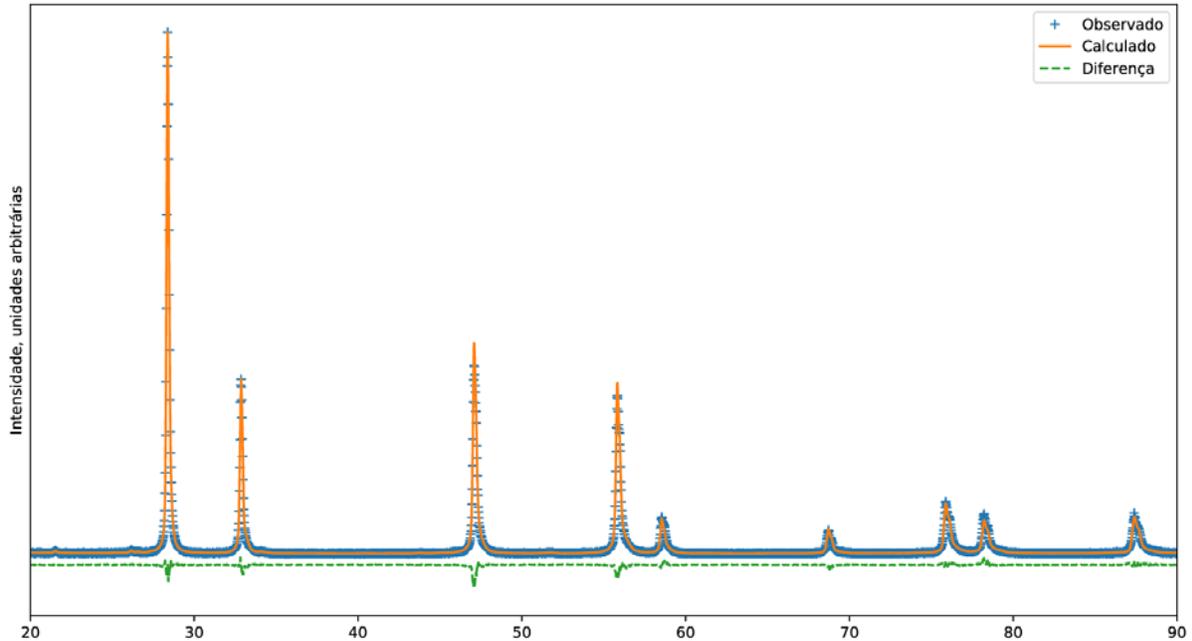


Figura 1: Padrão de difração do pó de UO_2 .

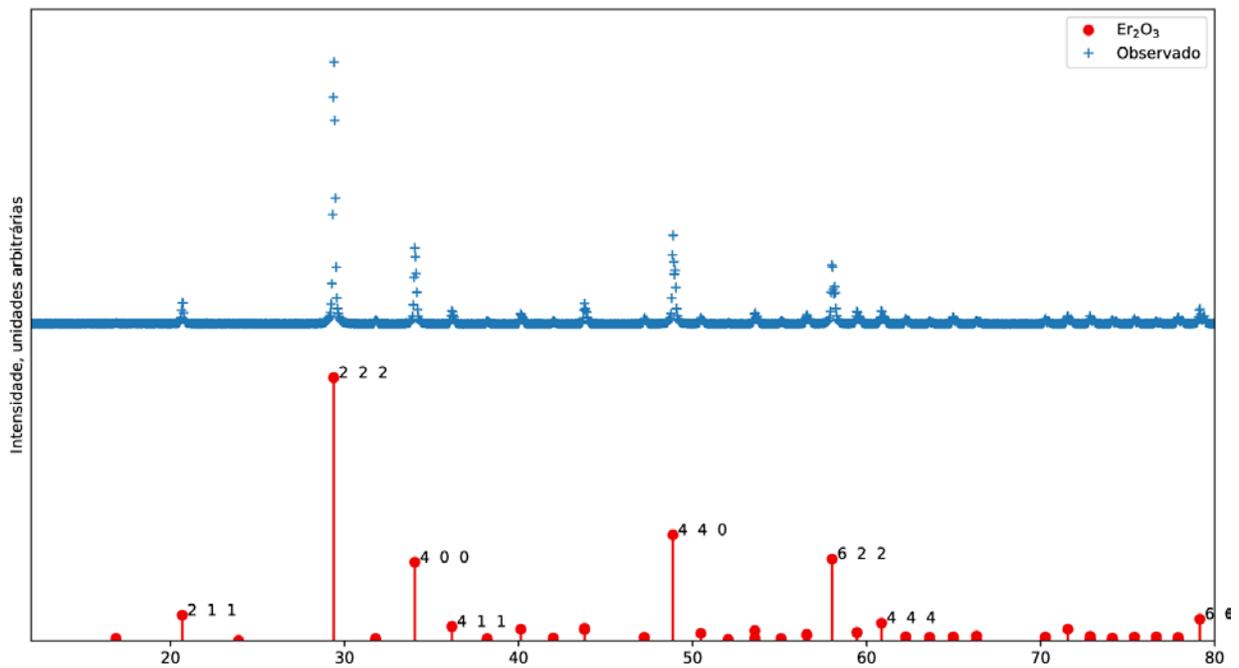


Figura 2: Padrão de difração do pó de Er_2O_3 .

Análise dos pós de UO_2 e Er_2O_3

Da análise dos padrões de difração do pó de Er_2O_3 constatou-se a existência de uma única fase, que pôde ser indexada à uma estrutura do grupo espacial Ia-3 — que corresponde à uma rede de simetria cúbica de corpo centrado.

No caso do pó de UO_2 , o padrão de difração mostrou a existência de outras além da estrutura fluorita usual do UO_2 . No entanto, todas essas outras fases foram identificadas como outras fases de óxidos de urânio — resultantes da oxidação do UO_2 em U_4O_9 , U_3O_7 e U_3O_8 — não se tratando, portanto, de nenhuma impureza que pudesse ser resquício da rota de preparação do pó de UO_2 .

Desse modo, ambos os pós foram considerados adequados para fabricação das pastilhas.

Padrões de difração das pastilhas de UO_2 e $(\text{U},\text{Er})\text{O}_2$

Os padrões de difração de pó das pastilhas sinterizadas, exibidos na Figura 3, permitem verificar, primeiramente, a dissolução do pó de Er_2O_3 na rede do UO_2 , uma vez que não é observada nenhuma reflexão correspondente à fase de Er_2O_3 — nem mesmo para as pastilhas com maiores concentrações do dopante, como as amostras 40 e 98.

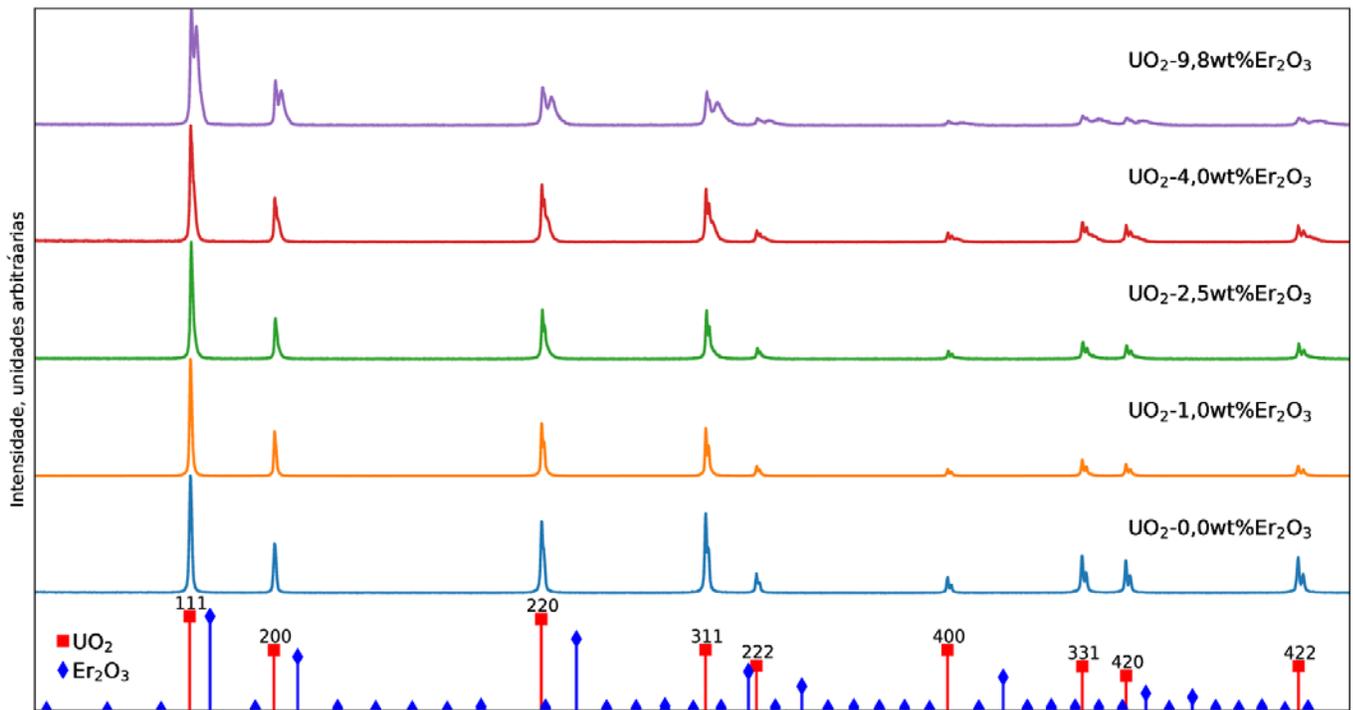


Figura 3: Padrões de difração para as pastilha de UO_2 pura e dopadas com Er_2O_3 .

Por outro lado, os padrões de difração também revelam a emergência de uma outra fase, e essa nova fase aumenta em abundância conforme aumenta a quantidade de Er_2O_3 utilizada na pastilha. O aumento da quantidade dessa nova fase é evidenciado pelas intensidades das reflexões da nova fase, que aumentam junto com a concentração de Er_2O_3 na pastilha, como é possível observar nos detalhes de algumas regiões dos difratogramas (Figura 4).

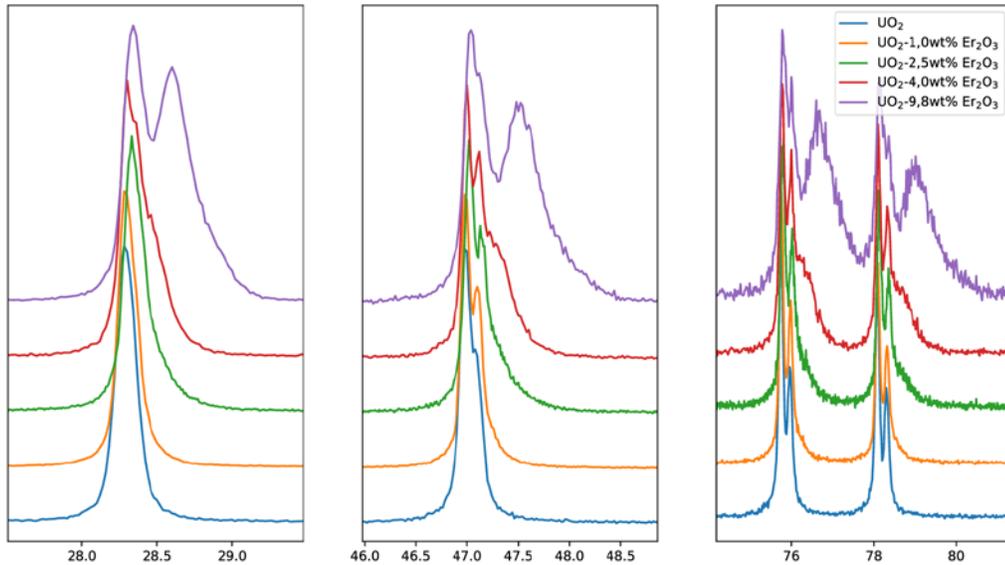


Figura 4: Detalhes dos difratogramas das pastilhas sinterizadas, evidenciando o surgimento de uma segunda fase de estrutura fluorita

Essa fase emergente, denominada daqui em diante de fase β , também pode ser indexada para uma estrutura do tipo fluorita, assim como a rede hospedeira original do UO_2 , denominada fase α .

Tendo sido identificadas duas fases de estrutura fluorita distintas nas pastilhas, todos os refinamentos Rietveld dos padrões de difração foram feitos utilizando duas fases fluorita independentes, mesmo para as pastilhas 10 e 25, onde as reflexões da fase emergente não podem ser resolvidas — i.e. a fase emergente não dá origem a picos bem definidos e com perfis distinguíveis dos picos da fase mais abundante; para as pastilhas 40 e 98, por outro lado, os máximos das reflexões referentes à fase emergente já podem ser observados.

Refinamentos Rietveld dos padrões de difração das pastilhas

Os padrões de difração teóricos obtidos dos refinamentos Rietveld das pastilhas são exibidos na Figura 2, onde também estão expostos os pontos experimentais dos padrões de difração e a diferença entre os padrões teórico e experimental para cada pastilha. Os resultados quantitativos dos refinamentos — parâmetros de rede, frações

das fases presentes e fatores residuais dos refinamentos — estão compilados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos refinamentos Rietveld nos padrões de difração das pastilhas sinterizadas.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)	Peso da fase	R _{F2} (%)	R _{wp} (%)	GOF
UO ₂	CFC	5,47125(7)	-	4,768	15,223	1,210
10	α β	5,47091(6) 5,4575(6)	0,823 0,177	4,766 6,158	11,387	1,341
25	α β	5,46985(11) 5,4444(3)	0,670 0,330	3,039 8,640	15,568	1,143
40	α β	5,46988(9) 5,44142(26)	0,528 0,472	2,049 6,105	12,752	1,198
98	α β	5,46933(15) 5,41953(24)	0,285 0,715	6,010 3,347	14,649	1,682

A estrutura utilizada para o refinamento foi a código JCPDS-246851.¹

Considerações sobre os fatores residuais dos refinamentos Rietveld

A partir dos fatores residuais dos resultados dos refinamentos, percebe-se que o modelo proposto ajustou-se bem aos dados experimentais: todos os fatores-R_{wp} dos refinamentos ficaram abaixo de 16%, e os fatores de qualidade dos ajustes (GoF), indicam que esses valores representam ajustes adequados ao conjunto de dados experimentais. (Toby 2006)

No caso dos fatores R_{F2}, que medem a adequação de cada estrutura aos dados experimentais, nota-se um bom ajuste da fase α para todas as pastilhas — para estruturas cúbicas, considera-se R_{F2} adequados aqueles abaixo de ~5%; para a fase β , no entanto, os resíduos R_{F2} estão maiores que os 5% aceitáveis para estruturas de alto grau de simetria como a fluorita. Mas isso é resultado da baixa intensidade das reflexões devidas à fase β , que também estão superpostos pelas reflexões originadas da fase α : na difração de pó, diferente da difração de monocristais, como o fator R_{F2} é ponderado pelo peso da contribuição das reflexões *hkl* da fase ao padrão de difração como um todo, de modo que fases com intensidades baixas e superpostas por reflexões mais intensas, como ocorre com as reflexões da fase β .

1 *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*; são códigos de referência no banco de dados do ICDD — International Centre for Diffraction Data.

Análise dos modelos estruturais resultantes dos refinamentos Rietveld

O refinamento do padrão de difração da pastilha de UO_2 puro resulta em um parâmetro de rede de $5,47125(7)\text{Å}$. Esse valor é compatível com o reportado na literatura para a fase de UO_2 estequiométrica sinterizada, que é de $5,47127(8)\text{Å}$. (Leinders 2015) Sendo o parâmetro de rede de UO_{2+x} definido pela estequiometria, é possível concluir, a partir do parâmetro de rede obtido para a rede cristalina da pastilha pura de UO_2 , que o potencial redutor utilizado na fabricação das pastilhas foi adequado para a produção de pastilhas combustíveis, assim como toda a rota de preparação em si.

Para as amostras 10 e 25, foram utilizadas duas estruturas do tipo fluorita no refinamento Rietveld do padrão de difração das pastilhas. Em nenhuma dessas duas pastilhas os picos da segunda fase se separam totalmente dos picos da fase primária, ao contrário do que ocorre para duas pastilhas com maiores teores de érbia — 4,0 e 9,8 wt%; nesta última, aliás, é visualmente evidente também que os picos da fase secundária têm um perfil com maior alargamento, o que significa que os domínios difratores dessa fase são pequenos comparados aos da fase primária. A Figura 5 simula como o perfil de cada uma das fases contribui para o perfil total observado, no caso do difratograma da pastilha com 2,5 wt% (Figura 5.a) e 9,8 wt% (Figura 5.b). Nela, é possível ver como a fração mássica da fase β pode ser maior que a da α , mesmo com o pico associado à fase α aparentando ter maior intensidade: o perfil devido à fase β , no padrão de difração da amostra 98, por ter base mais larga, soma-se ao perfil devido à fase α , fazendo com o que o pico à esquerda, que é o pico associado à fase α , tenha um máximo mais alto, mesmo o perfil devido à fase α *per se* possuindo um máximo menor que o máximo do perfil devido à fase β .

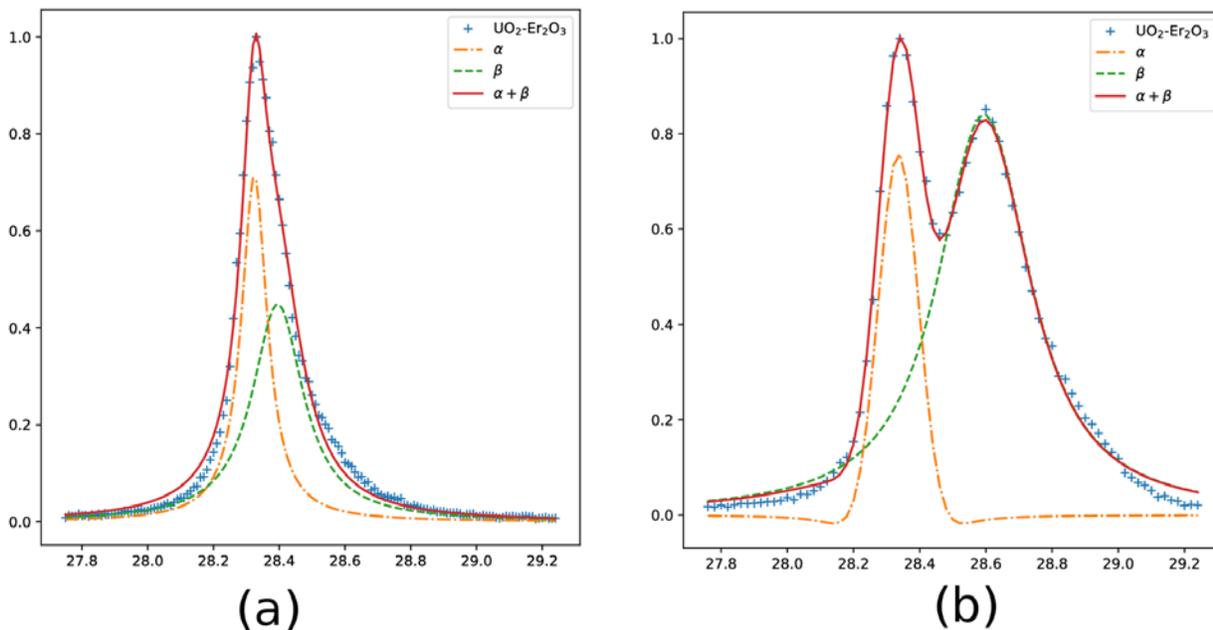


Figura 5: Simulações de perfis do tipo pseudo-Voigt para os perfis das amostras (a) 25 (pastilha com 2,5 wt% Er_2O_3) e (b) 98 (pastilha com 9,8 wt% Er_2O_3). Não foi considerada a contribuição da radiação de fundo.

Nas Figura 6.a e 5.b, que apresentam detalhes de regiões específicas dos refinamentos dos padrões de difração das pastilhas com 1,0 e 2,5 wt% de érbia, respectivamente, estão também indicadas as posições das reflexões de cada uma das fases α e β que foram obtidas dos refinamentos. Para as pastilhas com baixa concentração de Er_2O_3 , apesar do alargamento nos picos não poder ser avaliado visualmente, nos refinamentos dos seus difratogramas, percebe-se um melhor ajuste quando os tamanhos dos domínios das fases secundárias são refinados também. Na Figura 6.c, vê-se que a reflexão 111 da fase β começa a separar-se visivelmente da reflexão 111 da fase α .

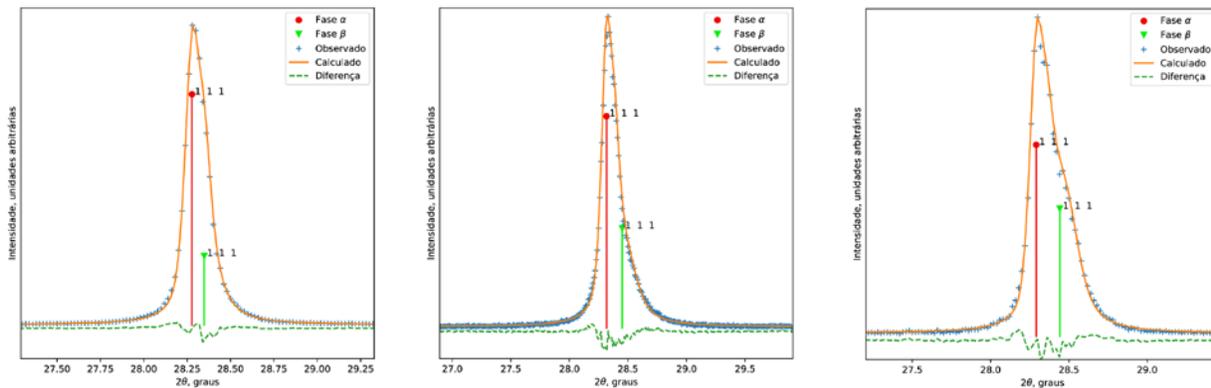


Figura 6: Detalhe do pico da reflexão 111 do refinamento do padrão de difração das 10, 25 e 40. Na Figuras estão, também, indicadas as posições dos picos das fases α e β obtidas do refinamento Rietveld. Para o caso da amostra 10, os picos da fase emergente, β , não podem ser resolvidos, i.e. não apresentam máximos separados dos picos das reflexões da fase primária α , podendo ser percebidos apenas como uma cauda à direita daqueles.

A difração do pó da pastilha 40 é a primeira em que os máximos dos picos da fase secundária β se separam dos picos da fase primária, mas só parcialmente: para ângulos mais altos, os máximos dos picos estão destacados, mas ainda possuem uma intersecção com os picos devidos à fase α .

Na pastilha com maior concentração de érbia, a de 9,8%, os picos das duas fases estão bem definidos.

Os principais resultados e resíduos dos refinamentos Rietveld das pastilhas estão compilados na Tabela 2. Os parâmetros de rede obtidos dos refinamentos para ambas as fases estão traçados na Figura 7 em função da fração x de Er_2O_3 utilizado na pastilha, em wt%- Er_2O_3 .

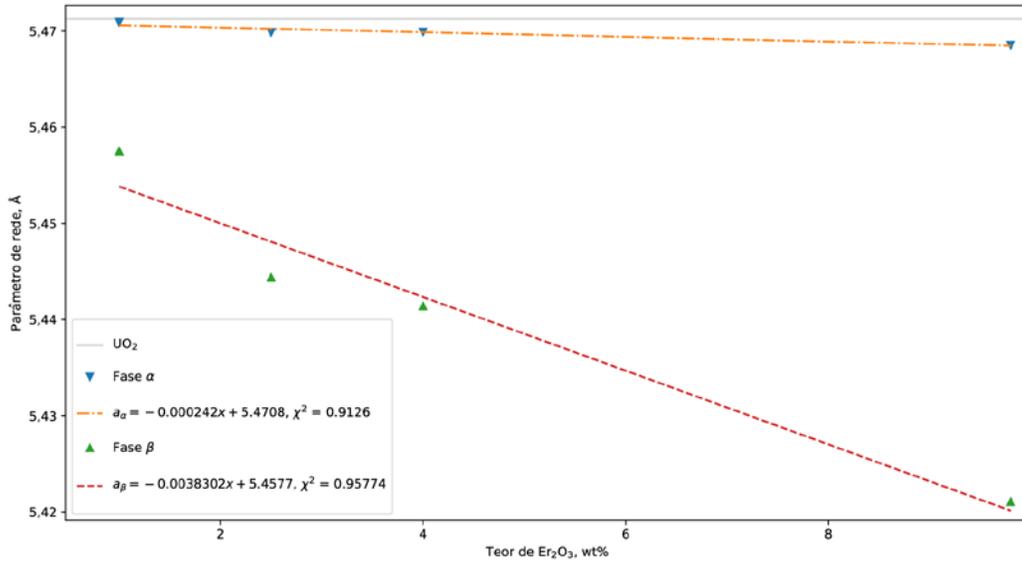


Figura 7: Variação dos parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbio.

Discussão dos resultados

Mesmo não tendo sido observadas soluções monofásicas para as pastilhas sinterizadas dopadas com érbio — ao menos para as pastilhas com concentração de érbio maior que 2,5%, para que fosse determinada a variação do parâmetro de rede da solução $(\text{U}_{1-x}, \text{Er}_x)\text{O}_2$ e então verificado se essa segue uma tendência linear como ditado pela lei de Vegard — foram traçados os gráficos para os parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbio; a Figura 5 apresenta os gráficos e as retas ajustadas por regressões lineares.

O parâmetro de rede da fase α diminui até a concentração de 2,5wt% de érbio; em 4,0wt% o parâmetro de rede aumenta e para 9,8wt% ele diminui novamente. Apesar dessa oscilação, para todas as concentrações de érbio o parâmetro de rede da fase α é menor do que o do UO_2 puro. E mesmo com a oscilação no parâmetro de rede da fase α , a variação em si é muito pequena, sendo o parâmetro de rede da pastilha com 9,8% de érbio (o menor entre as pastilhas dopadas) aproximadamente igual a 99,98% o parâmetro de rede da pastilha com 1,0% de érbio (que é o maior entre as pastilhas dopadas). Ou seja, pode-se dizer que o parâmetro de rede da fase α é sempre menor que o parâmetro de rede da fase da pastilha de UO_2 pura, mas mantém-se aproximadamente constante em função do aumento de érbio utilizado na pastilha.

Levando em conta que a contração do parâmetro de rede ocorre como consequência da incorporação de érbio na rede, a variação pequena do parâmetro de rede da fase α frente à contração observada para a fase β pode indicar que os íons de érbio estão

sendo incorporados preferencialmente nas regiões representadas pela segunda fase. (H. e L. Kim Si-Hyung e Kim 2006, Yamanaka (2009))

Então, apesar de não ter havido a formação de uma solução sólida estruturalmente homogênea, como evidenciado pela emergência de uma segunda fase do tipo fluorita, também não foi observado nenhum pico referente à fase Er_2O_3 , além de ser possível perceber um desvio à direita nas posições dos picos — efeito esperado quando ocorre incorporação do íon soluto Er na rede de UO_2 .

Assim, a partir dos resultados obtidos pela análise dos padrões de difração das pastilhas, é possível afirmar que houve dissolução do pó de Er_2O_3 no de UO_2 . Para avaliar se frações de érbia em quantidades não detectáveis por DRX não foram incorporadas ao UO_2 , análises complementares seriam necessárias, como, por exemplo, espectrometria Raman, que poderia indicar a presença de modos de vibração característicos das estrutura de Er_2O_3 .

Uma hipótese que explica a separação de fases observada nos padrões de difração é de que a mesma ocorre como consequência de dois mecanismos: o de formação de vacâncias de oxigênio e o de transição de valência de íons de urânio — ambos decorrentes da incorporação de íons de érbio (de valência 3^+) em sítios de urânio (de valência 4^+); e ambos os defeitos introduzidos têm como objetivo a manutenção da eletroneutralidade da rede hospedeira. (Razdan 2014, Herrero (1990))

A segregação de domínios da rede hospedeira seria resultado da deformação causada pela transição de valência $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+/6+}$.

Devido ao tamanho reduzido do raio iônico de U^{5+} em relação a U^{4+} (Tabela 3), ocorre uma deformação na vizinhança do sítio de U^{5+} que causa uma contração na rede como forma de diminuir a energia introduzida pelo defeito. Quanto maior a quantidade de U^{5+} , i.e. quanto mais íons de Er^{3+} forem incorporados à rede, maior a redução no seu parâmetro. No entanto, pode ser mais vantajoso energeticamente segregar íons U^{5+} em microdomínios do que contrair a rede, especialmente se os íons já estiverem distribuídos de forma não homogêneas.

Tabela 3: Raios iônicos de espécies envolvidas no processo de incorporação do átomo de Er na rede do UO_2

Espécie iônica	Raio (Å)
VIII U^{4+}	1.001
VII U^{5+}	0.960
VII U^{6+}	0.880
VIII Er^{3+}	1.004

Isso decorre do princípio da exclusão de sítios, que afirma que quando um defeito ocupa um determinado sítio numa rede, um número específico de sítios antes

disponíveis para o mesmo tipo de defeito passam a ser indisponíveis. (Sørensen 2012, Catlow (1997)) Assim, conforme o número de defeitos se aproxima de um limite de saturação, novos defeitos não são mais suportados pela rede, que se divide passa a alocar os novos defeitos nas regiões segregadas da rede, formando uma estrutura diferente da rede hospedeira, i.e. uma nova fase.

No caso estudado neste trabalho, os defeitos, íons de U^{5+} , com raio iônico menor que U^{4+} , implicam numa rede de mesma estrutura que a matriz (fluorita), mas com parâmetro de rede menor. Além disso, é sabido que a segregação de dopantes catiônicos pode ocorrer na fronteira de grãos, tendo esse efeito já sido observado em sistemas análogo ao UO_2 - Er_2O_3 , como o CeO_2 - Gd_2O_3 . (Liu 2017)

Essa hipótese é compatível com os resultados deste trabalho obtidos dos refinamentos dos padrões de difração. O aumento da fração da fase β e a contração do seu parâmetro de rede em função do teor de érbia indicam que esta fase tem características compatíveis com as de microdomínios segregados da rede cristalina da fase α . Além disso, a largura a meia altura do perfil das reflexões da fase β indica que seu tamanho médio de cristalitos é pequeno em relação ao de α .

A formação de vacâncias de oxigênio, por sua vez, tem como consequência a expansão na rede do UO_{2-x} . Assim, a oscilação do parâmetro de rede da fase α , seria indicação de uma competição entre a formação de vacâncias de oxigênio e transição de valência de íons de urânio: a partir de uma certa concentração de érbia, quando ocorre a saturação de U^{5+} na rede α , o efeito da expansão da rede cristalina de α , causada pela formação de vacâncias de oxigênio, passa a dominar sobre a contração, já que novos defeitos U^{5+} estão sendo segregados nos domínios da rede β .

CONCLUSÕES

As fases cristalinas formadas no sistema UO_2 - Er_2O_3 foram estudadas em pastilhas de UO_2 sinterizadas, contendo teor de érbia entre 0,0 e 9,8 wt%.

Apesar da análise por difração de raios X mostrar a dissolução do pó de Er_2O_3 no pó de UO_2 , ela também evidenciou a emergência de uma segunda fase com reflexões de Bragg características da fase fluorita, e cuja fração mássica é proporcional à concentração de érbia na pastilha, i.e. a abundância dessa fase emergente aumenta conforme o teor de érbia aumenta entre 1,0 e 9,8 wt%; por sua vez, o parâmetro de rede dessa segunda fase diminui linearmente com o aumento de érbia. Fenômenos similares observados para sistemas do tipo UO_2 - R_2O_3 , sendo R um elemento de terra rara, ou mesmo para sistemas análogos, como CeO_2 - Gd_2O_3 , podem ser explicados pelo efeito de segregação de defeitos na rede cristalina: quando íons de Er^{3+} são incorporados à rede de UO_2 , como forma de manter a eletroneutralidade da rede do UO_2 , pode ocorrer a formação de vacâncias de oxigênio ou a oxidação de íons de urânio – de U^{4+} para U^{5+} ; se o número de defeitos na rede se aproxima de um limite de saturação, podem ser formados domínios segregados da rede, com uma quantidade maior desse defeito.

Os resultados obtidos da análise dos padrões de difração são compatíveis com essa hipótese. A variação no parâmetro de rede de $(U,Er)O_2$ está associada à incorporação do íon de Er na rede, e conforme aumenta a razão U/Er entre as abundâncias dos cátions na rede, deve haver uma contração no parâmetro de rede (lei de Vegard). De fato, o parâmetro de rede da fase que se supõe ser constituída de uma concentração maior de érbio (a fase β) é menor que o da fase primária. Além disso, a contração no parâmetro de rede da fase emergente continua aumentando conforme aumenta a concentração de érbio na pastilha, sinalizando que é essa fase β onde estão sendo incorporados os íons de érbio. A própria abundância da fase β também é função linear do teor de érbio da pastilha, como indicado pelo aumento das intensidades das reflexões da fase β nos padrões de difração. Finalmente, um outro resultado dos padrões de difração que corroboram a hipótese dos microdomínios vem da análise dos perfis das reflexões; especificamente, da sua largura: a forma mais alargada dos perfis de difração da fase β indicam que esta é formada por domínios de difração menores em relação aos da fase α .

Sendo a emergência da fase β , rica em érbio em relação à fase principal α , decorrente da difusão incompleta dos íons do material dopante na matriz, o ajuste de variáveis do processo de sinterização que aumentem a difusividade do érbio, como o grau de homogeneidade da mistura ou a temperatura de sinterização, podem contribuir para obtenção de uma solução monofásica, e validando o processo de fabricação com mistura mecânica dos pós para fabricação de pastilhas de $UO_2-Er_2O_3$, uma vez que foi observada uma incorporação completa do érbio na rede cristalina do UO_2 , ainda que de maneira não homogênea.

ESTUDOS FUTUROS

Apesar de diversas evidências obtidas pela análise dos padrões de difração apontarem para a incorporação total do érbio soluto, recomenda-se, para futuros estudos, análises por espectroscopia Raman que seria capaz de detectar modos vibracionais característicos das ligações de moléculas de Er_2O_3 , indicando possíveis frações não incorporadas dessa fase.

Além disso, análises por microscopia eletrônica que poderão determinar se existem microdomínios com composições diferentes do resto da rede, e espectroscopia de raios X, que podem correlacionar proporções de estados de oxidação na sub-rede de urânio com o teor de érbio utilizado.

A fabricação de pastilhas de $UO_2-R_2O_3$ pela a mesma rota de produção, mas com outros tipo de terras-raras poderia dar respostas quanto à influência do raio iônico do soluto sobre a formação desses microdomínios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Asou, Jacques, Marielle e Porta. 1997. "Prospects for Poisoning Reactor Cores of the Future." *Nuclear Engineering E Design* 168 (1). Elsevier: 261–70.

Baena, Thomas e Govers, Angela e Cardinaels. 2015. "Lattice Contraction E Lattice Deformation of UO₂ E ThO₂ Doped With Gd₂O₃." *Journal of Nuclear Materials* 467. Elsevier: 135–43.

Budnitz, Robert J. 2016. "Nuclear Power: Status Report E Future Prospects." *Energy Policy*. Elsevier.

Catlow, Charles Richard Arthur. 1997. *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*. Academic Press.

Crocombette, Jean-Paul. 2012. "Influence of Charge States on Energies of Point Defects E Clusters in Uranium Dioxide." *Physical Review B* 85 (14). APS: 144101.

Davis, Lucas W. 2011. "Prospects for Nuclear Power." National Bureau of Economic Research.

Fedotov, EN e Lysikov, AV e Mikheev. 2013. "Theoretical E Experimental Density of (U,Gd)O₂ E (U,Er)O₂." *Atomic Energy* 113 (6). Springer: 429–34.

Geng, Ying e Kaneta, Hua Y e Chen. 2008. "Ab Initio Investigation on Oxygen Defect Clusters in UO_{2+x}." *Applied Physics Letters* 93 (20). AIP: 201903.

Herrero, P e Rojas, P e Garcia-Chain. 1990. "Microstructural Characterization of the Fluorite Phase in the U-La-O System. I. Rhombohedral Microdomain Formation in (U_{1-y}La_y)O_{2±x}, 0.56 ≤ y ≤ 0.67." *Journal of Solid State Chemistry* 87 (2). Elsevier: 331–43.

IAEA. 2010. "International Status E Srospects of Suclear Sower." International Atomic Energy Agency; IAEA.

Kim, Han-Soo e Lee, Si-Hyung e Kim. 2006. "Thermal Expansion of Near Stoichiometric (U, Er) Oolid Solutions." *Materials Letters* 60 (12). Elsevier: 1480–3.

Kim, Minki e Kim, Younghwan e Kim. 2013. "Effect of the Fukushima Nuclear Disaster on Global Public Acceptance of Nuclear Energy." *Energy Policy* 61. Elsevier: 822–28.

Leinders, Thomas e Binnemans, Gregory e Cardinaels. 2015. "Accurate Lattice Parameter Measurements of Stoichiometric Uranium Dioxide." *Journal of Nuclear Materials* 459. Elsevier: 135–42.

Liu, Jandee e Lee, Nazhen e Kim. 2017. "Influence of Gd Doping on the Structure E Electrochemical Behavior of UO₂." *Electrochimica Acta* 247. Elsevier: 496–504.

Miyake, M e Imoto, C e Kanamaru. 1986. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of U_{1-x}Gd_xO₂ Solid Solution." *Journal of Nuclear Materials* 138 (1). Elsevier: 36–39.

Ohmichi, Susumu e Maeda, Toshihiko e Fukushima. 1981. "On the Relation Between Lattice Parameter E O/M Ratio for Uranium Dioxide-Trivalent Rare Earth Oxide Solid Solution." *Journal of Nuclear Materials* 102 (1-2). Elsevier: 40–46.

Petrov, VV, IV e Basov. 2009. "Behavior of Uranium-Erbium Oxide Fuel Pellets During Cyclic Heat Treatment." *Atomic Energy* 107 (4). Springer: 272–76.

Razdan, David W, Mayuri e Shoesmith. 2014. "Influence of Trivalent-Dopants on the Structural E Electrochemical Properties of Uranium Dioxide (UO₂)." *Journal of The Electrochemical Society* 161 (3). The Electrochemical Society: H105–H113.

Schweda, E. 1992. "Rare Earth Oxides." In *Key Engineering Materials*, 68:187–216. Trans Tech Publ.

Shannon, Robert D. 1976. "Revised Effective Ionic Radii E Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides E Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical E General Crystallography* 32 (5). International Union of Crystallography: 751–67.

Sims, Hans-Holger e Gregory, Ralph EH e Rogner. 2003. "Carbon Emission E Mitigation Cost Comparisons Between Fossil Fuel, Nuclear E Renewable Energy Resources for Electricity Generation." *Energy Policy* 31 (13). Elsevier: 1315–26.

Sørensen, O Toft. 2012. *Nonstoichiometric Oxides*. Elsevier.

Toby, Brian H. 2006. "R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough?" *Powder Diffraction* 21 (1). Cambridge University Press: 67–70.

Tyler, Germund. 2004. "Rare Earth Elements in Soil E Plant Systems — a Review." *Plant E Soil* 267 (1-2). Springer: 191–206.

Wilson, Peter D. 1996. "The Nuclear Fuel Cycle From Ore To Wastes."

Yamanaka, Ken e Katayama, Shinsuke e Kurosaki. 2009. "Thermal E Mechanical Properties of (U, Er)O₂." *Journal of Nuclear Materials* 389 (1). Elsevier: 115–18.

Structural Characterization by Rietveld Method of $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ Fuel Pellets for Use in Pressurized Water Reactors

ABSTRACT

Increase of overall nuclear fuel cycle is a constant struggle in nuclear science. A higher burnup efficiency may be achieved by increasing the fuel enrichment. However, that leads to a higher initial reactivity that must be accounted. A possible approach to this problem is the use of neutron absorber materials into the UO_2 fuel pellets themselves. One of the element that may be used is erbium (Er), from the rare-earths group. In order to characterize the nanostructure of UO_2 pellets in solid solution with erbium, four dry mixtures of UO_2 and Er_2O_3 were pressed and sintered, with erbia concentration ranging from 1,0 to 9,8 wt%, and the resulting pellets were analyzed by X-ray diffraction. By using Rietveld analysis, it was possible characterize the effects of incorporation of erbium into the UO_2 lattice. It was seen that, while Er_2O_3 completely dissolved in UO_2 host lattice, it does not does so homogeneously, forming rare-earth-rich microdomains.

Keywords: $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$; burnable absorber; X-ray diffraction; Rietveld method.