

# ATRITO INTERNO EM DIÓXIDO DE URÂNIO\*



P.I. Paulin Filho  
C.T. de Freitas  
Instituto de Energia Atômica,  
São Paulo, SP.

## Introdução

A utilização de dióxido de urânio como combustível nuclear nos reatores de potência comerciais levou a intensas pesquisas a respeito de suas propriedades químicas, físicas e nucleares. Dentro do estudo geral desenvolvido sobre as propriedades mecânicas, poucos trabalhos têm sido realizados sobre as propriedades anelásticas do dióxido de urânio, levando em consideração vários parâmetros que podem afetar estas propriedades, como o efeito da microestrutura e variação de estequiometria.

A verificação do comportamento anelástico do dióxido de urânio através das medidas de atrito interno foi realizada a baixas frequências de oscilação, com amostras estequiométricas e não estequiométricas, na faixa de temperatura de -160 a 400°C. As variações observadas são analisadas em função da relação O/U e da microestrutura, através do tamanho de grão e porosidade.

## TEORIA

O comportamento anelástico, caracterizado por um atraso da deformação em relação a uma tensão aplicada, é bem descrito pelo modelo proposto por Nowick e Berry(1) chamado de "sólido anelástico padrão", caracterizado por uma relação entre a tensão e a deformação dada por:

$$\tau\sigma + \tau_\epsilon \dot{\sigma} = M(\epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon})$$

onde  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $\epsilon$  é a deformação,  $\tau_\epsilon$  e  $\tau_\sigma$  o tempo de relaxação a deformação constante e a tensão constante, respectivamente, e  $M$  o módulo relaxado.

Os efeitos anelásticos podem ser estudados a tensão ou deformação estática e a tensão ou deformação cíclica, que é o atrito interno(2). Quando um sólido é submetido a uma tensão cíclica, a tensão pode ser escrita na forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

com  $\omega = 2\pi f$ , onde  $\omega$  é a frequência angular e  $f$  a frequência de solitação.

A deformação, correspondente a aplicação desta tensão, será também cíclica mas defasada de um ângulo  $\phi$ :

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t - \phi}$$

sendo o valor deste ângulo uma medida do atrito interno. Um sólido colocado em oscilação livre dissipa uma certa energia por ciclo, dada por:

$$\Delta W = \oint \sigma d\epsilon = \int_0^{2\pi} \sigma_0 \frac{d\epsilon}{dt} dt = \sigma_0 \omega_0 \pi \sin \phi.$$

O atrito interno  $Q^{-1}$ , é definido pela relação entre a energia dissipada por ciclo  $\Delta W$ , e a energia elástica máxima  $W$ , atingida durante o ciclo. Portanto:

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\sigma_0 \epsilon_0 \pi \sin \phi}{\epsilon_0 \sigma_0} = 2\pi \sin \phi$$

Como em geral, o ângulo de defasagem é muito pequeno ( $\approx 10^{-5}$  rd) tem-se:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \phi$$

sendo a quantidade  $\frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}$ , uma medida de defasagem e portanto do atrito interno. Assim:

$$Q^{-1} = \phi = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}$$

Pode-se mostrar também, que um sólido colocado em oscilação livre, tem estas oscilações amortecidas quando intervém o atrito interno e a amplitude de oscilação decai com o tempo, segundo uma lei logarítmica do tipo:

$$A(t) = A_0 1^{(-f_0 t \delta)}$$

onde  $A_0$  é a amplitude inicial,  $f_0$  a frequência de oscilação e  $\delta$  o decremento logarítmico dado por:

$$\delta = \pi \operatorname{tg} \phi = \pi \phi$$

Dimensionalmente a quantidade  $\delta$  representa o logarítmico natural de  $n$  amplitudes sucessivas, ou seja:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n}$$

Portanto, tem-se que:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_0}{A_n}$$

Os efeitos anelásticos podem ser de diversas origens, como devido aos defeitos estruturais nos sólidos, tais como defeitos pontiformes e contornos de grão, que resultam em processos de relaxação. Estes processos de relaxação possuem uma

(\*) Trabalho apresentado no XXIII Congresso Brasileiro de Cerâmica, realizado em Salvador - Bahia, março/79.



energia de ativação característica e expressa por uma relação de Arrhenius do tipo:

$$\omega_T = \omega_{T_0} e^{(E/KT)}$$

onde E é a energia de ativação e K a constante de Boltzmann. No valor máximo do pico de atrito interno, tem-se  $\omega_T = 1$  e portanto  $\ln \omega_T = 0$ , sendo a energia de ativação calculada através o coeficiente angular de uma curva  $\ln \omega$  versus  $1/T$ . A energia de ativação pode ser calculada também através da largura do pico, tomada à meia altura e dada por:

$$\Delta \left( \frac{1}{T} \right) = 2.634 \frac{K}{E}$$

A sensibilidade do amortecimento à presença de defeitos introduzidos intersticialmente nos sólidos, foi observada primeiramente por Snoeck(3). A presença de defeitos em dióxido de urânio não estequiométrico introduzidos por oxidação, em posições intersticiais pode dar origem a fenômenos de relaxação anelástica. A estrutura de defeitos presentes no  $UO_2$  não estequiométrico é bastante complexa sendo que o conceito mais aceito é o da formação de uma sub-microheterogeneidade, dentro de uma única fase(4). Este conceito foi introduzido por Ariya(5), (6) que indicou ser possível a existência dentro de uma fase homogênea, de microdomínios isolados cuja simetria local aproxima-se de outra estrutura cristalina, sendo muito pequenos para agirem como núcleos de crescimento de uma segunda fase.

O fenômeno de relaxação anelástica de contorno de grão tem sido observado em vários materiais cerâmicos(7). A tensão de cisalhamento no contorno é gradualmente reduzida através de escorregamento viscoso pelo contorno de grão, enquanto os extremos dos contornos de grão sustenta mais e mais a força de cisalhamento total. Em dióxido de urânio foi observado um pico de atrito interno(8) a altas temperaturas e associado a relaxação de contorno de grão.

## PARTE EXPERIMENTAL

As medidas de atrito interno foram realizadas utilizando-se um pêndulo de torção invertido, na faixa de temperatura de  $-160$  a  $400^\circ\text{C}$ . A frequência de solitação utilizada foi da ordem de 1 Hz e a amplitude de deformação de aproximadamente  $10^{-4}$ .

A preparação da amostra foi realizada utilizando-se diuranato de amônio, que foi calcinado ao ar à  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas, obtendo-se um pó de  $U_3O_8$ . A seguir este pó foi reduzido para  $UO_2$  em atmosfera de hidrogênio na temperatura de  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas. O pó assim obtido foi compactado na forma de barras e sinterizado.

A sinterização foi realizada em atmosfera de argônio e hidrogênio, de forma a se obter uma variação de estequiometria pois a quantidade de oxigênio presente no gás argônio é aproximadamente a pressão parcial de oxigênio, que leva a um

desvio na estequiometria de forma a se ter uma relação O/U maior que 2,00(9). A obtenção de amostras estequiométricas foi realizada pela sinterização em hidrogênio seco, utilizando-se um "trapp" de nitrogênio líquido.

A sinterização das amostras estequiométricas e não estequiométricas foi feita a  $1600^\circ\text{C}$ , obtendo-se uma densidade aparente de 91,1% e 92,5% da densidade teórica, respectivamente. A microestrutura obtida pode ser observada nas Figuras 1 e 3.

A variação de tamanho de grão das amostras foi desenvolvida por meio de tratamentos térmicos em atmosfera de hidrogênio. Os tratamentos térmicos foram realizados a  $1800^\circ\text{C}$  por 2 horas, obtendo-se uma densidade aparente de 94,5% e um tamanho de grão de  $19 \mu\text{m}$ . Esta mesma amostra foi submetida a outro tratamento térmico a  $1850^\circ\text{C}$  por 4 horas, resultando numa densidade aparente de 95,0% e tamanho de grão de  $25 \mu\text{m}$ . A microestrutura destas amostras pode ser observada nas Figuras 2 e 4.

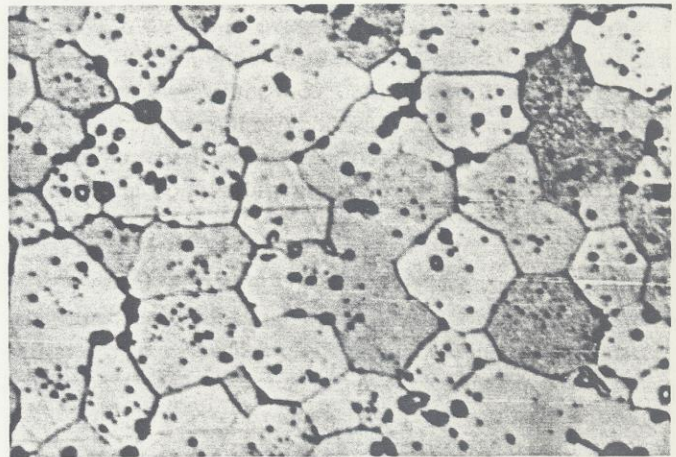


Figura 1 — Micrografia do dióxido de urânio estequiométrico com tamanho médio de grãos de  $13 \mu\text{m}$ . Ataque:  $H_2O_2 + 10\% H_2SO_4$ . Aumento: 1000 X.

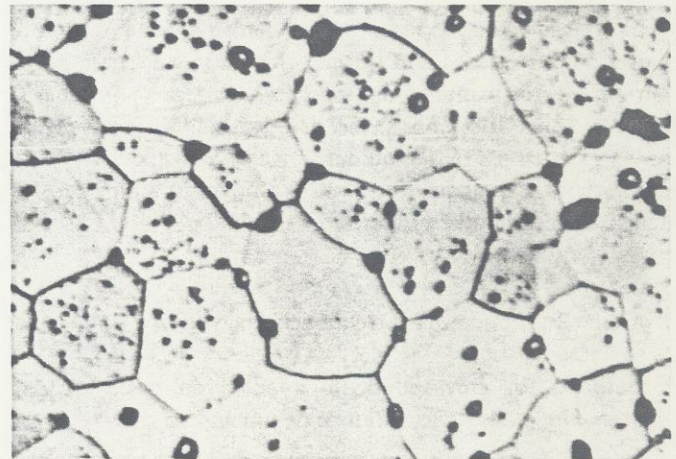


Figura 2 — Micrografia do dióxido de urânio estequiométrico com tamanho médio de grão de  $19 \mu\text{m}$ . Ataque:  $H_2O_2 + 10\% H_2SO_4$ . Aumento: 1000 X.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da variação do atrito interno com a temperatura é mostrado na Figura 5 onde se observa um largo e acentuado



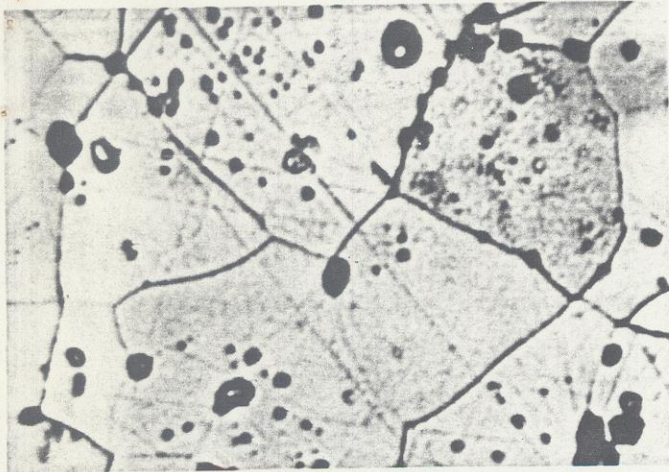


Figura 3 — Micrografia do dióxido de urânio estequiométrico com tamanho médio de grãos de 25  $\mu\text{m}$ . Ataque:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ . Aumento: 1000 X.

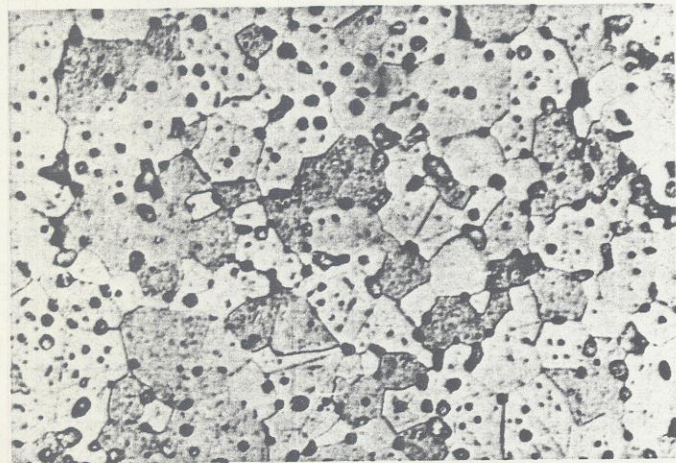


Figura 4 — Micrografia do dióxido de urânio não estequiométrico. Ataque:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ . Aumento: 1000 X.

pico entre  $-100$  e  $0^\circ\text{C}$ , o que não é observado nas amostras estequiométricas.

A presença deste pico pode ser associada à relaxação, induzida por tensão, de defeitos produzidos pela oxidação.

Devido à forma irregular do pico, vários processos de relaxação podem estar ocorrendo nesta faixa de temperatura.

Resultados experimentais a frequências médias (10), (11) e altas (12), (13) de vibração mostram também um pico de atrito interno devido a relaxação de defeitos. O cálculo da energia de ativação do processo através da equação de Arrhenius mostra um valor de aproximadamente 0,47 eV. realizado a frequências médias de vibração, o que foi confirmado frequências altas por Domoto. Os resultados obtidos por este trabalho a frequências baixas de solitação, mostram que a energia de ativação calculada através da largura do pico um valor aproximada de 0,14 eV, o que é 3,4 vezes menor que o observado por Socino e Domoto. Portanto, o pico observado está relacionado a diversos processos de relaxação.

Se admitirmos a existência de um pico a  $-80^\circ\text{C}$ , este valor concorda com a energia de ativação calculada pela expressão de Arrhenius mostrado na Figura 6.

O efeito da porosidade pode atuar no valor de atrito interno

se esta se localizar nos contornos, reduzindo o efeito de relaxação pela diminuição do comprimento do contorno. Isto pode ser observado na microestrutura das amostras com tamanho de grão de 13  $\mu\text{m}$ , onde os poros estão localizados dentro dos grãos, não afetando na relaxação do contorno. Nas amostras de 19  $\mu\text{m}$  observa-se a presença de poros grandes localizados no contorno e no interior dos grãos. A amostra de 25  $\mu\text{m}$ , embora possuindo uma porosidade menor, contém poros grandes localizados no contorno, o que contribui a valores menores de atrito interno.

O pico de atrito interno observado em torno de  $310^\circ\text{C}$  em todas as amostras está relacionado a processos de relaxação inerentes ao equipamento utilizado, não sendo devido a processos que possam ocorrer em dióxido de urânio.

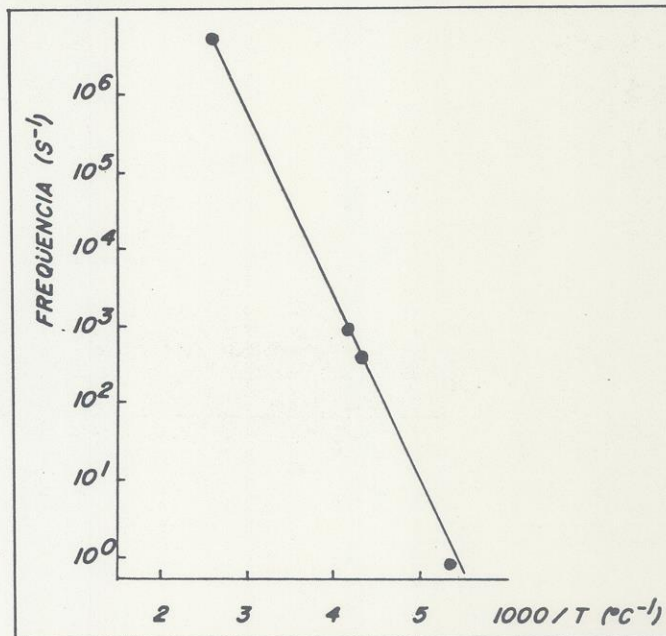


Figura 6 — Variação da frequência de oscilação com o inverso da temperatura.

## CONCLUSÕES

O efeito da variação de estequiometria é bastante acentuado no atrito interno entre  $-100$  e  $0^\circ\text{C}$  e o pico observado a  $-80^\circ\text{C}$  é devido a processos de relaxação de defeitos induzidos por tensão.

Cálculos de energia de ativação confirmam que o pico observado é devido a vários processos de relaxação e não somente a um único processo.

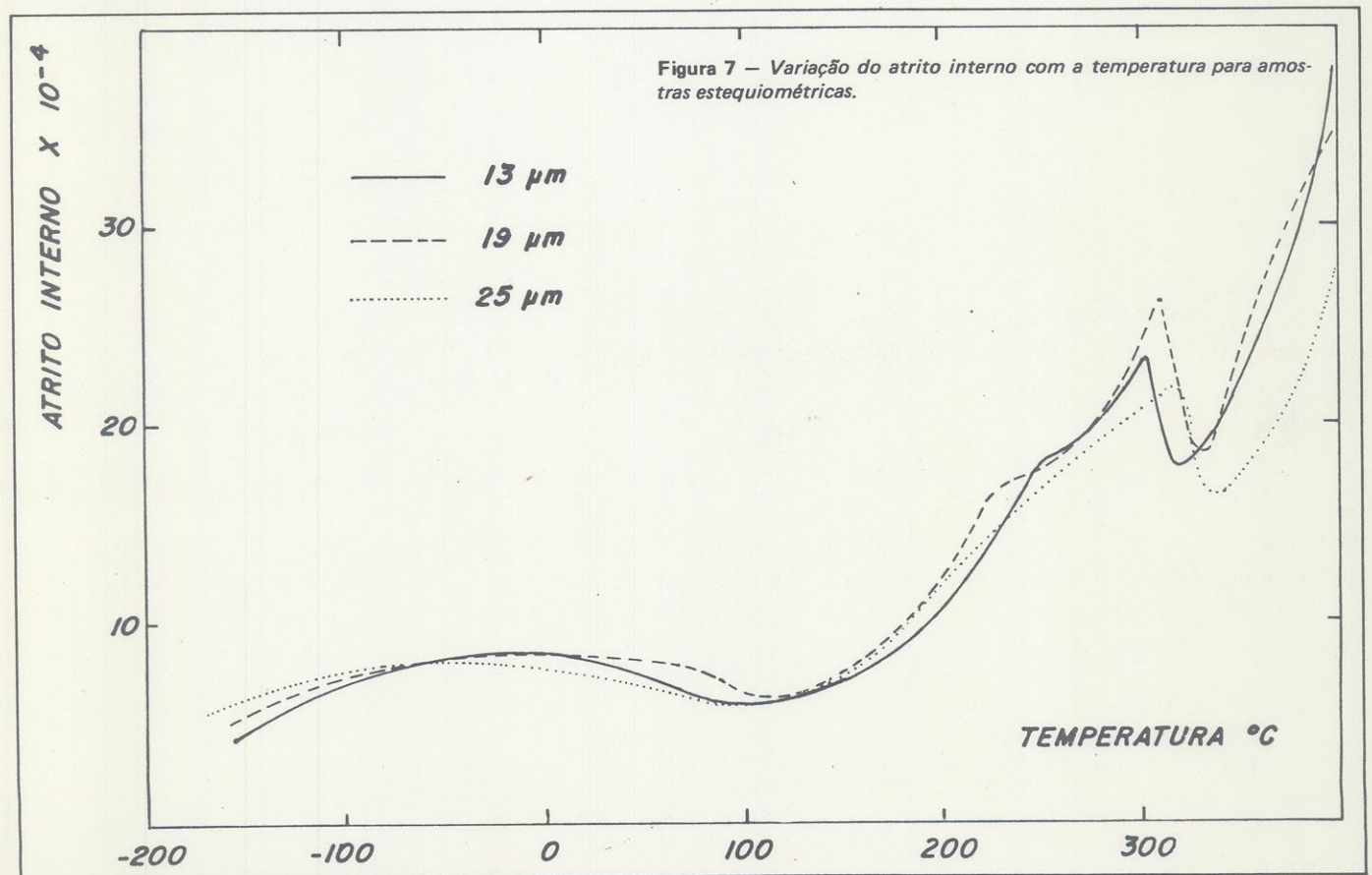
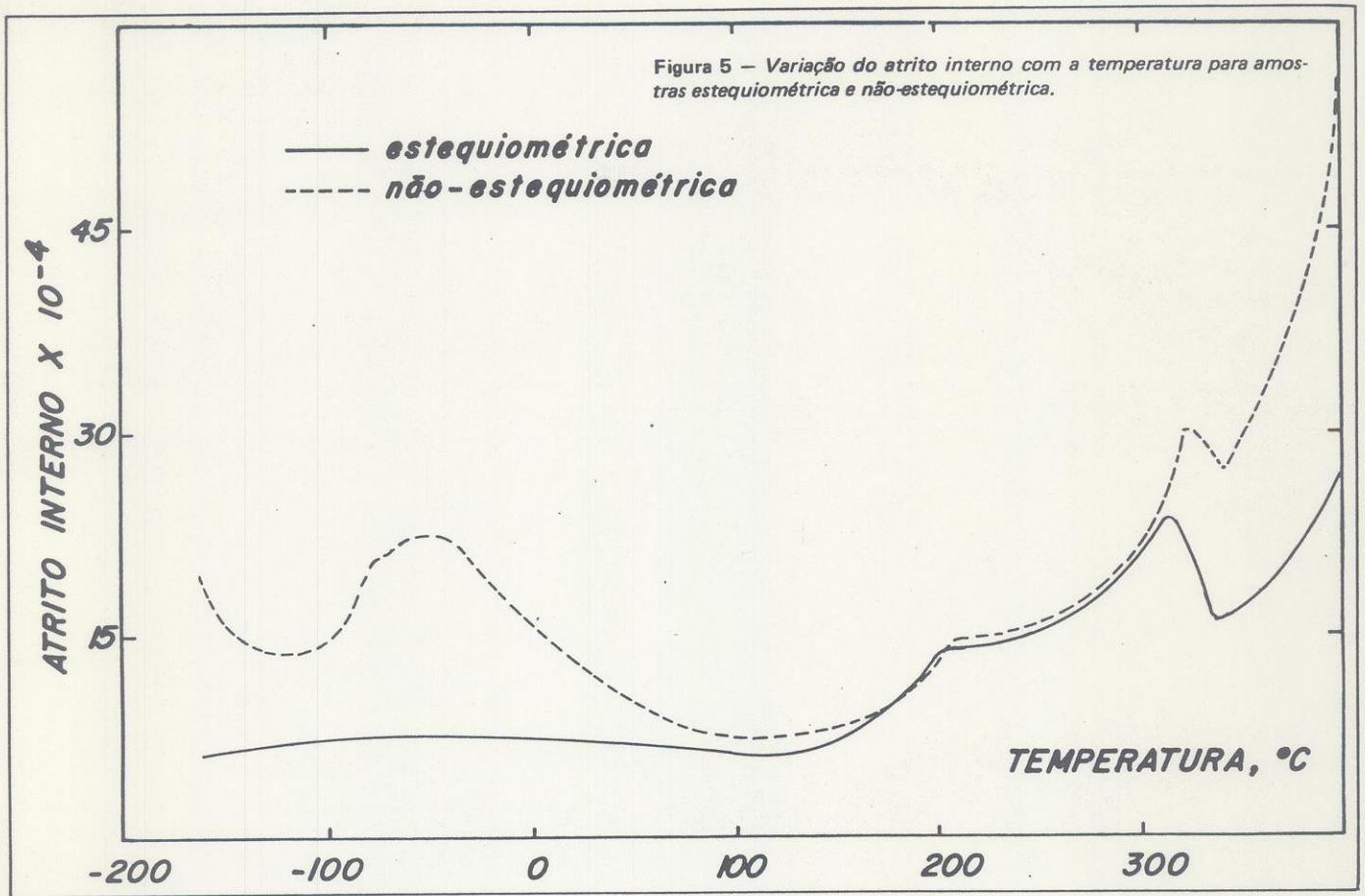
O efeito da microestrutura ocorre somente a temperaturas superiores a  $330^\circ\text{C}$  com uma diminuição do atrito interno com o aumento do tamanho de grão.

O efeito da porosidade está associado a sua localização junto ao contorno de grão, o que favorece uma diminuição do atrito interno.

O efeito da microestrutura nas medidas de atrito interno pode ser observado na Figura 7, pela variação do tamanho de grão em amostras estequiométricas.

O efeito da variação do tamanho de grão atua somente a altas temperaturas, no intervalo de  $330^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  (a máxima







temperatura de trabalho).

Esta variação do atrito interno é menor para valores menores de tamanho de grão como é mostrado na Figura 8, na temperatura de 400°C.

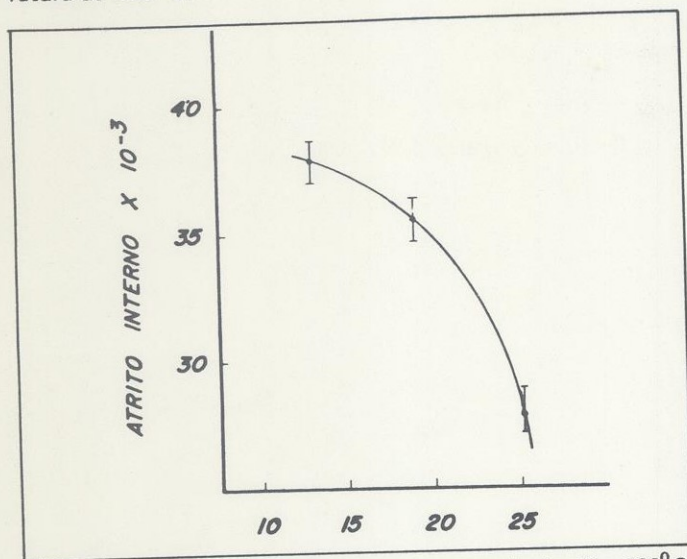


Figura 8 — Variação do atrito interno com o tamanho de grão a 400°C.

## Referências

1. Nowick, A. S. & Berry, B. S. — Anelastic relaxation in crystalline solids, New York, Academic, 1972.
2. Adda, Y. & Philibert, J. — La diffusion dans les solides, Paris, Universitaires, 1966.
3. Snoeck, J. L. — Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron, Physics, 8, 711-33 (1941).
4. Greenwood, N. N. — Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry, London, Butterwoeths, 1968.
5. Ariya, S. M. & Popou, Y. G. — Lattice structure of titanium and vanadium monoxide, J. gen. chem., 2054-57, 1962.
6. Ariya, S. M. & Morozova, M. P. H. — The properties of salt-form compounds of variable composition and views on their chemical structure, J. gen. Chem., 28, 2647-52, 1957.
7. Asturby, N. F. & Davis, W. R. — Internal friction in ceramics, Proc. Brit. Cer. Soc. 7, 1-19, 1965.
8. Padel, A. & De Novion, CH. — Constantes elastiques des carbures, nitrures et oxydes d'uranium et de plutonium, J. Nucl. Mat. 33, 40-51, 1969.
9. Olander, D. R. — Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements, (TID-26711-P1).
10. Nagels, P. et alii — Migration and re-orientation of oxygen interstitials, and migration and self-diffusion of uranium in UO<sub>2</sub>. International Atomic Energy Agency, Thermodynamics with emphasis on nuclear materials and atomic transport in solids: proceedings of a symposium, Viena, 22-27 July 1965, 1966 p. 311-26.
11. Socino, G. et alii — Relaxation processes in single crystal UO<sub>2</sub>. Proc. Brit. Ceram. Soc. 9, 73-81, 1967.
12. Hasiguti, R. R. et alii — Measurement of internal friction on nuclear materials. International Atomic Energy Agency, Non-destructive testing in nuclear technology: proceedings of a symposium, Bucharest, 17-21, May 1965, Vienna, 1965, p. 307-329.
13. Domoto, K. et alii — Relaxation peaks in sintered UO<sub>2</sub>-U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> pellets. J. Nucl. Mat. 33, 90-98, 1969.