

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA NA ANÁLISE  
DE GASES OCLUSOS EM PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

**José Oscar William Vega Bustillos**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares como  
parte dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Mestre - Área Reactores  
Nucleares de Potência e Tecnologia do  
Combustível Nuclear".**

**Orientador: Dr. Cláudio Rodrigues**

3.4:

**São Paulo**  
**1980**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE  
MASSA NA ANÁLISE DE GASES OCLUSOS EM  
PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO

José Oscar William Vega Bustillos

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para  
obtenção do grau de "Mestre -  
Área Reatores Nucleares de Potência  
e Tecnologia do Combustível Nuclear"

Orientador:  
Dr. Cláudio Rodrigues

SÃO PAULO  
1980



À Sara e Sabrina  
Aos meus familiares

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN e à Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN pelo fornecimento de material e pelo suporte financeiro.

Agradeço em especial, ao Dr. Cláudio Rodrigues pela orientação dispensada.

Ao Dr. Sundaram S.S. Iyer, Humberto Riella e José R. Martinelli pelas discussões e sugestões valiosas realizadas neste trabalho.

À Eguiberto Galego e Liana M.F. Guimarães pela colaboração prestada.

À Emi Miyamoto e Rogério Bello pelo auxílio dispensado no processamento de dados.

Ao Centro de Metalurgia Nuclear, pelo fornecimento das amostras e valiosas discussões técnicas.

# UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA NA ANÁLISE DE GASES OCLUSOS EM PASTILHAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO

## RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um estudo da liberação dos diferentes componentes gasosos oclusos nas pastilhas sinterizadas de dióxido de urânio, grau cerâmico, em função da temperatura de aquecimento destas pastilhas. A determinação desses gases é importante no programa de controle da qualidade de pastilhas de  $UO_2$ , combustível de reatores nucleares de água pressurizada (Pressurised Water Reactor).

Para a determinação do volume total dos gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$  utiliza-se um sistema de extração a vácuo em altas temperaturas, cujo limite mínimo de detecção é  $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $UO_2$ . As medidas qualitativas e quantitativas dos componentes gasosos foram realizadas por meio da técnica de espectrometria de massa. Fez-se um estudo preliminar do desempenho do espectrômetro de massa por meio da análise de misturas gasosas sintéticas.

Os resultados analíticos para os gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$  indicam a presença dos seguintes componentes gasosos:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  e  $CO_2$ . Estudou-se as variações das concentrações desses componentes gasosos em função da temperatura de aquecimento das pastilhas. Realizou-se posteriormente, um estudo das possíveis procedências desses componentes gasosos.

As análises quantitativas mostram que o hidrogênio é o componente que contribui com a maior concentração nos gases extraídos em temperaturas de extração de 1500°C a 1700°C. A presença de hidrogênio pode ser atribuída à absorção de moléculas deste gás pelas pastilhas de  $UO_2$  durante a sinterização, já que neste processo de fabricação, é utilizada uma atmosfera de hidrogênio.

APPLICATION OF THE MASS SPECTROMETER TECHNIQUE IN THE ANALYSIS OF OCCLUDED GASES IN URANIUM DIOXIDE PELLETS

ABSTRACT

An investigation on the liberation of the occluded gases in sinterized, ceramic grade,  $UO_2$  pellets, as function of temperature, is presented in this work. The determination of these gases is important in the quality control programme of  $UO_2$  pellets in Pressurised Water Reactors (PWR).

The total volume of the occluded gases in  $UO_2$  pellets is determined using a high temperature vacuum extraction system, in which the minimum limit of detection is of the order of  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$  of  $UO_2$ . The qualitative and quantitative determination of the amount of gaseous components is made using the mass spectrometric technique. A preliminary study on the performance of the mass spectrometry was carried out using synthetic gas mixtures.

The analytical results showed the presence of following components in the occluded gas:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  and  $CO_2$ . The variation in the concentrations of these components as a function of the temperature, to which the pellets is subjected, was studied. A study on the possible origin of these gaseous components was also realised.

The quantitative analysis showed that hydrogen is a major component in the phases extracted between 1500 to 1700°C. The presence of hydrogen can be attributed to the absorption of the  $H_2$  molecules by  $UO_2$  pellets during the process of sintering, as the process is carried out in an atmosphere of hydrogen.

# Í N D I C E

	PÁGINA
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
I-1	Controle da qualidade em combustíveis nucleares..... 1
I-2	Métodos para a determinação de gases oclusos ..... 6
I-3	Técnica da espectrometria de massa na análise de gases oclusos ..... 9
I-3.1	Análise de gases por espectrometria de massa ..... 9
I-3.2	Método de análise quantitativa por espectrometria de massa..... 18
I-4	O dióxido de urânio ..... 23
I-5	Objetivos ..... 27
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
II-1	Amostras ..... 28
II-2	Sistema de extração de gases ..... 31
II-3	Espectrômetro de massa ..... 35
II-3.1	Sistema de análise de gases por espectrometria de massa.. 35
II-3.2	Calibração do espectrômetro de massa para a análise de gases ..... 40



	PÁGINA
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III-1 Determinação do volume total dos gases oclusos .....	53
III-2 Análise dos gases oclusos por espectrometria de massa .....	57
III-3 Origem dos gases oclusos .....	62
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES .....	67
APÊNDICE A	
A-1 Sistema hidrogênio-urânio .....	70
A-2 Sistema carbono-urânio .....	72
A-3 Sistema nitrogênio-urânio .....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76

## ÍNDICE DE TABELAS

		PÁGINA
TABELA I-1.	Elementos presentes como impurezas nas pastilhas de $UO_2$ . Limites máximos de concentração .....	3
TABELA I-2.	Íons dos gases monoatômicos. Detecção dos diferentes isótopos - naturais do He, Ne, Ar e Kr pela técnica de espectrometria de massa .....	11
TABELA I-3.	Gases diatômicos homonucleares . Detecção dos diferentes tipos de íons a partir das moléculas de $H_2$ , $N_2$ , $O_2$ , $F_2$ e $Cl_2$ pela técnica de espectrometria de massa.....	13
TABELA I-4.	Gases diatômicos heteronucleares e triatômicos. Detecção dos diferentes tipos de íons a partir das moléculas de $H_2O$ , $CO$ e $CO_2$ pela técnica de espectrometria de massa .....	15
TABELA I-5.	Detecção dos diferentes tipos de íons produzidos a partir de diferentes moléculas, pela técnica - de espectrometria de massa.....	16
TABELA II-1.	Análise química das impurezas presentes nas amostras de $UO_2$ pela técnica de espectroscopia de emissão .....	30

TABELA	II-2.	Características do espectrômetro de massa Varian modelo - VGA-100 .....	42
TABELA	II-3.	Sensibilidade do espectrômetro de massa para os gases nobres Ar, Ne e He em diferentes datas.....	47
TABELA	II-4.	Equação dos mínimos quadrados para gases nobres no intervalo de pressão $5 \times 10^{-6}$ mm Hg a $10 \times 10^{-6}$ mm Hg para diferentes datas .....	48
TABELA	II-5.	Análise quantitativa de misturas gasosas .....	51
TABELA	III-1.	Volume total dos gases oclusos das pastilhas de $UO_2$ do lote nº 1 .....	55
TABELA	III-2.	Volume total dos gases oclusos das pastilhas de $UO_2$ do lote nº 2 .....	56
TABELA	III-3.	Análise dos gases extraídos das pastilhas de $UO_2$ pertencentes ao lote nº 1 .....	60
TABELA	III-4.	Análise dos gases extraídos das pastilhas de $UO_2$ pertencentes ao lote nº 2 .....	61
TABELA	III-5.	Análise dos gases extraídos das pastilhas $UO_2$ pertencentes ao lote nº 2 utilizando-se um cadinho de Pt-Rd (90%-10%)....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
FIGURA I-1.	Diagrama de fase do sistema oxigênio-urânio .....	24
FIGURA I-2.	Diagrama de fase do sistema oxigênio-urânio .....	25
FIGURA II-1.	Sistema de extração de gases	33
FIGURA II-2.	Unidade de introdução da amostra .....	37
FIGURA II-3.	Esquema da fonte de íons, analisador e coletor do espectrômetro de massa VGA-100 (Varian) .....	38
FIGURA II-4.	Movimentos oscilatórios dos íons de diferentes massas - dentro do analisador .....	41
FIGURA II-5.	Sensibilidade em função da pressão para diferentes gases .....	45
FIGURA II-6.	Comportamento da sensibilidade em função do tempo para diferentes gases .....	49
FIGURA III-1.	Variação do volume total dos gases com relação à temperatura de aquecimento da pastilha de $UO_2$ para diferentes lotes .....	58
FIGURA III-2.	Decomposição da molécula de água a 1 atm. ....	71

## C A P Í T U L O I

### INTRODUÇÃO

#### I-1 Controle da qualidade em combustíveis nucleares

No campo da tecnologia nuclear, possivelmente mais do que em qualquer outro campo, um programa abrangente de garantia da qualidade que compreenda todas as medidas planejadas e sistemáticas necessárias para assegurar que uma estrutura, sistema, componente ou equipamento tenha um desempenho satisfatório, quando em serviço, tem sua importância muito bem caracterizada. A implantação de uma tecnologia nuclear representa uma conjugação das mais diversas atividades que devem ser desenvolvidas tendo em vista um objetivo comum - a obtenção de um produto com o mais alto grau de qualidade, confiabilidade e principalmente segurança. No universo de um sistema de garantia da qualidade, o controle da qualidade compreende todas aquelas medidas relativas às características físicas, químicas, mecânicas, etc., de um material componente ou equipamento entendidas como um meio para se controlar a qualidade desse material, componente ou equipamento baseado em requisitos pré-determinados.

É no contexto da fabricação de combustíveis nucleares que o nível da qualidade requerida exige requisitos mais rigorosos, pois seus efeitos são traduzidos diretamente em questões de segurança e vida útil de uma central nuclear. No aspecto do controle da qualidade é necessário uma análise rigorosa das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais envolvidos na fabricação do combustível nuclear e do próprio combustível como uma das etapas principais para se assegurar a qualidade desse material ou combustível e dessa maneira qualificá-los para sua utilização numa central nuclear. Uma série de especificações são estabelecidas e devem ser rigorosamente observadas para cada lote de combustível fabricado.

No aspecto das propriedades químicas é essencial o estabelecimento de um programa de controle analítico para garantir que o combustível quando utilizado se comporte estritamente segundo as especificações químicas requeridas para um desempenho ótimo quando de sua utilização.

Para pastilhas de dióxido de urânio sinterizadas, as seguintes especificações químicas devem ser observadas (1):

- Conteúdo de urânio: A pastilha de  $UO_2$  deve conter no mínimo 87,7% de urânio, baseado no peso a seco.
- Conteúdo de impurezas: A soma das contribuições dos elementos presentes como impurezas na pastilha de  $UO_2$  (V. Tab. I-1), não deve exceder 1500 ppm.
- Estequiometria: A razão O/U de uma pastilha sinterizada deve estar no intervalo de 1,99 a 2,02.

Tabela I-1: Elementos presentes como impurezas nas pastilhas de  $UO_2$ . Limites máximos de concentração.

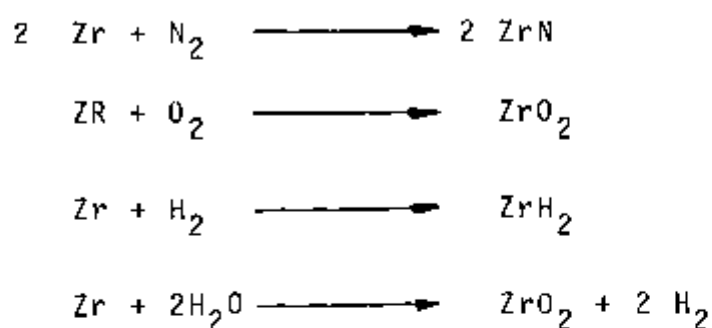
Elementos	Limite máximo de concentração (ppm)
Al	250
C	100
Ca+Mn	200
Cl	25
Cr	250
Co	100
Fl	15
H	2
Fe	500
Ni	250
N	75
Si	250
Th	10

- Conteúdo de umidade: O limite máximo de umidade deve estar incluído no limite máximo do hidrogênio (V.Tab.I-1).
- Conteúdo de gases: O volume total dos gases oclusos das pastilhas de  $UO_2$  sinterizadas, com exceção da água, não deve exceder o valor de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $UO_2$  nas Condições Normais de Temperatura e Pressão.

O escopo desse trabalho é a determinação quantitativa dos gases oclusos em pastilhas sinterizadas de  $UO_2$ , tipo combustível de reatores nucleares PWR. Essa determinação é importante no contexto da utilização do combustível, pois a liberação desses gases quando as pastilhas são submetidas à temperatura de operação de um reator nuclear, pode ocasionar danos consideráveis ao elemento combustível que as contém e também ao próprio reator. No caso particular dos reatores do tipo PWR, o elemento combustível é constituído de barras cilíndricas de uma liga a base de zircônio conhecida como "Zircaloy-4", que contém em seu interior as pastilhas de dióxido de urânio grau cerâmico. Entre as pastilhas de  $UO_2$  e a parede do elemento combustível, existe um pequeno espaço que é preenchido com gás hélio. Esse gás é utilizado devido a sua alta condutividade térmica, permitindo uma dissipação do calor produzido durante a fissão nuclear. Nas extremidades do elemento combustível existem espaços vazios, dimensionados convenientemente para armazenarem gases de fissão após a sua liberação pelo combustível nuclear durante sua irradiação.



Durante os primeiros instantes de queima do combustível, devido às temperaturas a que as pastilhas de  $UO_2$  estarão sujeitas, os gases oclusos no seu interior serão liberados. Se o volume total destes gases ultrapassar as especificações máximas, o aumento da pressão interna no elemento combustível poderá causar danos metalúrgicos e mecânicos no material Zircaloy tais como trincas, rachaduras ou fendas e como consequência, a liberação tanto dos gases oclusos quanto dos gases de fissão, para o exterior do elemento combustível, ou seja, para o reator com consequências graves seja no aspecto segurança seja no aspecto econômico. Os gases oclusos presentes nas pastilhas de  $UO_2$  podem também reagir com os materiais constituintes do elemento combustível - provocando, por exemplo, a oxidação do Zircaloy. Algumas das possíveis reações que podem ocorrer são as seguintes:



Outra consequência desfavorável da liberação dos gases oclusos, é a mistura desses gases com o gás hélio. Essa mistura terá uma condutividade térmica menor que a do gás hélio havendo, portanto, uma redução da troca de calor do combustível com as paredes da barra do elemento combustível.

Quase todos os materiais metálicos e cerâmicos, inclusive os que possuem um alto grau de pureza, contêm

geralmente pequenas quantidades de gases oclusos que são adsorvidos ou retidos durante os processos de fabricação. O mesmo ocorre com as pastilhas de  $UO_2$ . Os gases oclusos tem sua origem no processo de fabricação, podendo ser introduzidos diretamente na forma gasosa ou indiretamente como resultado da decomposição de materiais presentes no interior das pastilhas.

### I-2 Métodos para a determinação de gases oclusos

Existem vários métodos para a determinação da concentração dos gases oclusos em materiais diversos. Entre estes métodos podemos citar a fusão a vácuo, a fusão e arraste com gás inerte, a extração por via química e a extração a vácuo em altas temperaturas. A escolha de qualquer destes métodos depende de diversos critérios de seleção baseados nos compostos aos quais as impurezas estão vinculadas, a sensibilidade, o limite de aplicação, a rapidez, a versatilidade e o custo (16).

O método de fusão a vácuo consiste na fusão da amostra a ser analisada por meio da imersão num banho metálico de Fe, Ni, Sr, Cu ou Pt dentro de um cadinho de grafita. Este método é aceito como o mais versátil e preciso na análise dos gases oclusos para uma ampla faixa de metais. Atualmente existem procedimentos padronizados para a análise dos gases oclusos nos seguintes metais: Cu, Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Th, U, Ge, Be, W e Ta (16).

Para os materiais nucleares este método tem um inconveniente, pois estes materiais possuem normalmente um ponto de fusão muito elevado, tornando-se difícil manter a temperatura do banho líquido constante e podendo haver vaporização do metal.

O método de fusão e arraste com um gás inerte, consiste na fusão da amostra e na transferência dos gases liberados por meio de um gás auxiliar. Este método apresenta grandes vantagens em relação ao da fusão a vácuo, pois não necessita de uma unidade de vácuo. Neste método é utilizado também um banho metálico para a fusão da amostra.

No método de extração por via química os gases da amostra podem ser extraídos pela sua reação com substâncias específicas, sendo posteriormente analisados. Nessa classe de métodos o mais conhecido é o de Kjendahl, que analisa quantitativamente o nitrogênio. Na análise das pastilhas de  $UO_2$  por meio deste método, a amostra é dissolvida em uma mistura de ácido sulfúrico e fosfórico, e o nitrogênio presente é convertido em amônia. Essa amônia é separada por destilação da solução alcalina dos óxidos dissolvidos e sua quantidade é determinada por espectrofotometria usando-se o reagente fenol-hipoclorito.

O método de Kjendahl é somente capaz de analisar quantidades de nitrogênio liberadas a partir da decomposição dos nitretos da amostra (25), não permitindo a análise de nitrogênio molecular. Como no caso de combustíveis nucleares, que são geralmente materiais cerâmicos, a adsorção de moléculas de nitrogênio é maior que no

caso de metais e a aplicação do método tem restrições.

As vantagens do método de extração por via química são: versatilidade e baixo custo. Não necessita de sistema de alto vácuo e nem de fornos que atinjam elevadas temperaturas.

O método de extração dos gases oclusos a vácuo em altas temperaturas, consiste no aquecimento da amostra a ser analisada a uma temperatura inferior a seu ponto de fusão. Nessa temperatura os gases oclusos são liberados do material, sendo em seguida bombeados para um volume conhecido onde sua pressão total é medida.

Neste método não é necessário nenhum banho metálico e a amostra não precisa ser atacada com reagentes químicos, o que o torna vantajoso em relação ao método de fusão a vácuo e ao método de extração por via química, no entanto, há necessidade do uso de um sistema de vácuo capaz de manter uma pressão da ordem de  $10^{-6}$  mm Hg. Isso implica em certos cuidados que devem ser tomados durante a análise.

Este método é ideal na análise dos combustíveis nucleares cerâmicos, já que a desgaseificação da amostra só depende de uma elevação da temperatura.

Neste trabalho, para a determinação do volume total dos gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$  foi usado o método de extração a vácuo em altas temperaturas (29).

### 1-3 Técnica da espectrometria de massa na análise de gases oclusos

#### 1-3.1 Análise de gases por espectrometria de massa

O espectrômetro de massa é um instrumento capaz de produzir, selecionar e medir íons de acordo com a razão massa/carga do elemento a ser estudado. Num instrumento em que a ionização é por impacto de elétrons, um filamento emissor, normalmente de tungstênio, emite elétrons que são acelerados e colimados em direção às moléculas das espécies a serem analisadas, produzindo íons que são por sua vez acelerados para um sistema analisador, cuja função é a análise desses íons de acordo com a sua razão massa/carga, e um detector que mede as respectivas intensidades iônicas.

Para que um espectrômetro de massa seja utilizado adequadamente na análise de uma mistura gasosa, são necessárias duas condições básicas durante a operação:

- 1 - A composição percentual das espécies que compõem a mistura gasosa deve ser mantida constante (pressão parcial dos componentes) na câmara de ionização.
- 2 - O fluxo de gás deve permanecer constante durante a análise.

O controle destas duas condições básicas de operação é feito por meio de uma válvula de fluxo molecular que permite a passagem de um fluxo constante de gás entre o "sistema de introdução da amostra" e a "fonte de íons" e por um bombeamento, também molecular, da fonte de íons através de um sistema de vácuo constituído por uma bomba de difusão e uma bomba mecânica.

Segundo a sua composição atômica, os gases podem ser classificados em monoatômicos e poliatômicos. Neste trabalho estudaremos os monoatômicos e os seguintes gases poliatômicos: diatômicos homonucleares, diatômicos heteronucleares e os triatômicos.

Os gases monoatômicos são constituídos pelos gases nobres. A produção de íons a partir desses gases ocorre quando um elétron da última camada do átomo é removido. Na tabela I-2 apresentamos os íons dos diversos isótopos naturais de alguns gases nobres. Nesta mesma tabela apresentamos as intensidades percentuais para os diferentes isótopos de cada gás monoatômico, obtidas num espectro de massa.

Para os gases diatômicos homonucleares, as ligações entre os átomos são efetuadas por meio de elétrons periféricos não emparelhados. Sob o impacto de um elétron ionizante um elétron da última camada é removido. Neste caso a ligação entre os átomos é mantida, como é o caso do  $H_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  e outros íons. Os compostos que constituem os halogêneos são uma exceção desta regra, pois a energia de ligação interna atômica é mais fraca que a energia de

Tabela I-2: Íons dos gases monoatômicos. Detecção dos diferentes isótopos naturais do He, Ne, Ar e Kr pela técnica de espectrometria de massa.

Gás	m/e	Intensidade (%)
${}^4\text{He}^+$	4	100
${}^{20}\text{Ne}^+$	20	100
${}^{21}\text{Ne}^+$	21	0,28
${}^{22}\text{Ne}^+$	22	9,70
${}^{36}\text{Ar}^+$	36	0,40
${}^{38}\text{Ar}^+$	38	0,06
${}^{40}\text{Ar}^+$	40	100
${}^{78}\text{Kr}^+$	78	0,62
${}^{80}\text{Kr}^+$	80	3,98
${}^{82}\text{Kr}^+$	82	20,23
${}^{83}\text{Kr}^+$	83	20,20
${}^{84}\text{Kr}^+$	84	100
${}^{86}\text{Kr}^+$	86	30,50

ionização, formando geralmente íons  $F^+$  e  $Cl^+$ . Para uma energia maior que a dos elétrons ionizantes, quebra-se a ligação diatômica tendo como consequência a ionização dos dois átomos constituintes.

As combinações diatômicas entre os núclídeos são regidas pela distribuição binomial. Por exemplo, a molécula de nitrogênio possui os isótopos naturais  $^{14}N$  e  $^{15}N$  com 99,6% e 0,4% de abundância, respectivamente. As combinações diatômicas entre os isótopos e suas respectivas intensidades se darã da seguinte forma:

$$m/e = 28 = {}^{14}N_2 \cong 100^2 = 100\%$$

$$m/e = 29 = {}^{14}N \quad {}^{15}N \cong 2 \times 0,4 \times 100 = 0,8\%$$

$$m/e = 30 = {}^{15}N_2 = 0,4^2 = 0,16 \times 10^{-2}\%$$

Na tabela I-3 apresentamos as possíveis ionizações e as intensidades percentuais para os diferentes isótopos naturais dos seguintes gases:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  e  $Cl_2$ .

Os gases diatômicos heteronucleares e triatômicos, são constituídos por átomos de ligações de diferentes elementos por meio de seus elétrons não emparelhados. A ionização é realizada removendo-se um elétron da última camada da molécula gasosa.



Tabela I-3: Gases diatômicos homonucleares. Detecção dos diferentes tipos de íons a partir das moléculas de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  e  $Cl_2$  pela técnica de espectrometria de massa.

Gás	Ligação	m/e	Intensidade (%)	Íons
$H_2$	H-H	1	2,1	$H^+$
		2	100	$H_2^+$
$N_2$	N=N	14	6,2	$N^+$
		28	100	$^{14}N_2^+$
		29	0,8	$^{14}N$ $^{15}N^+$
		30	-	$^{15}N_2^+$
$O_2$	O=O	16	8,3	$O^+$
		32	100	$^{16}O_2^+$
		34	0,4	$^{16}O$ $^{18}O^+$
		36	-	$^{18}O_2^+$
$F_2$	F-F	19	100	$F^+$
$Cl_2$	Cl-Cl	35	100	$^{35}Cl^+$
		37	32	$^{37}Cl^+$

Na tabela I-4 apresentamos os íons formados pela ionização das moléculas de  $H_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , assim como as intensidades percentuais.

Portanto, durante a análise de uma mistura gasosa por espectrometria de massa, se obtém a contribuição dos vários tipos de gases. A identificação dos diferentes tipos de moléculas presentes na mistura é feita por meio de seu espectro de massa. Na tabela I-5 apresentamos os diversos tipos de íons produzidos por diferentes tipos de moléculas.

A resolução do espectrômetro de massa estabelece o poder de separação para duas razões  $m/e$  próximas. A resolução é definida como  $\Delta M/M$  onde  $\Delta M$  é o intervalo de duas massas consecutivas e  $M$  é a massa que se deseja analisar. Quando íons de massas próximas devem ser analisados, há uma dificuldade na interpretação do espectro de massa obtido por um espectrômetro de massa de baixa resolução. No caso, por exemplo, das moléculas de  $N_2$  e  $CO$  que tem  $m/e$  iguais a 28,0134 e 28,0105, respectivamente, uma solução é utilizar um espectrômetro de massa com alta resolução, por exemplo, um espectrômetro com uma resolução, de 10000 com 10% de vale, permite a observação dos dois picos que identificam as duas massas com uma interpolação representando aproximadamente 10% da altura dos picos. Uma outra solução possível para este problema é obtida por meio das razões massa/carga dos íons  $N^+$  e  $C^+$ , que são íons fragmentos causados pela interação dos elétrons com as moléculas  $N_2$  e  $CO$ , respectivamente. As relações que existem entre os íons destes elementos são:  $N_2/N = 10/1$  e  $CO/C = 10/0,6$ . Desta forma, com o auxílio destas relações e sabendo que a intensidade do pico de massa

Tabela I-4: Gases diatômicos heteronucleares e triatômicos. Detecção dos diferentes tipos de íons a partir das moléculas de  $H_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$  pela técnica de espectrometria de massa.

Gás	m/e	Intensidade (%)	Íons
$H_2O$	18	100	$H_2O^+$
	17	27	$OH^+$
	16	1,8	$O^+$
	1	-	$H^+$
$CO$	28	100	$CO^+$
	16	0,2	$O^+$
	14	0,9	$CO^{++}$
	12	1,1	$C^+$
$CO_2$	44	100	$CO_2^+$
	28	18,5	$CO^+$
	22	2,8	$CO_2^{++}$
	16	7,5	$O^+$
	12	3,5	$C^+$

Tabela I-5: Detecção dos diferentes tipos de íons produzidos a partir de diferentes moléculas, pela técnica de espectrometria de massa.

m/e	Íons	Molécula de base
1	$H^+$	$H_2$
2	$H_2^+$	$H_2$
4	$He^+$	He
8	$O^{++}$	$O_2$
10	$^{20}Ne^{++}$	$^{20}Ne$
11	$^{22}Ne^{++}$	$^{22}Ne$
12	$C^+$	$CH_4, C_2H_4, CO, CO_2$
13	$^{13}C^+, CH^+$	$^{13}C, CH_4, C_2H_4$
14	$N^+, CH_2^+, CO^{++}$	$N_2, NH_3, CH_4, C_2H_4, CO$
15	$NH^+, CH_3^+$	$NH_3, CH_4$
16	$O^+, CH_4^+, NH_2^+$	$H_2O, CO, CO_2, O_2, CH_4, NH_3$
17	$OH^+, NH_3^+$	$H_2O, NH_3$
18	$H_2O^+$	$H_2O$
19	$F^+$	$F_2$
20	$^{20}Ne^+, Ar^{++}$	$^{20}Ne, Ar$
22	$^{22}Ne^+, CO_2^{++}$	$^{22}Ne, CO_2$
24	$C_2^+$	$C_2H_4$
25	$C_2H^+$	$C_2H_4, C_2H_6O$
26	$C_2H_2^+, CN^+$	$C_2H_4, C_2H_6O, CNH$
27	$C_2H_3^+, CNH^+$	$C_2H_4, C_2H_6O, CNH$
28	$C_2H_4^+, CO^+, N_2^+$	$C_2H_4, CO, CO_2, N_2$

...// Continuação (Tabela I-5)

m/e	Ions	Molécula de base
29	$^{13}\text{CO}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	$\text{CO}$ , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{N}_2$
30	$\text{C}_2\text{H}_6^+$	$\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
31	$\text{CH}_3\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
32	$\text{O}_2^+$ , $\text{S}^+$	$\text{O}_2$ , $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$
33	$\text{HS}^+$	$\text{H}_2\text{S}$
34	$\text{H}_2\text{S}^+$	$\text{H}_2\text{S}$
35	$^{35}\text{Cl}^+$	$\text{HCl}$ , $\text{C}_2\text{HCl}_3$
36	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^+$	$\text{HCl}$ , $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , $^{36}\text{Ar}$
37	$^{37}\text{Cl}^+$ , $\text{C}_3\text{H}^+$	$\text{HCl}$ , $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , $\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$
38	$\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ , $\text{C}_3\text{H}_2^+$	$\text{HCl}$ , $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , $\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$
39	$\text{C}_3\text{H}_3^+$	$\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , óleo
40	$\text{Ar}^+$ , $\text{C}_3\text{H}_4^+$	$\text{Ar}$ , $\text{C}_3\text{H}_6$
41	$\text{C}_3\text{H}_5^+$	$\text{C}_3\text{H}_6$ , óleo
42	$\text{C}_3\text{H}_6^+$	$\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}$
43	$\text{C}_3\text{H}_7^+$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ , óleo
44	$\text{CO}_2^+$ , $\text{C}_3\text{H}_8^+$	$\text{CO}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_8$
45	$^{13}\text{CO}_2^+$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	$\text{CO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
48	$\text{SO}^+$	$\text{SO}_2$
50	$\text{C}_4\text{H}_2^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$
51	$\text{C}_4\text{H}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$
52	$\text{C}_4\text{H}_4^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$
55	$\text{C}_4\text{H}_7^+$	óleo
57	$\text{C}_4\text{H}_9^+$	óleo
64	$\text{SO}_2^+$	$\text{SO}_2$ óleo
69	$\text{C}_5\text{H}_9^+$	óleo
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$	óleo
78	$\text{C}_6\text{H}_6^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$

28 é a soma das contribuições das moléculas CO e N<sub>2</sub>, o problema de identificação destas moléculas é resolvido.

### 1-3.2 Método de análise quantitativa por espectrometria de massa

As aplicações da espectrometria de massa como uma ferramenta analítica, são inúmeras e entre elas tem-se destacado as análises quantitativas de misturas gasosas contendo multicomponentes.

Para que seja efetuada uma análise quantitativa de uma mistura gasosa desconhecida, é necessário uma análise qualitativa prévia, pois o conhecimento dos elementos presentes é importante para que se realize uma calibração dos parâmetros experimentais.

As intensidades das várias espécies iônicas no espectro de massa obtido são proporcionais a pressão parcial de cada composto. De acordo com a lei de Dalton, as intensidades dos "picos" no espectro de massa são, na verdade, superposições das intensidades iônicas de cada espécie presente na mistura, que estão diretamente relacionadas com suas pressões parciais.

Existem dois procedimentos matemáticos para a interpretação quantitativa de um espectro de massa de uma mistura gasosa: o método das equações lineares e o método da subtração (12):

No método das equações lineares (4), as intensidades iônicas dos  $n$  componentes são representados pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned}
 P_1 h_{11} + P_2 h_{12} + \dots + P_n h_{1n} &= H_1 \\
 P_1 h_{21} + P_2 h_{22} + \dots + P_n h_{2n} &= H_2 \\
 \vdots & \\
 P_1 h_{n1} + P_2 h_{n2} + \dots + P_n h_{nn} &= H_m
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

onde  $P_n$  é a pressão parcial do  $n$ -ésimo componente da mistura,  $h_{mn}$  é a intensidade iônica da espécie de massa  $m$  do  $n$ -ésimo componente,  $H_m$  é a altura do pico ou a intensidade iônica da espécie iônica de massa  $m$  no espectro da mistura.

Para as  $m$  equações formuladas, deseja-se determinar as  $n$  pressões parciais. Deve-se notar que geralmente  $m > n$  podendo haver exceções. No caso de  $m > n$ , são selecionadas  $m$  equações, as quais constituirão uma matriz quadrada. Geralmente os maiores valores de  $H_m$  são escolhidos para que haja uma redução dos erros, no entanto por meio da familiaridade com a mistura gasosa, a escolha dos valores de  $H_m$  não necessariamente serão os maiores, obtendo-se desta maneira resultados mais satisfatórios.

Considerando-se  $m=n$ , teremos a partir do sistema de equações I.1, o seguinte sistema:

$$\begin{aligned}
 P_1 h_{11} + P_2 h_{12} + \dots + P_n h_{1n} &= H_1 \\
 P_1 h_{21} + P_2 h_{22} + \dots + P_n h_{2n} &= H_2 \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 P_1 h_{n1} + P_2 h_{n2} + \dots + P_n h_{nn} &= H_n
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

O sistema de equações 1.2 pode ser expresso -  
na seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 P_1 &= a_{11} H_1 + a_{12} H_2 + \dots + a_{1n} H_n \\
 P_2 &= a_{21} H_1 + a_{22} H_2 + \dots + a_{2n} H_n \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
 P_n &= a_{n1} H_1 + a_{n2} H_2 + \dots + a_{nn} H_n
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Onde  $a_{ij}$  são os elementos da matriz inversa dos coeficientes  $h_{ij}$ .

O sistema 1.3 na forma matricial apresenta -  
se da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ P_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdot & \cdot & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ H_n \end{pmatrix} \tag{1.4}$$

ou

$$P = AH$$

(1.5)



Portanto, as pressões parciais dos componentes de uma mistura gasosa são calculados diretamente dos valores das intensidades iônicas do espectro de massa representado pela matriz  $H$  e dos parâmetros de calibração que compõem os elementos da matriz  $A$ .

O método da subtração também é fundamentado na lei de Dalton. A desvantagem deste método com relação ao método das equações lineares, é a necessidade de um maior número de cálculos matemáticos e a não utilização da forma matricial compacta. Portanto neste trabalho não será utilizado o método da subtração para a análise quantitativa de misturas gasosas (12).

Até o presente, não foi discutido o efeito da sensibilidade, definida como a razão do número de íons produzidos, pelo número de átomos ou moléculas de cada componente gasoso introduzido no espectrômetro de massa. Explicando melhor, o espectro de massa de um determinado composto gasoso obtido num espectrômetro de massa, consiste de um conjunto de picos cujas posições correspondem às várias razões  $m/e$ , as alturas destes picos equivalem às intensidades iônicas do íon principal e seus fragmentos (o íon principal corresponde geralmente à razão  $m/e$  igual ao peso molecular do gás analisado) (4, 12). Esses íons são produzidos pela interação dos elétrons ionizantes com as moléculas do gás analisado. As alturas dos picos mantêm uma relação constante, dependendo da energia dos elétrons ionizantes.

Numa análise de misturas gasosas, a intensidade ( $I$ ) da espécie iônica  $i$  do  $j$ -ésimo composto é proporcional à pressão parcial ( $P$ ) do  $j$ -ésimo composto

$$I_{ij} \propto P_j \quad (1.6)$$

ou

$$I_{ij} = r_i s_j P_j \quad (1.7)$$

onde o subíndice  $i$  é referente a um determinado íon com um certo valor da razão  $m/e$  do espectro de massa do composto  $j$ ;  $r_i$  é a abundância relativa da  $i$ -ésima espécie iônica no espectro de massa e  $s_j$  é a sensibilidade correspondente ao  $j$ -ésimo composto. Nota-se que o termo  $s$  é constante para cada composto e difere de um composto para outro.

Desde que seja fixada uma determinada energia para os elétrons ionizantes, a abundância relativa dos vários íons  $r_i$  será constante no espectro de massa obtido num espectrômetro de massa e a equação 1.7 pode ser expressa por

$$I_{ij} = S_{ij} P_j \quad (1.8)$$

onde

$$S_{ij} = r_i s_j \quad (1.9)$$

Para o íon principal de um composto gasoso  $j$ , a intensidade ( $I$ ) será

$$I_j = S_j P_j \quad (1.10)$$

ou

$$S_j = I_j / P_j \quad (1.11)$$

A sensibilidade de cada componente é obtida por meio de parâmetros de calibração. Esse fator sensibilidade está incluído na matriz  $A$  da equação 1.4.

I-4 O dióxido de urânio

O dióxido de urânio na forma cerâmica, tem sido estudado exaustivamente por vários autores (7, 18), tendo em vista o seu melhor aproveitamento na indústria nuclear.

O sistema oxigênio-urânio é muito complexo já que o íon urânio se apresenta com um número de diferentes estados de valência. O dióxido de urânio faz parte deste sistema e se apresenta com uma extensa variedade de formas não estequiométricas, isto é, a relação O/U difere substancialmente de 2,00. Estas diferentes fases podem ser observadas no diagrama de fase do oxigênio-urânio apresentado na figura I-1.

Observa-se neste diagrama as fases alotrópicas estáveis do dióxido de urânio que são o  $UO_3$  e  $U_3O_8$ .

Para uma relação O/U menor que 2,00, a figura I-1 apresenta várias fases do urânio metálico em equilíbrio com o dióxido de urânio estequiométrico. Para uma relação O/U maior que 2,00 esta figura apresenta a transformação da fase  $UO_{2+x}$  para  $UO_2 + U_4O_9$  a baixas temperaturas.

O diagrama de fase do  $UO_2$  para altas temperaturas é apresentado na figura I-2. As linhas verticais internas ao diagrama representam compostos, onde apenas dois são mostrados na figura. O composto estável  $UO_2$  a parece quando O/U = 2,00. Para O/U = 2,25, o óxido  $U_4O_9$  é formado. A adição de oxigênio ao  $U_4O_9$  produz

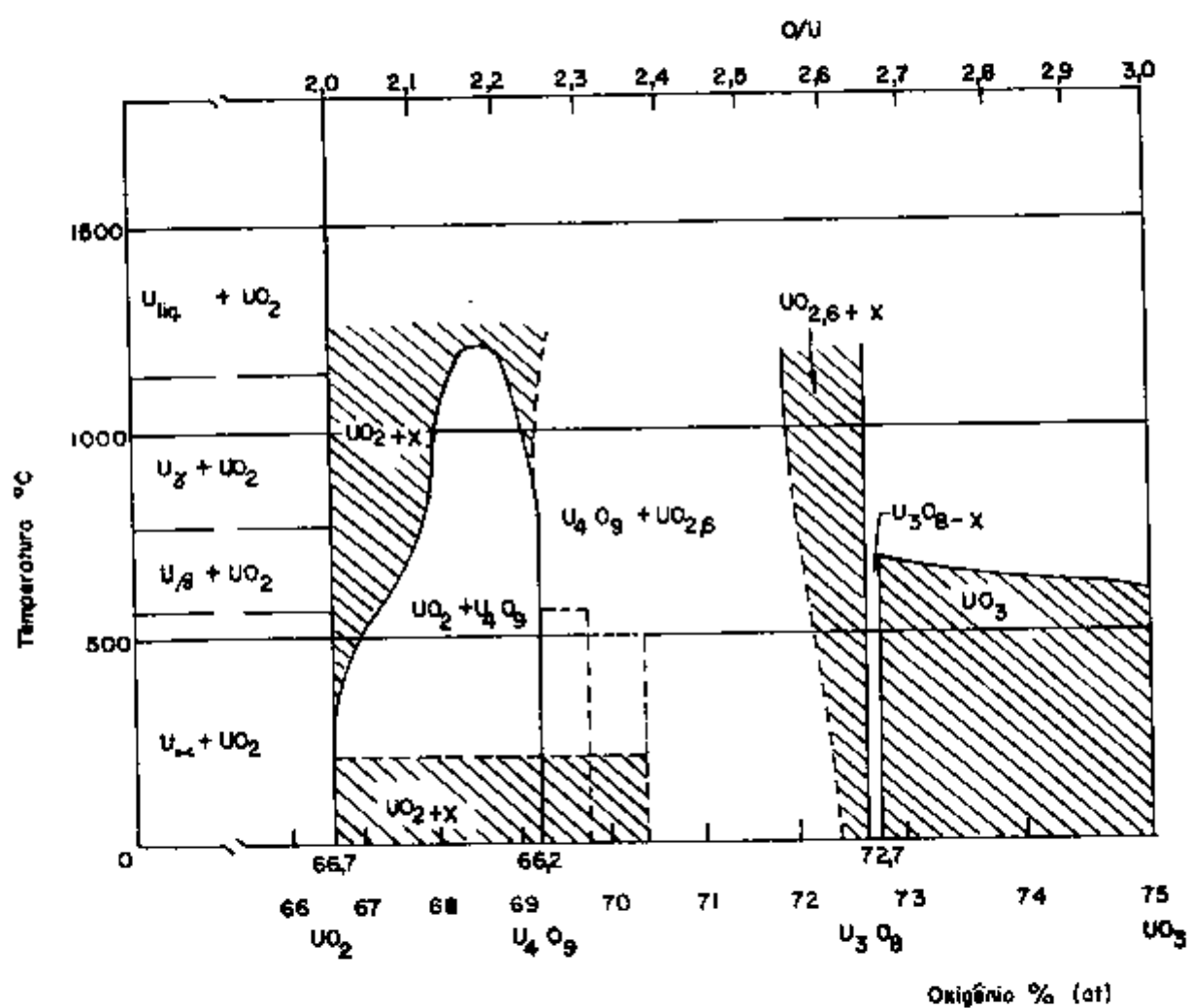


Figura I-1: Diagrama de fase do sistema oxigênio-urânio.

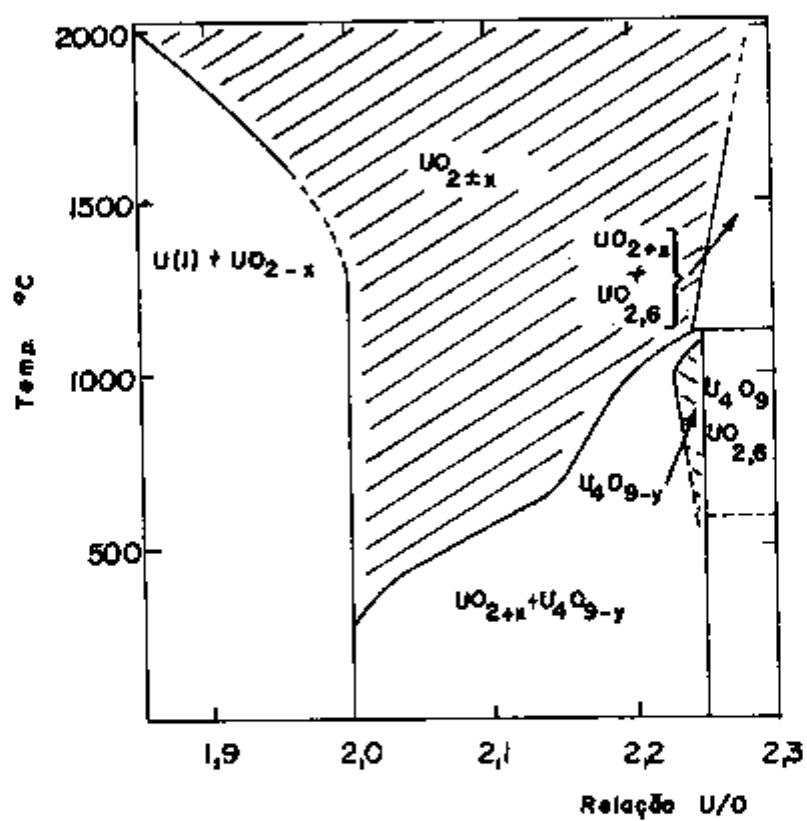


Figura 1-2: Diagrama de fase do sistema oxigênio - urânio.

$U_5O_{13}$  (  $O/U = 2,6$  ). Outros compostos com a relação  $O/U$  maior que 2,6 são o  $U_3O_8$  e  $UO_3$ . Esses dois últimos óxidos não são de muita importância como combustíveis nucleares, mas são encontrados no processamento do combustível e na preparação do material. As áreas sombreadas na figura I-2 indicam regiões de uma única fase dos óxidos não estequiométricos  $UO_{2+x}$  e  $U_4O_{9-y}$ .

Acima de  $400^{\circ}C$  e dependendo da relação  $O/U$ , o óxido de urânio pode dissolver oxigênio intersticialmente na rede cristalina, para formar dióxido de urânio hiper-estequiométrico,  $UO_{2+x}$ .

No resfriamento, o  $UO_{2+x}$  desproporcionar-se-á em uma forma menos oxidada de  $UO_{2+x}$  e em  $U_4O_9$ , ou mais exatamente em  $U_4O_{9-y}$  não estequiométrico, onde  $y$  é muito pequeno (18).

O dióxido de urânio cristalino possui uma fase estável cuja estrutura é do tipo fluorita. Essa estrutura consiste num arranjo de átomos de urânio com valência  $4^+$  formando uma rede cúbica simples e átomos de oxigênio com valência  $2^-$  posicionados numa sub-rede do tipo cúbica de face centrada (20).

Estas considerações são de grande importância neste trabalho já que as amostras de dióxido de urânio serão submetidas a temperaturas elevadas durante a análise dos gases oclusos existentes nelas, podendo desta maneira alterar a sua estequiometria.

I-5 Objetivos:

O objetivo principal do presente trabalho é a análise quantitativa dos diferentes componentes gasosos (excluindo-se as moléculas de água) oclusos nas pastilhas sinterizadas de  $UO_2$  tipo PWR, em função da temperatura de extração dos gases.

Esta análise é complementada com a realização dos seguintes estudos:

- Estudo da termodinâmica das possíveis reações químicas que induziram a formação dos vários componentes gasosos oclusos nas pastilhas de  $UO_2$ .
- Estudo do desempenho da técnica de espectrometria de massa quadrupolar na análise de misturas gasosas.

## C A P Í T U L O    I I

## PARTE EXPERIMENTAL

II-1    Amostras

As pastilhas de dióxido de urânio de grau cerâmico, utilizadas no presente trabalho, foram fabricadas pelo Centro de Metalurgia Nuclear (CMN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Estas pastilhas estão classificadas em lotes, conforme a época em que foram fabricadas. Neste trabalho utilizamos dois lotes: o primeiro lote foi fabricado no dia 17 de janeiro de 1979 e o segundo lote no dia 12 de janeiro de 1980. Ambos os lotes utilizaram a mesma matéria-prima e o mesmo processo de fabricação.

O material inicial, produzido pelo Centro de Engenharia Química deste Instituto, é o Diuranato de Amônia (DUA) obtido a partir da precipitação do nitrato de urânio.

O DUA na forma de pó é calcinado no ar a uma temperatura de 750°C durante 3 horas, obtendo-se neste processo, uma das fases alotrópicas do óxido de urânio, o  $U_3O_8$ .

A calcinação do  $U_3O_8$  a 750°C durante 30 minutos numa atmosfera redutora de hidrogênio, produz o pó de dióxido de urânio, o qual é submetido a uma pressão de 3600 Kg/cm<sup>2</sup> e pré-compactado na forma de pastilha.



As pastilhas são trituradas e os fragmentos são selecionados em tamanhos convenientes. Após esse procedimento, o material é novamente compactado a frio sob pressão de  $1300 \text{ Kg/cm}^2$ , obtendo-se pastilhas com densidade de  $5,4 \text{ g/cm}^3$  para o primeiro lote e  $5,6 \text{ g/cm}^3$  para o segundo lote.

A seguir, as pastilhas são sinterizadas numa atmosfera de hidrogênio a  $1700^\circ\text{C}$  durante uma hora e meia. As amostras de óxido de urânio assim fabricadas estão bem próximas do valor estequiométrico, pois a atmosfera utilizada é redutora (20). A densidade média das pastilhas após a sinterização é  $10,6 \text{ g/cm}^3$  para o primeiro lote e  $10,2 \text{ g/cm}^3$  para o segundo lote, ou seja, 96% e 93% da densidade teórica, respectivamente.

As pastilhas na sua forma final são submetidas a processos de controle de qualidade cuja finalidade é a verificação de suas especificações como combustível. Deve-se salientar no entanto que essas pastilhas de  $\text{UO}_2$ , fabricadas pelo CMN-IPEN, não devem ser consideradas como material combustível nuclear para reatores PWR, para isso é necessário cumprir todos os requisitos de controle estabelecidos para essa finalidade (1).

As impurezas presentes nas pastilhas de  $\text{UO}_2$  que podem afetar a análise dos resultados obtidos para a quantidade dos gases oclusos, foram determinadas pela técnica de espectroscopia de emissão ótica nos laboratórios da Área de Processos Especiais. Os resultados apresentados na tabela II-1 são semi-quantitativos para o primeiro lote e quantitativos para o segundo lote. Os elementos com maior concentração em ambos os lotes são Si, Al e Fe.

Tabela II-1: Análise química das impurezas presentes nas a mostras de  $UO_2$  pela técnica de espectroscopia de emissão.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	
	19 Lote	29 Lote
Si	~180	82
Al	~50	200
Cr	~5	12
Ni	~8	6
Mn	<2	3,6
Cu	~4	0,9
B	~0,8	<0,1
Pb	<1	<1
Sn	~2	<1
Bi	<1	<1
V	<3	<3
Mg	~4	2,4
Cd	~0,3	<0,1
P	<15	<55
Mo	~0,8	<2
Zn	<20	<10
Fe	~40	~20

Os sinais "~" e "<" indicam "aproximadamente" e "menor" respectivamente.

## II-2 Sistema de extração de gases

Para a realização deste trabalho utilizamos um sistema de extração de gases a vácuo em altas temperaturas que fundamenta-se basicamente na liberação de gases pelo material, quando aquecido a uma temperatura inferior a seu ponto de fusão, e a transferência desses gases para um sistema capaz de medir os gases quantitativamente.

O sistema de extração de gases utilizado foi construído nos laboratórios da Área de Processos Especiais - IPEN - dentro de um programa global de controle da qualidade de combustíveis nucleares (22). Para a realização do presente trabalho foram executadas nesse sistema, uma série de modificações descritas a seguir, com o objetivo principal de se obter um ganho na sensibilidade de medida. As modificações são as seguintes:

- a) Utilização de um vidro ótico para a obtenção de uma perfeita leitura da temperatura da amostra por meio de um pirômetro ótico.
- b) Utilização de uma nova bomba Toepler de maior eficiência de bombeamento dos gases.
- c) Utilização de um medidor de pressão McLeod com três volumes calibrados.
- d) Introdução de um sistema de coleta de gases por meio de recipientes apropriados.

A maioria dos componentes deste sistema são de vidro "pyrex" e estão distribuídos em três unidades distintas: unidade de desgaseificação da amostra, unidade de transferência e desumidificação dos gases e unidade de medida da quantidade total dos gases. Todo o sistema é mantido em vácuo da ordem de  $10^{-6}$  mm Hg. Na figura II-1, esse sistema é apresentado esquematicamente. De acordo com este esquema observa-se que a unidade de desgaseificação é constituída por um sistema de introdução da amostra -1-, um forno de indução -2-, modelo I-5 da Polítron (Brasil) e um sistema de descarregamento -3-. Nessa unidade, a pastilha de  $UO_2$  é conduzida para um cadinho de grafita -C<sub>1</sub>- por meio do sistema de introdução da amostra e aquecida pelo forno de indução, dentro de um tubo de quartzo -Q- em temperaturas que variam num intervalo de 1000°C a 1700°C. A medida da temperatura de aquecimento é realizada utilizando-se um pirômetro ótico, modelo Pyrolux I da Prüfgerate-Werk. A pastilha analisada é retirada do cadinho de grafita por meio do sistema de descarregamento permitindo que o sistema seja mantido em baixas pressões para a análise de uma nova pastilha. A manipulação do sistema de introdução da amostra e do sistema de descarregamento é realizado por meio de ímãs.

A unidade de transferência e desumidificação dos gases é constituída por duas bombas de difusão de mercúrio e um "trap". Os gases liberados pelas pastilhas de  $UO_2$  são transferidos por meio de uma bomba de difusão -4- para uma unidade de desumidificação constituída de um trap -5-, resfriado a 96°C, temperatura esta obtida por meio de uma mistura adequada de álcool etílico e nitrogênio líquido.

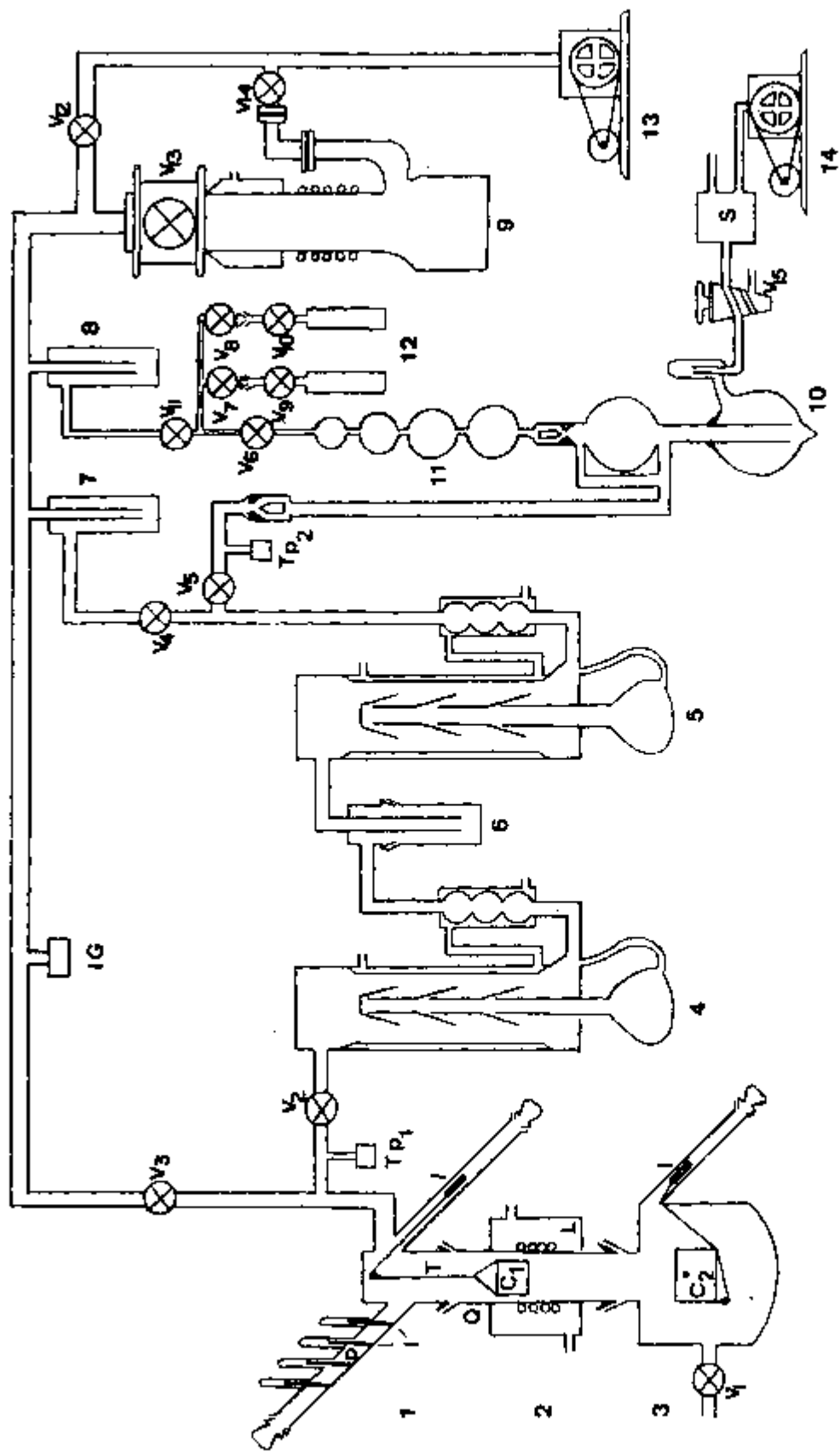


Figura II - 1: Sistema de extração de gases (Detalhes na página seguinte).

Figura II-1: Sistema de extração de gases

- 1 - Sistema de introdução da amostra
- 2 - Forno de indução
- 3 - Sistema de descarregamento
- 4 e 5 - Bombas difusoras de mercúrio de vidro
- 6, 7 e 8 - Traps
- 9 - Bomba difusora de mercúrio metálica
- 10 - Bomba Toepler
- 11 - Medidor McLeod
- 12 - Recipientes
- 13 e 14 - Bombas mecânicas
- V<sub>1</sub> a V<sub>11</sub> - Válvulas de vácuo
- V<sub>12</sub> a V<sub>14</sub> - Válvulas de retenção
- V<sub>15</sub> - Válvula de três caminhos
- C<sub>1</sub> - Cadinho de grafita
- C<sub>2</sub> - Cadinho de vidro
- I - Imã
- Q - Tubo de vidro quartzo
- T - Fio de tungstênio
- L - Cuba de lucite (refrigeração do tubo de quartzo)
- P - Compartimento das pastilhas de UO<sub>2</sub>
- TP<sub>1</sub> e TP<sub>2</sub> - Termopares
- IG - Medidor de vácuo tipo "Ion gauge"
- S - Solenóide

Os gases após serem desumidificados são transferidos por meio de uma bomba de difusão -5- para a unidade de medida constituída basicamente de uma bomba Toepler -10- e um medidor de pressão McLeod -11- provido de volumes calibrados.

O volume total dos gases liberados pela pastilha de  $UO_2$  em condições normais de temperatura e pressão, é calculado a partir do conhecimento do volume do reservatório e da pressão indicada pelo medidor McLeod e corrigida conforme estabelecido no ítem III-1. A seguir, alíquotas destes gases são coletadas em recipientes especiais -12- sendo posteriormente analisadas pela técnica de espectrometria de massa.

## II-3 Espectrômetro de massa

### II-3.1 Sistema de análise de gases por espectrometria de massa

O espectrômetro de massa utilizado neste trabalho é do tipo quadrupolo modelo VQA-100 da Varian Corp. e é constituído basicamente de quatro unidades:

- Unidade de introdução da amostra
- Fonte de íons
- Analisador
- Coletor

A unidade de introdução da amostra gasosa foi projetada e construída neste laboratório visando a oti-

mização da análise de gases já discutidas no item I-3.1. Na figura II-2, esta unidade é apresentada esquematicamente.

Os recipientes que contêm os gases a serem analisados são conectados nas juntas - PJ- de vidro pyrex. Toda a unidade é mantida numa pressão de aproximadamente  $10^{-3}$  mm Hg. Os gases são expandidos num balão de vidro pyrex -GR- de 1,5 litros de volume, atravessam um Trap desumidificante -CT- resfriado a  $96^{\circ}\text{C}$  e posteriormente são introduzidos na fonte de íons do espectrômetro de massa por meio de uma válvula de fluxo molecular -LV-. Essa válvula é acionada manualmente proporcionando o controle da pressão total dos gases na câmara de ionização.

Após a análise de cada amostra gasosa o sistema é evacuado por meio de uma bomba mecânica -RP-.

As unidades: fonte de íons, analisador e coletor são montadas num sistema de alto vácuo e suas funções são a de ionizar uma pequena fração de moléculas de gás, separá-los de acordo com sua razão m/e e detectar os sinais elétricos causados pelo impacto destes íons no coletor.

A fonte de íons (V.Fig.II-3) consiste em dois filamentos alinhados, um defletor de elétrons, uma grade denominada câmara de íons e outros eletrodos.

A geometria entre os filamentos e a grade é similar a de um medidor de vácuo tipo Bayard-Alpert. Os elétrons que emanam do filamento são acelerados pela diferença de potencial entre o filamento e a grade. Os elétrons, viajam em ambos os sentidos e colidem com a grade constituindo, dessa forma, a corrente de emissão. Ao longo de seu cami



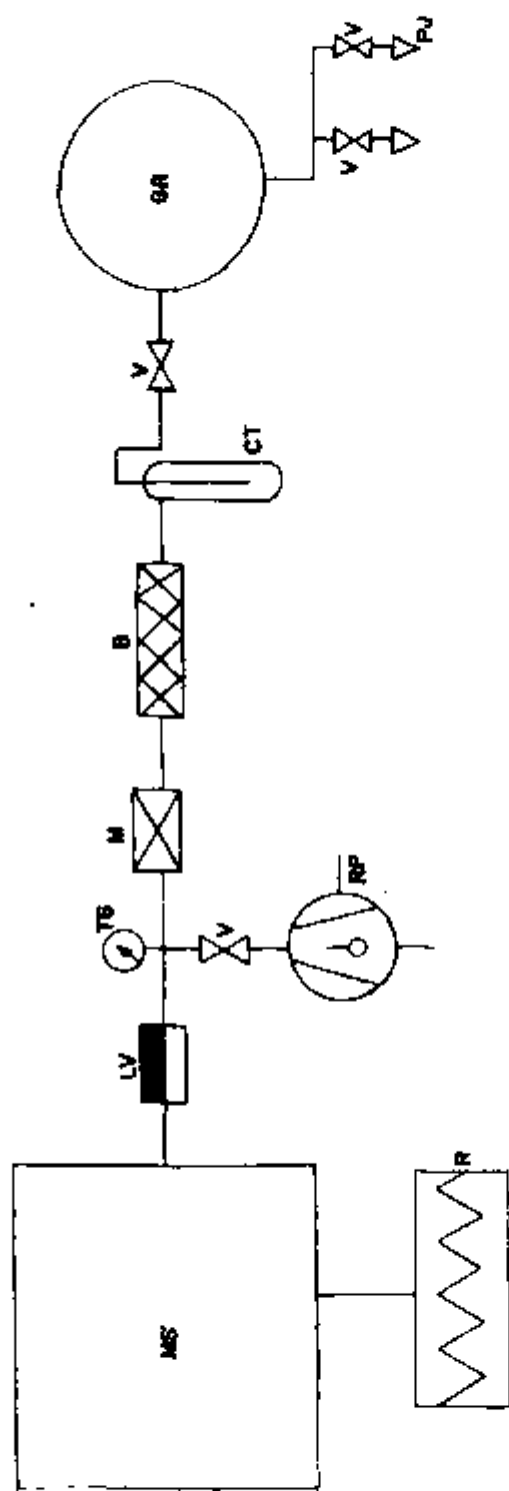


Figura II-2: Unidade de introdução da amostra. B- "Bellow" de aço inox, RP - Bomba Rotativa de dois estágios, CT - Condensador resfriado a -96°C, MS - Espectrômetro de massa, PJ - Junta de pyrex 14/35 utilizada para acoplamento do recipiente que contém a amostra, M - Válvula metálica, TG - Monitorador de pressão Pirani, R - Registrador, GR- Reservatório de gás (1,5 litros), V - Válvulas de Vácuo, LV - Válvula molecular (Varian Mod. 9515100).

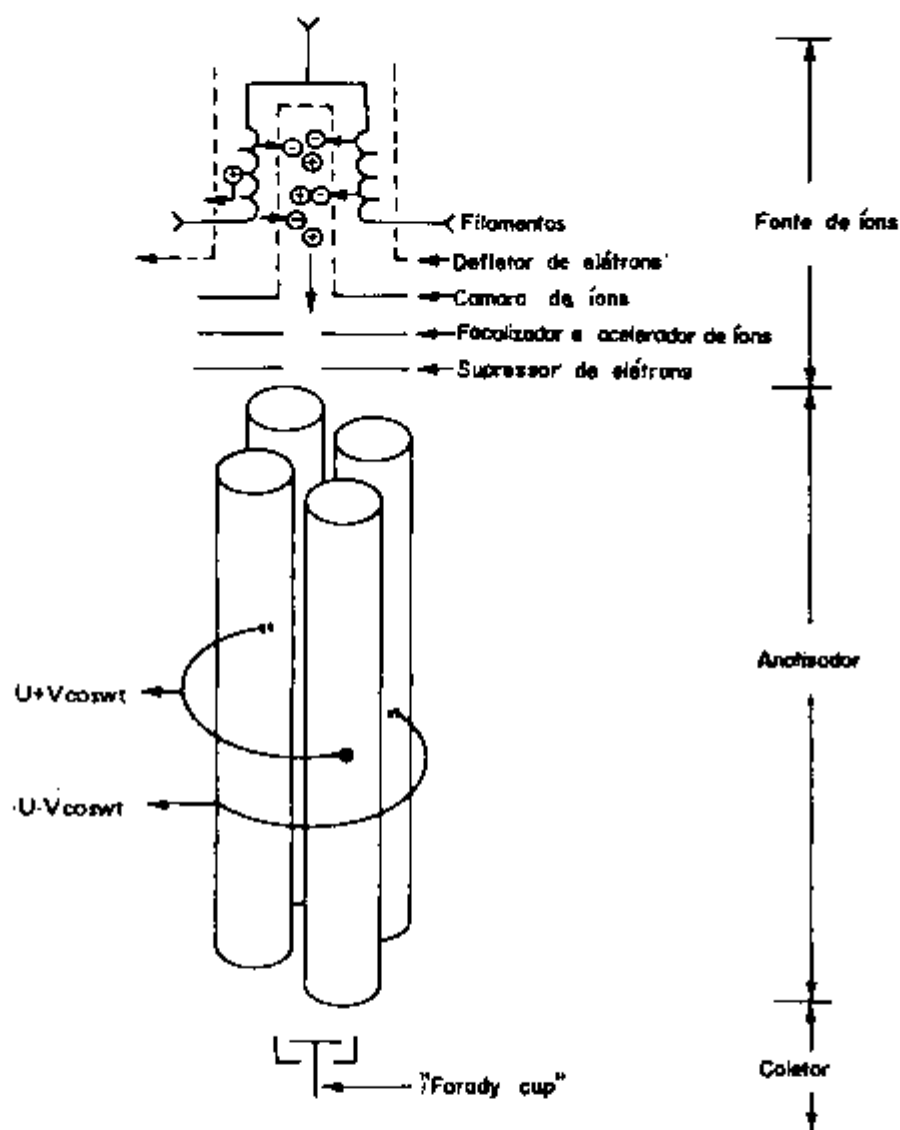


Figura II-3: Esquema da fonte de íons, analisador e coletor do espectrometro de massa VSA-100 (Varian).

nho, os elétrons colidem com uma pequena fração das moléculas do gás a ser analisado, produzindo assim íons positivos e negativos. Os íons positivos são acelerados por uma diferença de potencial em direção ao filtro de massa quadrupolar onde são selecionados de acordo com a relação massa/carga. Os íons negativos são neutralizados por meio de um eletrodo chamado -supressor de elétrons (V.Fig.II-3) evitando desta forma a introdução desse tipo de partículas dentro do filtro de massa.

O defletor de elétrons tem uma forma cilíndrica que circunda os filamentos. Os íons formados fora da grade são atraídos para esse defletor, resultando assim numa corrente iônica. Essa corrente iônica é utilizada para a medida da pressão total dentro da fonte de íons pois esta é proporcional ao número de moléculas existentes dentro da fonte de íons por unidade de volume. O intervalo de pressão que mede esta corrente é de  $10^{-4}$  mm Hg a  $10^{-7}$  mm Hg. Se a pressão total se tornar maior que  $10^{-4}$  mm Hg um circuito automático de proteção entra em operação e o filamento emissor de elétrons é desligado.

No espectrômetro de massa utilizado neste trabalho, a corrente de emissão é fixada em 5 mA.

Os filamentos são fabricados de tungstênio - de alta pureza com 0,15 mm de diâmetro. A grade é fabricada - com fios de molibdênio revestidos de platina para reduzir a oxidação.

O analisador de massa (V.Fig.II-3) é um arranjo simétrico de quatro barras cilíndricas conectadas eletricamente em pares, um par positivo e outro par negativo. Ao par positivo é aplicado uma tensão, em d.c., positiva e uma

tensão em r.f.. Ao par negativo é aplicada uma tensão, em d.c., negativa e uma tensão em r.f. que está 180° fora da fase do par positivo.

Os íons dentro do filtro de massa, sofrem movimentos oscilatórios devido as tensões a que ficam sujeitos. Na figura II-4 ilustramos estes movimentos.

Para uma dada voltagem, todos os íons inferiores a uma dada razão massa/carga são neutralizados nas barras positivas e todos os íons com  $m/e$  maiores são neutralizados nas barras negativas. Pelo ajuste da razão r.f./d.c. nas barras, o filtro de massa permitirá a passagem de íons que possuem um determinado intervalo de massa; os outros íons serão neutralizados pelas barras. O espectrômetro de massa VGA-100 tem o poder de analisar até 100 u.m.a. Outras especificações deste espectrômetro constam da tabela II-2.

Os íons selecionados pelo filtro de massa incidem num coletor do tipo "Faraday cup", são convertidos em pulsos elétricos e registrados num tubo de raios catódicos ou num registrador apropriado para este fim.

### II-3.2 Calibração do espectrômetro de massa para a análise de gases

A calibração de um espectrômetro de massa é uma operação que estabelece uma correspondência entre a leitura do espectro obtido pelo espectrômetro de massa e os valores da grandeza física que se deseja obter. A finalidade da calibração é determinar condições experimentais ótimas do

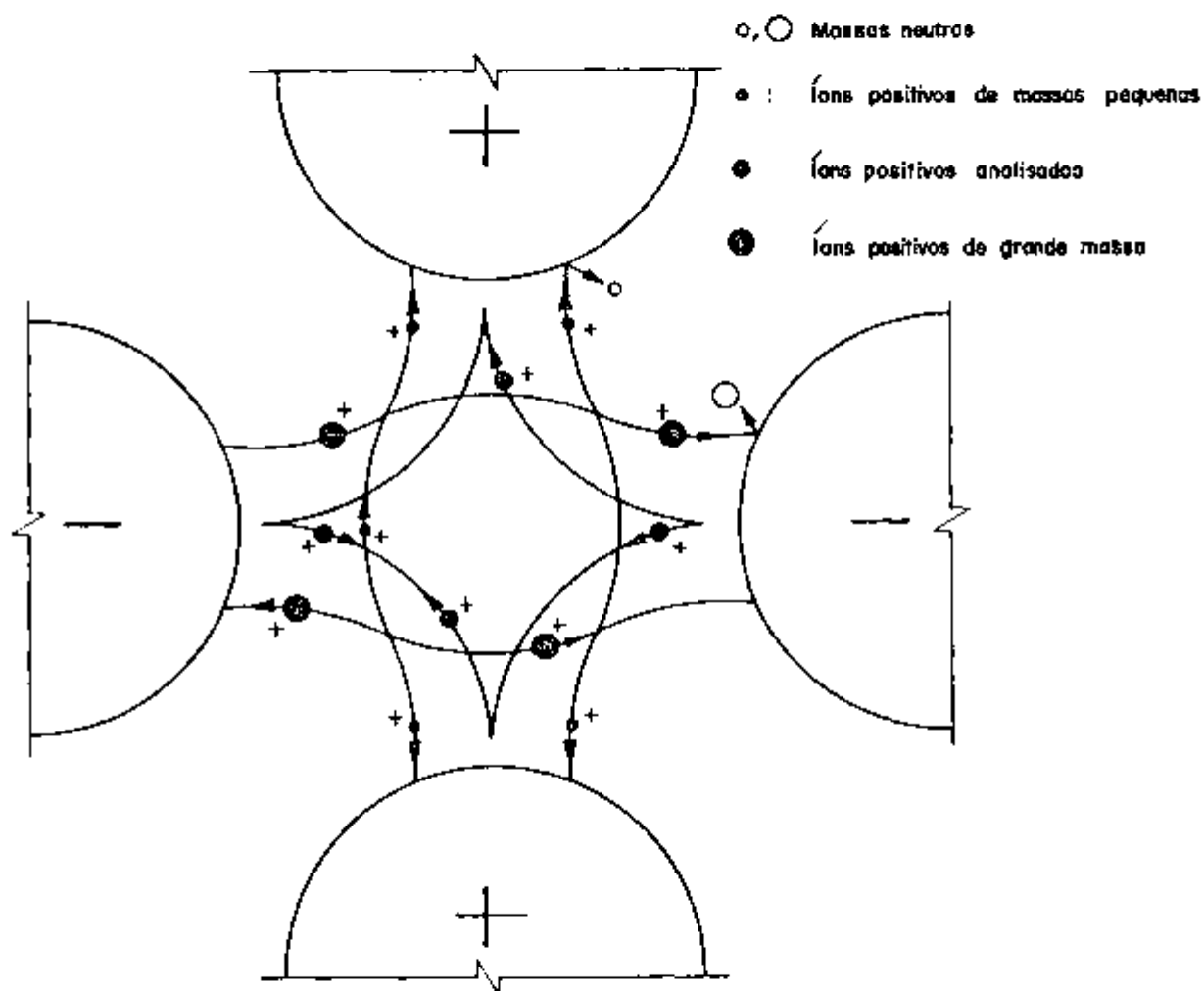


Figura II-4: Movimentos oscilatórios dos íons de diferentes massas dentro do analisador.

Tabela 11-2: Características do espectrômetro de massa  
Varian modelo VGA-100.

---

Corrente de emissão	5 mA.
Resolução	1 u.m.a. p/10% altura de pico
Pressão de operação mínima na fonte de íons	$10^{-7}$ mm Hg
Intervalo de massa de análise	1 a 100 u.m.a.
Pressão de operação máxima na fonte de íons	$10^{-4}$ mm Hg
Coletor	tipo "Faraday cup" de aço inox.
Velocidade de varredura	0,1 a 100 s/varredura
Sensibilidade da fonte de íons	Saída do coletor de $10^{-3}$ A/mm Hg para $N_2$ a 5 mA de emissão.

---

espectrômetro de massa para uma análise quantitativa de rotina de gases. Esta operação implica numa série de estudos prévios, os quais são classificados da seguinte forma:

- Estudo do intervalo da pressão de trabalho na fonte de íons.
- Estudo do tempo de validade da calibração.
- Estudo do comportamento da calibração na análise de misturas gasosas conhecidas.

Conforme a equação 1.10 do item 1-3.2, num espectro de massa para um determinado elemento, a intensidade da corrente iônica (I) é diretamente proporcional a pressão parcial deste elemento (P) na fonte de íons (12), isto é  $I=SP$ , onde S é a sensibilidade do espectrômetro de massa para esse elemento. No entanto, verifica-se experimentalmente que a sensibilidade não é constante para qualquer intervalo de pressão. O intervalo de pressão no qual a sensibilidade apresenta-se constante é denominado "pressão de trabalho".

Técnicamente a sensibilidade é definida como a razão da altura do pico pela pressão na fonte de íons:

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\text{Altura de pico}}{\text{Pressão na fonte de íons}}$$

Para a determinação do intervalo de pressão de trabalho na fonte de íons do espectrômetro de massa e para o estudo do tempo de validade da calibração, utilizamos gases que não possuem reatividade com o meio, como é o caso dos gases nobres He, Ar e Ne.

Com o objetivo de se obter melhor precisão na medição da altura do pico, dez a quinze varreduras na região de massa de interesse foram obtidas para valores da pressão na fonte de íons no intervalo de  $1 \times 10^{-6}$  mm Hg a  $6 \times 10^{-5}$  mm Hg. Todas essas medidas foram repetidas em diferentes dias com a finalidade de se determinar a variação da sensibilidade do espectrômetro de massa com relação ao tempo. As alturas dos picos são medidas e a sensibilidade para cada pressão é calculada.

Na figura II-5 é mostrada uma variação típica da sensibilidade em relação a pressão total na fonte de íons para os gases He, Ar e Ne. Três regiões de pressão, com diferentes valores para a sensibilidade, podem ser observadas. A região de pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg a  $1 \times 10^{-5}$  mm Hg é escolhida como região da pressão de trabalho pois é observada uma variação linear da sensibilidade com a pressão. Para pressões maiores de  $1 \times 10^{-5}$  mm Hg a sensibilidade apresenta-se com valores pequenos, portanto, os erros introduzidos nesta região de análise são maiores. Para pressões abaixo de  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg há um aumento brusco da sensibilidade. A causa desta variação é que nessa região de pressão é importante a contribuição dos raios-X formados a partir das colisões dos íons com as paredes metálicas da fonte de íons. Desta forma toda calibração será efetuada na região de pressão de  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg a  $1 \times 10^{-5}$  mm Hg.

Para se verificar o tempo de validade da calibração, estudou-se a variação da sensibilidade em relação ao tempo. Períodos de um mês, de uma semana e de dias foram analisados com gases nobres He, Ar e Ne. Todas as análises foram realizadas no intervalo de pressão de trabalho escolhido



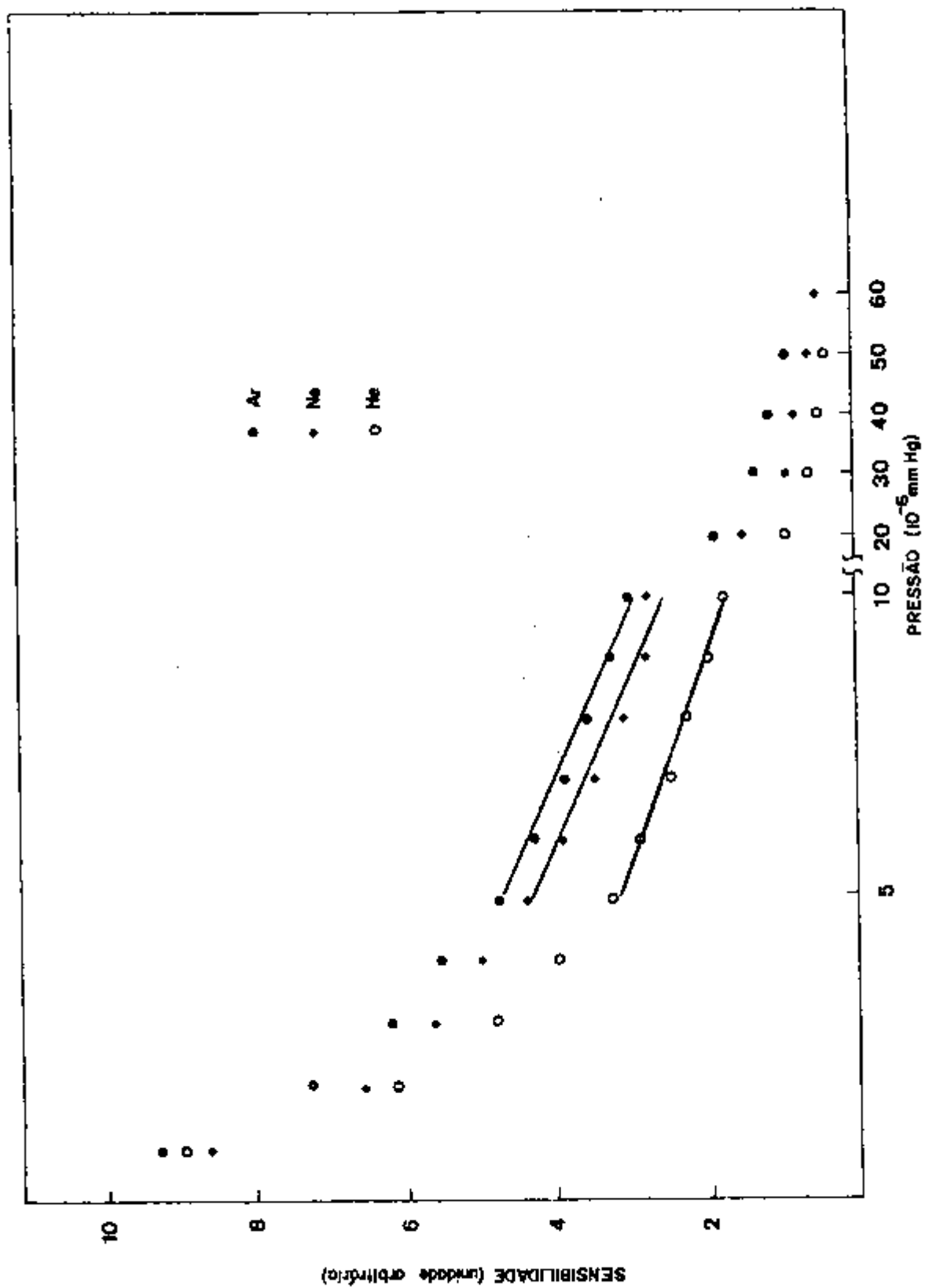


Figura II - 5: Sensibilidade em função da pressão por diferentes gases.

anteriormente. Na tabela II-3 é apresentada a variação da sensibilidade com relação ao intervalo de pressão de trabalho para vários gases nobres em datas diferentes. Estes dados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados para a equação da reta. Os resultados destas equações de retas são apresentados na tabela II-4, onde  $y$  representa a sensibilidade e o  $x$  representa a pressão. Por meio das intersecções das equações das retas apresentadas nesta tabela pode-se observar que a variação da sensibilidade em função do tempo, no intervalo de pressão de trabalho, apresenta menor variação num período de três dias, isto é, no intervalo de 21/02/79 a 23/02/79, que no período de aproximadamente um mês, como pode ser observado nos intervalos de 28/12/78 a 31/01/79 ou de 31/01/79 a 23/02/79.

Conclui-se então que para se obter análises com maior exatidão, a calibração do espectrômetro de massa tipo quadruplo modelo VGA-100 (Varian), deve ser realizada com o intervalo de tempo mais curto possível. Essa conclusão pode ser verificada escolhendo aleatoriamente uma pressão, por exemplo, de  $7,0 \times 10^{-6}$  mm Hg e observando a variação da sensibilidade em relação ao tempo. Este resultado é apresentado na figura II-6.

A causa da variação da sensibilidade em função do tempo é atribuída aos fenômenos que afetam diretamente as condições de ionização das moléculas do gás a serem analisadas dentro da fonte de íons, estes fenômenos podem ser dos mais diversos, desde o desgaste do filamento emissor de elétrons, que ioniza o gás a ser analisado, até a temperatura ambiente que afeta as paredes metálicas do espectrômetro de massa.

**Tabela II-3: Sensibilidade do espectrômetro de massa para os gases nobres Ar, Ne e He em diferentes datas.**

GÁS	SENSIBILIDADE ( $\times 10^6$ )				PRESSÃO ( $\times 10^6$ mm Hg)			
	28/12/78	29/01/79	31/01/79	21/02/79				
Ar <sup>40</sup>	4,7	5,4	5,0	5,5	5,2	5,3	5	
	4,2	4,8	4,4	4,9	4,6	4,7	6	
	3,8	4,4	4,0	4,4	4,2	4,2	7	
	3,5	4,0	3,7	4,1	3,8	3,9	8	
	3,2	3,7	3,4	3,8	3,5	3,6	9	
	2,9	3,4	3,1	3,4	3,2	3,3	10	
	Ne <sup>20</sup>	4,3	6,5	6,5	6,9	6,9	6,7	5
		3,8	5,9	5,7	6,1	6,1	5,9	6
		3,4	5,3	5,1	5,4	5,4	5,3	7
		3,0	4,9	4,6	4,9	4,9	4,8	8
2,9		4,5	4,2	4,5	4,5	4,4	9	
2,7		4,1	3,8	4,1	4,1	4,0	10	
He <sup>4</sup>		3,2	3,7	3,6	3,7	3,7	3,6	5
		2,8	3,1	3,1	3,2	3,2	3,1	6
		2,4	2,7	2,7	2,8	2,8	2,7	7
		2,2	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4	8
	1,9	2,2	2,1	2,2	2,2	2,1	9	
	1,7	2,0	1,9	2,0	2,0	1,9	10	

Tabela II-4: Equação dos mínimos quadrados para gases nobres no intervalo de pressão  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg a  $10 \times 10^{-6}$  mm Hg para diferentes datas.

GASES	D	A	T	A	S	
ANALISADOS	28/12/78	29/01/79	31/01/79	21/02/79	22/02/79	23/02/79
$Ar^{40}$	$y = -0,4x + 6,4$	$y = -0,4x + 7,2$	$y = -0,4x + 6,7$	$y = -0,4x + 7,4$	$y = -0,4x + 7,0$	$y = -0,4x + 7,1$
$Ne^{20}$	$y = -0,4x + 6,0$	$y = -0,5x + 8,7$	$y = -0,5x + 8,9$	$y = -0,6x + 9,5$	$y = -0,6x + 9,5$	$y = -0,6x + 9,1$
$He^4$	$y = -0,3x + 4,6$	$y = -0,3x + 5,1$	$y = -0,3x + 5,1$	$y = -0,3x + 5,3$	$y = -0,3x + 5,3$	$y = -0,3x + 5,2$

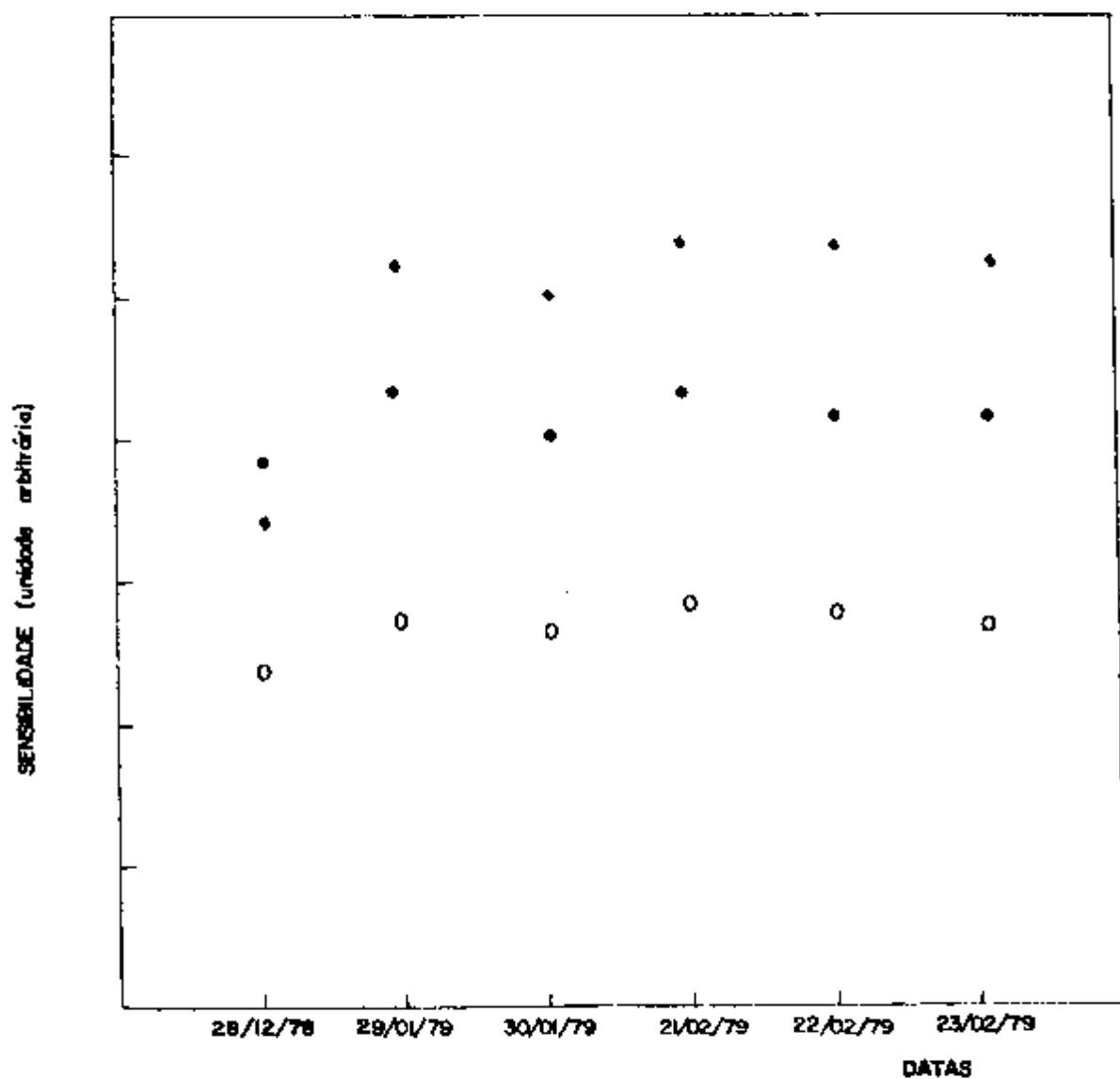


Figura II-6: Comportamento da sensibilidade em função do tempo para diferentes gases: • Ar,  $^{40}\text{Ar}$  • Na,  $^{20}\text{Na}$  O He,  $^4\text{He}$

Com o intuito de se confirmar as observações feitas anteriormente, isto é, pressão de trabalho e tempo de validade da calibração, estudou-se o comportamento da calibração na análise de misturas gasosas conhecidas.

Primeiramente foi calibrado o espectrômetro de massa com gases de alta pureza ( $H_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) no intervalo de pressão de trabalho. Estes gases são componentes das misturas gasosas que serão analisadas. Logo após uma semana foram analisadas as seguintes misturas gasosas conhecidas:

Ar -  $CO_2$  (97,4% - 2,6%); Ar -  $N_2$  (96,5% - 3,5%);  $H_2$  -  $CO_2$  -  $N_2$  (1% - 1% - 98%);  $H_2$  -  $CO_2$  -  $N_2$  (2% - 2% - 96%).

Por meio da calibração e utilizando o método das equações lineares (Cf. ítem I-3.2), os espectros obtidos a partir da análise das misturas gasosas são interpretados. Os resultados são apresentados na tabela II-5.

Comparando os resultados obtidos por meio das análises do espectrômetro de massa e os resultados proporcionados pelo fornecedor das misturas gasosas, conclui-se que os resultados obtidos para os gases Ar,  $N_2$  e  $H_2$  não apresentam discrepância com relação as concentrações fornecidas pelo fornecedor. Nas misturas de  $H_2$  -  $CO_2$  -  $N_2$ , obteve-se pequenos desvios para os gases hidrogênio e nitrogênio, e um desvio maior para o gás carbônico. Estes desvios estão relacionados com a presença de outras formas iônicas no espectro de massa do gás carbônico e também com as diferentes velocidades de bombeamento dos componentes da mistura gasosa, sendo necessário introduzir correções quando se efetua estudos quantitativos desse tipo.

Tabela II-5: Análise quantitativa de misturas gasosas.

MISTURAS	CONCENTRAÇÃO NOMINAL		CONCENTRAÇÃO
	FORNECIDA FABRICANTE	PELO ( % )	EXPERIMENTAL ( % )
Ar - CO <sub>2</sub>	97,4 - 2,6		94,7 - 5,3
H <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	1,0 - 98,0 - 1,0		1,8 - 94,5 - 3,7
H <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	2,0 - 96,0 - 2,0		2,1 - 92,5 - 5,3
Ar - N <sub>2</sub>	96,5 - 3,5		96,4 - 3,6

Os gases utilizados nas experiências discutidas anteriormente (He, Ar, Ne, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) foram fornecidas pela White Martins S.A. (Brasil) com pureza nominal de 99,5%.



## C A P I T U L O      I I I

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

III-1 Determinação do volume total dos gases oclusos

Para comparar os dados experimentais relativos ao volume total dos gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$ , efetua-se uma normalização destes dados para condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Essa normalização permitirá também uma posterior comparação com resultados obtidos por outros laboratórios.

Por meio da equação III.1, calcula-se o volume total dos gases oclusos por unidade de massa da amostra em condições normais de temperatura e pressão (22,2):

$$\frac{V_T}{M} = \frac{1}{2,782 M} \left( \frac{P_g V_g}{T_g} - \frac{P_b V_b}{T_b} \right) \quad (III.1)$$

onde  $M$  é a massa da amostra,  $P_g$ ,  $V_g$  e  $T_g$  são respectivamente a pressão, o volume e a temperatura dos gases extraídos das pastilhas e  $P_b$ ,  $V_b$  e  $T_b$  são respectivamente a pressão, o volume e a temperatura dos gases presentes no sistema antes do aquecimento da pastilha, denominada "branco".

O volume dos gases que constituem o branco do sistema, isto é  $V_b$ , não pode ultrapassar os 10% do volume total dos gases extraídos das pastilhas. O limite mínimo de detecção para o sistema de extração e medida de gases oclusos usado neste trabalho é de  $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $\text{UO}_2$ .

Para o presente trabalho foram utilizados dois lotes diferentes de pastilhas de  $\text{UO}_2$  fabricados pelo CMN-IPEN (CF. Ítem II-1). A primeira investigação realizada foi a determinação do volume total dos gases oclusos nas pastilhas de  $\text{UO}_2$ , presentes em ambos os lotes. Cada pastilha de  $\text{UO}_2$  foi aquecida durante 20 minutos (22), numa temperatura previamente estabelecida e o volume total dos gases oclusos liberados pela pastilha nessa temperatura, foi calculada por meio da equação III.1. A medida do branco foi realizada sempre que uma nova pastilha era analisada. Os resultados do volume total dos gases das pastilhas de  $\text{UO}_2$  nas temperaturas escolhidas são apresentadas nas tabelas III-1 e III-2 para os lotes 1 e 2 respectivamente.

Para a avaliação dos desvios nesses resultados determinou-se a quantidade total dos gases extraídos numa mesma temperatura para duas e três pastilhas do lote nº 1. Na tabela III-1 são mostrados esses resultados a partir dos quais pode-se fazer uma estimativa dos desvios característicos da técnica. Para temperaturas baixas,  $1000^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ , pode-se esperar erros de até 100%, no entanto para temperaturas maiores os resultados mostram um desvio significativamente menor. Isso pode ser explicado pelo fato da extração ser mais completa para temperaturas maiores.

Tabela III-1: Volume total dos gases oclusos das pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 1.

Pastilha nº	Temperatura de aquecimento (°C)	Volume total dos gases ( $cm^3/g$ de $UO_2$ )
1	1000	0,009
2	1000	0,006
3	1300	0,009
4	1300	0,005
5	1300	0,007
6	1400	0,008
7	1400	0,004
8	1600	0,016
9	1600	0,020
10	1700	0,034
11	1700	0,031

Tabela III-2: Volume total dos gases oclusos das pastilhas de  $UO_2$  do lote nº 2.

Pastilha nº	Temperatura de aquecimento (°C)	Volume total dos gases ( $cm^3/g$ de $UO_2$ )
1	1100	0,007
2	1200	0,008
3	1300	0,008
4	1400	0,008
5	1500	0,014
6	1600	0,017
7	1700	0,029

Na figura III-1, apresentamos a variação do volume total dos gases com relação a temperatura de aquecimento da pastilha de  $UO_2$  para os dois lotes. Por meio desta curva, verifica-se um igual comportamento da liberação dos gases das pastilhas de  $UO_2$  para os dois diferentes lotes. Verifica-se também que a partir dos  $1400^{\circ}C$  existe uma liberação consideravelmente maior de gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$  pertencentes a ambos os lotes.

Observa-se ainda que o volume total dos gases liberados por ambos os lotes para a temperatura máxima ( $1700^{\circ}C$ ) é menor que o limite máximo de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $UO_2$ , previamente estabelecido pela American Society for Testing and Materials (1, 2), e dessa maneira indicando que as pastilhas fabricadas pelo CMN-IPEN estão dentro das normas estabelecidas para combustível nuclear, no que diz respeito a quantidade total de gases oclusos (1).

### III-2 Análise dos gases oclusos por espectrometria de massa

É realizada a análise quantitativa dos gases oclusos nas pastilhas de  $UO_2$  dos lotes 1 e 2, utilizando-se a técnica de espectrometria de massa e o método das equações lineares (CF. Ítem I-3.2). Para uma interpretação mais rápida, reprodutiva e exata do espectro obtido, utiliza-se o computador IBM/370 do Centro de Processamento de Dados -CPD- do IPEN. A linguagem de programação empregada foi a "Statistical Analytical System" - SAS.

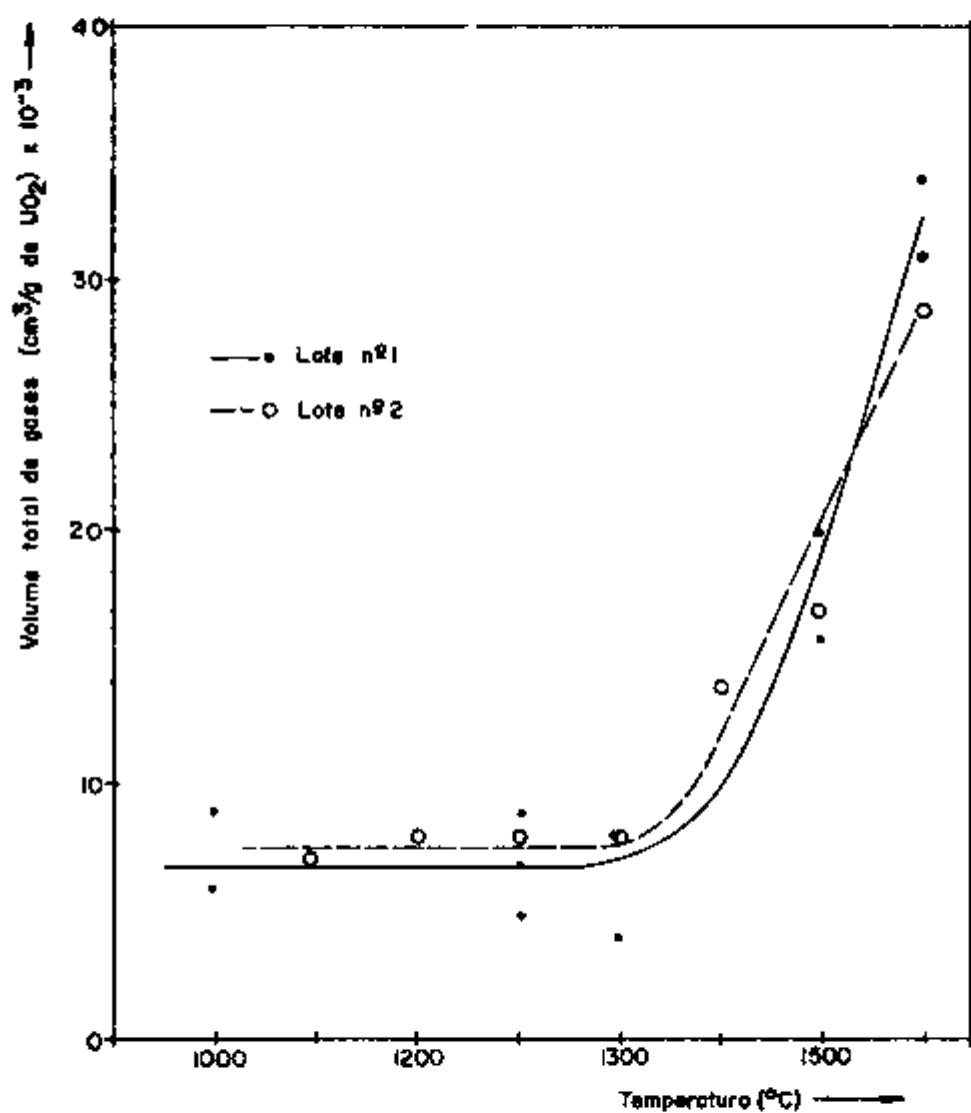


Figura III-1: Variação do volume total dos gases com relação à temperatura de aquecimento da pastilha de  $\text{UO}_2$  para diferentes lotes.

A análise qualitativa de ambos os lotes revela a presença das seguintes espécies gasosas:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  e  $CO_2$ . Na tabela III-3 e III-4 são apresentadas as concentrações correspondentes a estes compostos em ppm ( $\mu g/g$  de  $UO_2$ ).

Apesar das experiências para a determinação da concentração dos gases em função da temperatura terem sido realizadas utilizando pastilhas diferentes de um mesmo lote, para cada temperatura, não é provável que uma possível diferença na concentração de impurezas previamente presentes nessas pastilhas, seja responsável por uma variação tão significativa na concentração dos gases liberados em função da temperatura.

Uma avaliação do erro na medida da concentração dos diferentes gases presentes nas pastilhas pode ser obtida através dos resultados mostrados na tabela III-3. Para  $CO$ ,  $N_2$  e  $CO_2$  a variação nos resultados para grupos de pastilhas aquecidas a uma determinada temperatura é próxima de 100%, sendo mais acentuada para temperaturas menores. Para o hidrogênio a variação nos resultados chega até 200% para temperaturas baixas.

Dos resultados mostrados na tabela III-4, relativos as pastilhas do lote nº 2, observa-se que as concentrações de  $CO$ ,  $N_2$  e  $CO_2$  não são alteradas com a variação da temperatura de aquecimento das pastilhas. O mesmo não acontece com a concentração do hidrogênio que aumenta consideravelmente a partir dos 1500°C. Daí conclui-se que a variação do volume total dos gases oclusos em função da temperatura - (V.Fig.III-1 e III-2) é ocasionada principalmente pela libe-

Tabela III-3: Análise dos gases extraídos das pastilhas de  $UO_2$  pertencentes ao lote nº 1.

Pastilha nº	Temperatura de aquecimento (°C)	Composição dos gases em ppm		
		$H_2$	CO	$N_2$ $CO_2$
1	1000	1	11	2 <1
2	1000	2	8	<1 <1
3	1300	3	10	<1 <1
4	1300	1	5	1 2
5	1300	1	8	<1 2
6	1400	1	9	1 2
7	1400	1	4	<1 <1
8	1600	10	9	3 <1
9	1600	14	12	2 1
10	1700	16	11	3 2
11	1700	18	8	3 1



Tabela III-4: Análise dos gases extraídos das pastilhas de UO<sub>2</sub> pertencentes ao lote nº 2

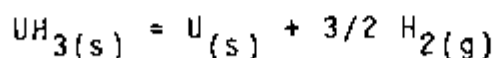
Pastilha nº	Temperatura de aquecimento (°C)	Composição dos gases em ppm			
		H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	1100	2	4	2	1
2	1200	3	4	2	1
3	1300	3	6	1	1
4	1400	3	4	3	1
5	1500	11	<1	2	1
6	1600	11	1	3	2
7	1700	22	2	3	1

ração do hidrogênio ocluso nas pastilhas de  $UO_2$ . Os outros compostos  $CO$ ,  $N_2$  e  $CO_2$  são liberados durante o aquecimento das pastilhas a temperaturas baixas, isto é, a  $1000^{\circ}C$  ou  $1100^{\circ}C$ .

Uma consequência desse resultado é que o controle de gases oclusos em pastilhas de  $UO_2$  poderia ser feito somente pela determinação da concentração do hidrogênio, que é também o componente gasoso cuja liberação, pela pastilha de  $UO_2$ , dentro do elemento combustível, pode causar maiores danos, pois reagindo com o Zircaloy forma hidretos de zircônio, que é um composto altamente corrosivo, podendo alterar suas propriedades mecânicas e metalúrgicas ocasionando até seu trincamento.

### III-3 Origem dos gases oclusos

A presença de hidrogênio ocluso na pastilha de  $UO_2$  é provavelmente devido a absorção desse gás durante o processo de sinterização das pastilhas (CF. Ítem II-1). O gás hidrogênio também pode ser procedente da decomposição de hidreto de urânio. É o caso do  $UH_3$ , cuja formação pode ocorrer durante a fabricação das pastilhas de  $UO_2$ , podendo a pastilha liberar hidrogênio durante o aquecimento de acordo com a seguinte reação:



(Detalhes, ver reação A.1, do apêndice A).

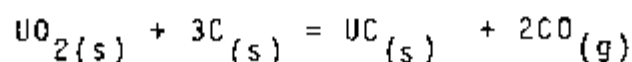
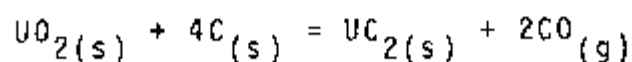
A decomposição de vapor de água retido por adsorção, durante a armazenagem das pastilhas, é outro fator que pode contribuir para presença de hidrogênio como gás

ocluso. Tal processo, nas condições em que as experiências são realizadas neste trabalho, podem favorecer termodinamicamente a decomposição das moléculas de água (Ver apêndice A). A decomposição da molécula de água pode ser minimizada desumidificando a pastilha de  $UO_2$  antes da realização da experiência de extração dos gases oclusos.

Certas impurezas presentes na pastilha de  $UO_2$ , tais como Ni, Cu, Fe e Al (V.Tab. I-2), podem formar hidretos metálicos na presença do gás hidrogênio durante a sinterização (17). Estes hidretos metálicos podem liberar hidrogênio durante o processo de desgaseificação da pastilha, sendo este fenômeno outro fator que pode contribuir na presença de hidrogênio nas pastilhas de  $UO_2$ .

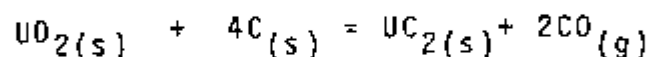
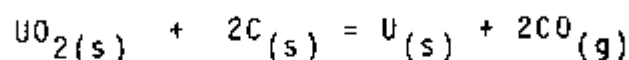
A formação de monóxido de carbono, também encontrado como gás ocluso nas pastilhas de  $UO_2$  (V.Tab.III-3 e III-4), pode ocorrer durante a fabricação do combustível no estágio de sinterização, desde que o carbono conste como impureza no material.

As impurezas de carbono podem se apresentar nas pastilhas tanto na forma sólida quanto na gasosa, como CO e  $CO_2$  retido nos poros. A formação de moléculas de CO durante o processo de sinterização pode ocorrer segundo os dois mecanismos expressos pelas seguintes reações:



(Detalhes, ver reações A.4 e A.5, do apêndice A). As moléculas de CO são posteriormente retidas nos poros do material

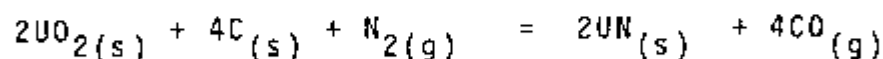
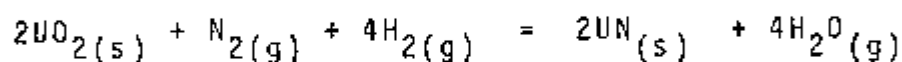
cerâmico. A formação do CO durante o processo de aquecimento das pastilhas de  $UO_2$ , pode ocorrer segundo os mecanismos:



(Detalhes, ver reações A.3 e A.4 do apêndice A). Propomos experiências, tais como a detecção de carbetos de urânio por meio da técnica de difração de raios-X, capazes de elucidar se o monóxido de carbono é formado durante a sinterização ou durante a extração dos gases oclusos.

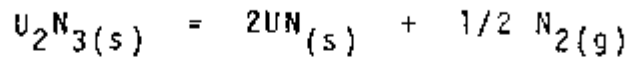
A presença de nitrogênio nas pastilhas de  $UO_2$  (V.Tab. III-3 e III-4) pode ser atribuída a dois processos: decomposição de nitretos de urânio, presentes como impurezas no material cerâmico e armazenagem de moléculas de nitrogênio nos poros das pastilhas de  $UO_2$  durante a sinterização, pois a atmosfera gasosa usada nesta etapa de fabricação pode conter tais impurezas.

O mononitreto de urânio (UN) é formado durante a sinterização através das seguintes reações:



(Detalhes, ver reações A.6 e A.11 do apêndice A). O UN é estável em vácuo até  $1700^{\circ}C$ , no entanto o sesquinitreto de urânio ( $U_2N_3$ ) pode liberar nitrogênio, nas condições em que as pastilhas de  $UO_2$  são aquecidas para a extração de gases

occlusos, segundo a seguinte reação:



Nas várias análises realizadas nas pastilhas de  $UO_2$ , obteve-se baixas concentrações de  $CO_2$  (V.Tab.III-3 e III-4).

Existe uma possibilidade de que o carbono, constituinte do cadinho no qual a pastilha de  $UO_2$  é aquecida, altere os resultados das diferentes espécies gasosas inicialmente existentes. Esta hipótese pode ser verificada substituindo-se o cadinho de grafita por um de platina-ródio (90% - 10%). Os resultados são apresentados na tabela III-5.

Tabela III-5: Análise dos gases extraídos das pastilhas de  $UO_2$  utilizando-se um cadinho de Pt-Rd(90%-10%)

Temperatura de aquecimento(°C)	Volume total dos gases( $cm^3/g$ de $UO_2$ )	Composição dos gases (ppm)			
		$H_2$	CO	$N_2$	$CO_2$
1700	0,022	18	7	3	1
1700	0,019	20	4	2	1

Estes resultados contradizem a hipótese inicial da formação de outras espécies gasosas causadas por uma reação entre a grafita e as impurezas, já que as porcentagens das espécies gasosas não foram alteradas substancialmente com respeito aos resultados anteriores.

O comportamento da liberação das diferentes espécies gasosas das pastilhas sinterizadas de  $UO_2$ , não podem ser demonstradas apenas termodinamicamente, como é discutido

no apêndice A, já que a cinética de reação e a difusão das bolhas gasosas num material cerâmico são também de grande importância. Por exemplo, os compostos localizados próximos a superfície da pastilha possuem uma velocidade de escape maior que aqueles armadilhados em poros internos. A difusão de bolhas gasosas em materiais cerâmicos, em pastilhas de  $UO_2$ , tem sido estudada por vários pesquisadores (15). Uma conclusão destes estudos demonstram que a mobilidade de uma bolha gasosa depende do tamanho da bolha, da temperatura da amostra e do mecanismo de difusão ainda não estabelecido.

Os resultados obtidos neste trabalho e as discussões realizadas neste capítulo enfatizam a importância do forno e da atmosfera de sinterização a qual as pastilhas de  $UO_2$  são submetidas. Uma análise cuidadosa da matéria-prima a qual origina o  $UO_2$ , grau cerâmico, é de grande valor para a obtenção de uma pastilha sinterizada com o mínimo de resíduos gasosos.

## C A P Í T U L O     I V

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- 1) A introdução de uma bomba Toepler acoplada a um medidor Mcleod, previamente calibrado, resultou num limite mínimo de detecção menor que aquele obtido em experiências anteriores (22). O limite de  $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $\text{UO}_2$  assim obtido, melhora a precisão na determinação das quantidades gasosas extraídas dos combustíveis nucleares.
- 2) Observou-se nas pastilhas de  $\text{UO}_2$  utilizadas neste trabalho, uma redução no volume total de gases oclusos quando comparado com o volume total médio obtido em trabalhos anteriores (22). Para as pastilhas deste trabalho o maior volume obtido foi de  $0,034 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $\text{UO}_2$  enquanto nos trabalhos anteriores foi encontrado um valor médio de  $0,074 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $\text{UO}_2$ .
- 3) A técnica de espectrometria de massa demonstrou ser adequada para a realização de análises qualitativas e quantitativas dos gases oclusos nas pastilhas de  $\text{UO}_2$ , devido a sua alta sensibilidade de detecção dos diferentes compostos gasosos.
- 4) O volume total dos gases oclusos nas pastilhas de  $\text{UO}_2$  obtido neste trabalho a  $1700^\circ\text{C}$ ,  $0,034 \text{ cm}^3/\text{g}$  de  $\text{UO}_2$  e

0,029 cm<sup>3</sup>/g de UO<sub>2</sub> para o 1º e 2º lote respectivamente, estão abaixo do limite estabelecido pela ASTM ( American Society For Testing and Materials) no que diz respeito a quantidade total de gases oclusos.

- 5) O estudo termodinâmico realizado para a investigação dos compostos gasosos oclusos nas pastilhas de UO<sub>2</sub>, mostrados no ítem III-2, não é suficiente para elucidar as possíveis formações ou decomposições dos diferentes compostos presentes como impurezas nas pastilhas de UO<sub>2</sub>. É necessário um estudo mais minucioso da cinética das reações e da difusão das bolhas gasosas dentro do material cerâmico.
- 6) As discussões realizadas no capítulo anterior enfatizam a importância do processo de sinterização, onde possíveis contaminações podem acontecer. Um controle rigoroso do gás de sinterização deve ser mantido durante todo o processo.
- 7) As análises dos gases oclusos das pastilhas sinterizadas de UO<sub>2</sub> utilizadas neste trabalho, demonstraram a presença dos seguintes compostos: H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

O estudo realizado neste trabalho da variação das concentrações destes compostos em função da temperatura de aquecimento das pastilhas de UO<sub>2</sub>, demonstraram que os compostos CO, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são liberados totalmente a temperatura de 1000°C a 1100°C. O hidrogênio é liberado a partir dos 1500°C, sendo que a 1700°C é o composto que contribui com a maior quantidade no volume total dos gases. Portanto outro

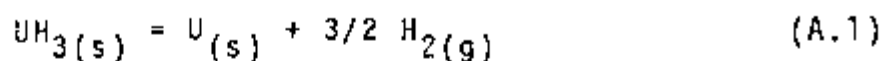


método sugerido para a análise do volume total dos gases oclu sos nas pastilhas de  $UO_2$ , é a determinação somente da concentração de hidrogênio presente nas pastilhas, a uma temperatura de 1700°C.

APÊNDICE A

A-1 Sistema hidrogênio-urânio

O sistema hidrogênio-urânio é constituído de uma fase estável  $\text{UH}_3$  a qual se apresenta em duas diferentes formas cristalográficas:  $\delta\text{-UH}_3$  e  $\epsilon\text{-UH}_3$ . A fase  $\delta\text{-UH}_3$  é formada a partir da reação do pó de urânio com hidrogênio a  $-40^\circ\text{C}$  e se decompõe a  $250^\circ\text{C}$ . A fase  $\epsilon\text{-UH}_3$  é formada a partir da reação do urânio metálico com hidrogênio a  $250^\circ\text{C}$  ou pela adsorção de hidrogênio pelo dióxido de urânio a  $460^\circ\text{C}$  (8, 23). Esta fase se decompõe a  $450^\circ\text{C}$  em vácuo ou numa atmosfera inerte. A reação de decomposição do trihidreto de urânio é descrita pela seguinte equação (11):



A decomposição da molécula de água é descrita pela seguinte equação:



J.W.Mellor (14) estudou a decomposição desta molécula à pressão atmosférica e para diferentes temperaturas. Estes resultados são apresentados na figura III-2, onde é observada a probabilidade de decomposição da molécula de água em função da temperatura. Numa temperatura de  $1700^\circ\text{C}$ , que é a temperatura de extração de gases oclusos nas pastilhas de  $\text{UO}_2$ , o grau de decomposição da molécula de água é de 3%.

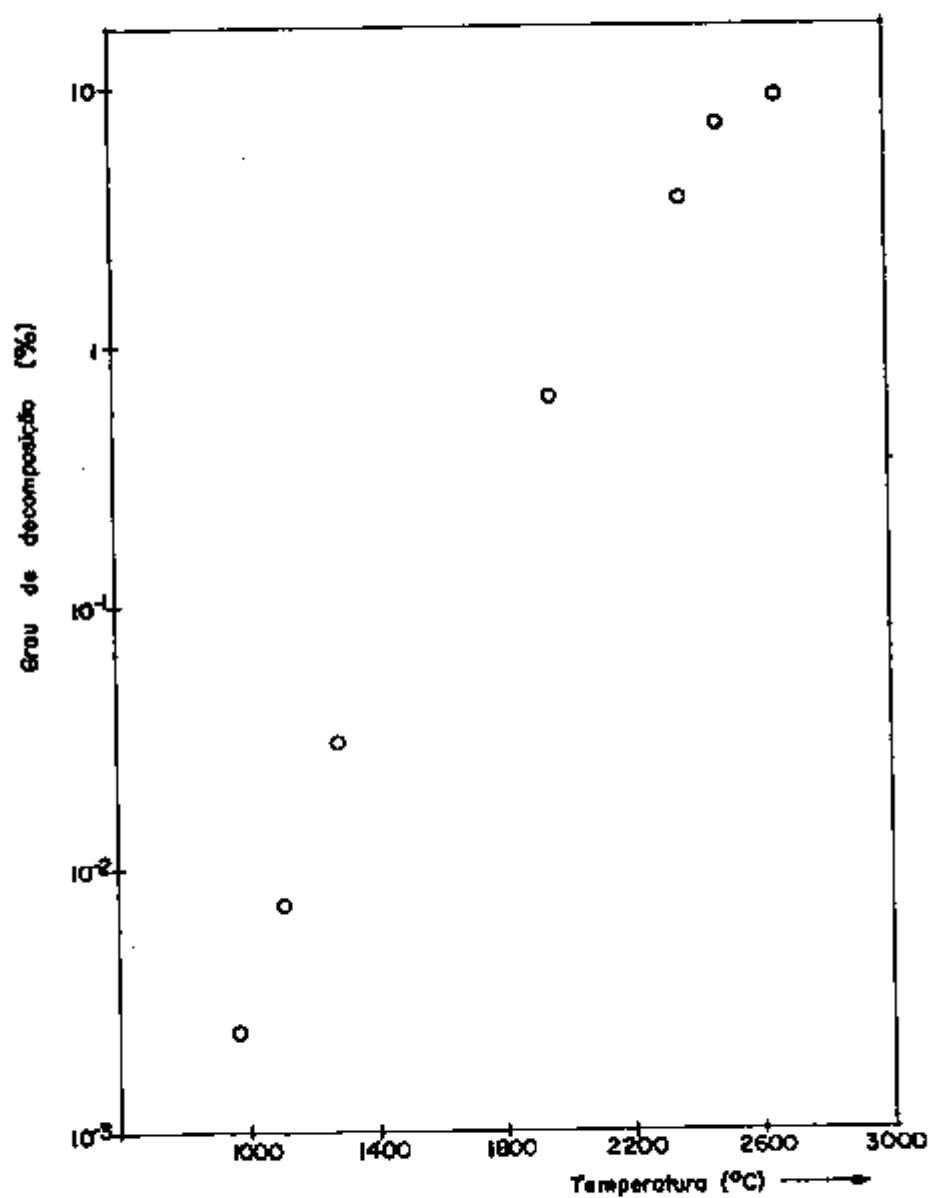
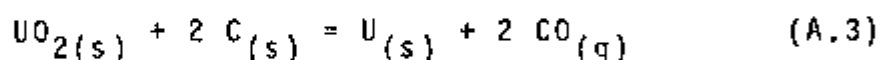


Figura III - 2: Decomposição da molécula da água a 1 atm.

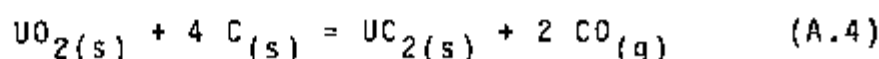
A-2 Sistema carbono-urânio

O carbono na sua forma sólida pode reagir com  $UO_2$  tendo como produto a liberação de CO, de acordo com a seguinte reação:



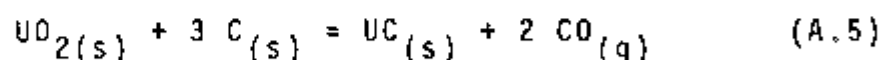
Para baixas pressões, a energia livre de formação dessa equação é 23,8 Kcal/mol a  $1700^\circ C$  (26).

Outro possível mecanismo de formação de monóxido de carbono é expresso pela seguinte reação:



Nessa reação temos como produto, além de CO, a formação de  $UC_2$  na forma sólida. Essa reação tem uma energia livre de formação igual a 8,4 kcal/mol nas condições de temperatura e pressão do sistema de extração de gases (26) e uma energia livre de formação igual a -8 kcal/mol nas condições de temperatura e pressão de sinterização. O valor negativo dessa energia nessas condições indica que essa reação é espontânea.

Outra reação que deve ser considerada durante o processo de sinterização é a formação de UC seguido por uma liberação de CO:

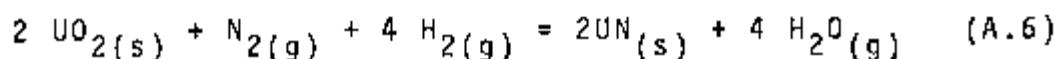


O monocarbeto de urânio é um produto mais estável que o dicarbeto de urânio a temperaturas de sinterização, pois embora não se conheça o valor exato, sabe

-se que a energia livre de formação é menor (7). A reação expressa pela equação A.5 é espontânea nas condições termodinâmicas de sinterização.

### A-3 Sistema nitrogênio-urânio

A formação de monóxido de urânio ocorre a partir de duas possíveis reações entre o  $UO_2$  e  $N_2$ . A reação A.6 exprime a formação do monóxido de urânio a partir destes dois compostos na presença de hidrogênio, tendo como segundo produto a água:



A energia livre de formação dessa reação é igual a 189 kcal/mol para uma temperatura de  $1700^\circ C$  e à pressão atmosférica. Isto significa que a reação A.6 não ocorre espontaneamente nessas condições. No entanto, estudos realizados anteriormente por outros pesquisadores (7), estabelecem as condições de espontaneidade desta reação, pois a constante de equilíbrio da reação A.6 para uma temperatura de  $1700^\circ C$ , é:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^4}{P_{H_2}^4 P_{N_2}} = 10^{-21} \text{ (mm Hg)}^{-1} \quad (A.7)$$

Supondo-se que há 0,2% de nitrogênio como impureza na atmosfera de sinterização e que essa reação

ocorre para uma pressão de hidrogênio igual a 1 atm, a pressão parcial da água é calculada da seguinte forma:

$$\left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^4 = P_{N_2} K_P = 2 \times 10^{-24} \quad (A.8)$$

$$P_{H_2O} = 9,05 \times 10^{-4} \text{ mm Hg} \quad (A.9)$$

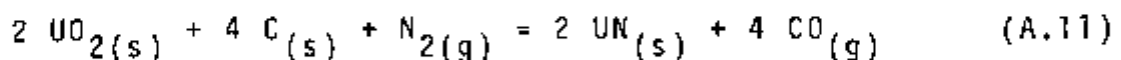
A temperatura na qual a pressão de vapor da água é igual a  $9 \times 10^{-4}$  mm Hg é  $90^\circ\text{C}$ . Isto significa que para a reação A.6 ocorrer, o hidrogênio utilizado na síntese deve ser super-seco.

A presença de carbono como impureza no material, favorece a formação de nítretos de urânio a partir da reação do dicarbeto de urânio com nitrogênio:



Como visto anteriormente, o dicarbeto de urânio é formado a partir da reação A.4.

As reações A.4 e A.10 podem ser expressas numa única equação:



A energia de formação dessa reação é 47 kcal/mol a  $1700^\circ\text{C}$  e à pressão atmosférica. A reação A.11 se desloca para a direita, sendo a constante de equilíbrio desta reação:

$$K_p = \frac{P_{CO}^4}{P_{N_2}} \quad (A.12)$$

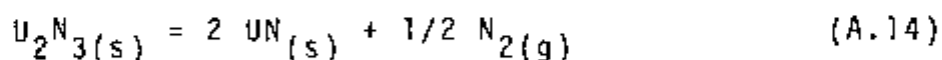
igual a  $6,2 \times 10^{-6}$  (mm Hg)<sup>3</sup> a 1700°C. Considerando as mesmas suposições anteriores, a condição para que essa reação se ja espontânea é:

$$P_{CO} = 1,055 \times 10^{-2} \approx 1\% \quad (A.13)$$

isto é, aproximadamente 1% de monóxido de carbono na atmosfera de sinterização.

Embora não se conheça até o presente um diagrama de fase elaborado, sabe-se que o sistema urânio-nitrogênio contém duas fases heterogêneas, UN e U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> e um composto formado a partir da decomposição do sesquinitreto de urânio submetido a altas pressões. Este composto é o UN<sub>2</sub> que apresenta uma estrutura do tipo fluorita. O mononitreto de urânio UN é estável em vácuo até 1700°C, funde-se a 2630°C ± 50°C e sinteriza-se a 2300°C (11).

O U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> libera nitrogênio em vácuo a temperaturas próximas de 700°C a 800°C, sendo que a 1300°C foi observada a sua decomposição formando UN e N<sub>2</sub>, segundo a seguinte reação:



Em altas pressões o U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> se decompõe formando UN e UN<sub>2</sub> a 1300°C, com um decréscimo no seu volume de aproximadamente 13% (24). As solubilidades do nitrogênio no urânio metálico e do urânio no mononitreto UN são limitadas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for sintered uranium dioxide pellets. Philadelphia, Pa., 1979. (ANSI/ASTM C776-79).
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Total gas in reactor grade uranium dioxide pellets. Philadelphia, Pa., 1972. (ASTM Technical publication, C.696).
3. ANDERSON, C.; BISHOP, C.; BOLTAX, A; RAY, W. Oxide fuel elements development. Madison, Pa., Westinghouse Electric Co., 1971. (Ward-4210-T-3-8).
4. ASHCRAFT, R.W. Analysis of mass spectrometer data by weighted least squares. Amarillo, Tex., Mason & Hanger, 1975. (MHSMP-75-20v).
5. ASHCRAFT, R.W. Error analysis of mass spectrometer data. Amarillo, Tex., Mason & Hanger, Dec. 1976. (MHSMP-77-5k).
6. ASPINAL, M.L. Vacuum fusion analysis with a mass spectrometer. Analyst, 91: 33, 1966.
7. BELLE, J. Uranium dioxide: properties and nuclear applications. Washington, D.C., United States Atomic Energy Commission, 1961.
8. BELLE, J.; BERRIN, L.; CLAYTON, J.C.; COHEN, I.; MARKOWITZ, J.M.; PADDEN, T.R. Iron, carbon and nitrogen impurities in PWR-2 seed fuel. Pittsburgh, Pa., Bettis Atomic Power Lab., Dec. 1961. (WAPD-251).
9. BIGUENET, C. Spectrométrie de masse dans l'analyse des gaz résiduels. Le Vide, 27 (159):143-51, 1972.



10. CARLSON, M.C.J. Water and sorbed-gas content of hypostoichiometric mixed oxide fuel pellets. Richland, Wash., WADCO Corporation, Sep. 1970. (WHANSA--77).
11. KATZ, J.J.; RABINOWITCH, E.I. Chemistry of uranium. New York, MacGraw-Hill, 1951.
12. KISER, R.W. Introduction to mass spectrometry and its applications. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965.
13. KUBACHEWSKI, O.; EVANS, E. La thermochemie en metallurgie. Paris, Gauthier-Villars, 1964.
14. MELLOR, J.W. Mellor's modern inorganic chemistry. London, Longmans Green, 1952.
15. MIKHLIN, E. The mobility of ingranular gas bubbles in  $UO_2$ . J. Nucl. Mater., 87 : 405-8, 1979.
16. MILAGRO, P. Control analítico de gases em metais de intereses nuclear. Energ. Nucl. (Madrid), 50: 537-48, 1967.
17. MULLER, W.M.; BLACKLEDGE, J.P.; LIBOWITZ, G.G. Metal hydrides. New York, N.Y., Academic Press, 1968.
18. OLANDER, D.R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. Springfield, Wa., ERDA-Technical Information Center, 1976.
19. OSBERGHAUS, O. A new high frequency mass spectrometry. In: ATOMIC ENERGY RESEARCH ESTABLISHMENT. Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry : proceedings of the conference on..., held in Harwell, 13-16 September, 1955. London, 1955. p.248-55.
20. PAULIN F9, P.I. Atrito interno em dióxido de urânio. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).

21. QUILL, L.L. The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials. New York, MacGraw-Hill, 1950.
22. RIELLA, H.G. Determinação de gases residuais em pastilhas de urânio. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado. Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-114).
23. ROBERTS, L.E.J. The adsorption and absorption of gases by uranium dioxide. Harwell, March 1953. (AERE-C/R 887).
24. ROUGH, F.A.; BAUER, A.A. Uranium and thorium alloys. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.
25. SINCLAIR, U.M.; DAVIES, E.; MELHWISH, R. Determination of nitrogen in uranium-plutonium oxides. Talanta, 12: 841-5, 1965.
26. SLOMAN, H.A.; HARVEY, A. Fundamental reaction in the vacuum fusion method and its application to the determination of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in Mo, Th, Ti, U, V and Zr. J. Inst. Metals, 80: 391-405, 1952.
27. SOUCHET, R.; SARRAU, J.; VALDENER, G. Analyse des gas residuels en ultra-vide. Vide, 27(159):125-42, May 1972.
28. TOLK, A.; VAN RAAPHORST, J.G. Analysis of unirradiated uranium oxide nuclear fuel. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical methods in nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on ... held in Vienna, 1972. p.175-85.
29. VANCE, D.E.; SMITH, M.E.; WATERBURY, G.R. Determination of total amount of volatiles in mixed-oxide reactor fuel pellets. New Mexico, Los Alamos Scientific Lab., Feb. 1973. (LA-S 108).