

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

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE
(U,Th)O₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Nelson Batista de Lima

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre" na
Área de Concentração: Tecnologia Nuclear

Orientador:

Dr. Kengo Imakuma

SÃO - PAULO
1982

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

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE $(U,Th)O_2$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nelson Batista de Lima

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para
obtenção do grau de "Mestre" na
Área de Concentração: Tecnologia Nuclear

Orientador:

Dr. Kengo Imakuma

SÃO PAULO
1982

À

*minha mãe, Cleide
e Davi.*

Agradeço ao :

DR. KENGO IMAKUMA pela orientação e incentivo no desenvolvimento dos trabalhos.

PRONUCLEAR pelo apoio financeiro.

IPEN, pelas facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

WILSON ROBERTO DOS SANTOS, do CEQ, pela produção das microesferas de urânio-tório.

DOMINGOS DE OLIVEIRA pela ajuda na sinterização das pastilhas.

OSÉ DA SILVA GUIMARÃES pelas confecção dos desenhos.

EGIBERTO, IRENE, JOÃO CARLOS, MIRIAN, PAULO, SILVIO, TANIA e VERA pela amizade, união, apoio e colaboração.

RESUMO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE (U,Th)O₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nelson Batista de Lima

Realizou-se um estudo de formação de solução sólida de (U,Th)O₂ por difração de raios-X. Para acompanhar a formação de solução sólida, foi utilizado o método de simulação do perfil, com uma modificação introduzida neste trabalho, que traz vantagens sob o ponto de vista experimental.

Foram preparados pós provenientes de 2 processos, para se acompanhar a formação de solução sólida: mecânico e hidrolítico.

Após o processo de calcinação dos pós, via processo hidrolítico, duas fases foram observadas: uma pseudo-hexagonal e outra f.c.c.

A fase f.c.c. é devido a um princípio de formação de solução sólida (U,Th)O₂ e existem evidências que a outra seja devida a formação de solução sólida 2UO₃·(U,Th)O₂.

O comportamento dos óxidos mistos, provenientes do processo mecânico, foi idêntico ao descrito na literatura.

A energia de ativação medida, para o processo hidrolítico foi de 10 ± 1 Kcal/mol, o qual é muito abaixo do valor encontrado nas fontes literárias, para o processo mecânico, que está em torno de 80 Kcal/mol. A baixa energia de ativação para o processo hidrolítico, pode ser atribuído, ao fato de ocorrer a dissociação dos sais de urânio e tório já no início do processo.

ABSTRACT

STUDY OF FORMATION OF (U,Th)O₂ SOLID SOLUTION BY X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE

Nelson Batista de Lima

Study on the formation of the solid solution of (U,Th)O₂ was realized using X-ray diffraction technique. The solid solution formation was observed by using modified simulation methods line profile, which was introduced in this work and has advantage in the point of experimental study.

For the study of solid solution formation, two process, mechanical and hydrolitic, were employed in the preparation of the powder samples.

After calcination process of the powders by hidrolitic processes, two phases were observed namely: pseudo-hexagonal and f.c.c.

The f.c.c. phase is due a degree of solid solution formation (U,Th)O₂, and is observed that the other phase is due a solid solution formation 2UO₃.(U,Th)O₂.

The behaviour of mechanical process mixed oxide were identical to that described in the literature source.

The measured activation energy, for hydrolitical process, was about 10 Kcal/mol, is quite different of 80 Kcal/mol reported in literature for mechanical process.

The lower activation energy for hydrolitical process, is ascribed to the fact that a dissociation of the thorium and uranium salts already has occurred in the beginning of the process.

ÍNDICE

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Aspectos gerais	1
I.2 - Objetivos	
II - ESTUDOS PRELIMINARES	4
II.1 - Tório e urânio como combustível nuclear	4
II.1.1 - Tório como combustível	4
II.1.2 - Tório e urânio em reatores tipo PWR ...	4
II.2 - Solução sólida	7
II.2.1 - Formação de solução sólida	7
II.2.2 - Oxidação de solução sólida	8
II.3 - Métodos de mistura	9
II.3.1 - Processo sol gel	9
II.3.2 - Processo hidrolítico	10
II.3.3 - Processo mecânico	10
III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
III.1 - O fenômeno de difração	13
III.2 - Técnica de difratometria	16
III.3 - Estrutura cristalina	18
III.3.1- UO_2	18
III.3.2- ThO_2	21
III.3.3- U_3O_8	21
III.4 - Solução sólida	25
III.4.1- Geral	25
III.5 - Mecanismo de formação	28

	Pág.
III.6 - Método de simulação do perfil	30
III.7 - Energia de ativação	32
III.8 - Tamanho médio dos cristalitos	34
III.8.1- Geral	34
III.8.2- Deconvolução do perfil de raios-X	35
IV - PARTE EXPERIMENTAL	39
IV.1 - Instrumental	39
IV.1.1 - Difratorômetro	39
IV.1.2 - Fornos	40
IV.1.3 - Prensa	40
IV.1.4 - Gás	41
IV.2.1 - Preparação dos pós	41
IV.2.2 - Redução dos pós	43
IV.2.3 - Sinterização dos pós	43
IV.2.4 - Tamanho médio dos cristalitos	44
IV.2.5 - Parâmetro de rede	46
IV.2.6 - Caracterização de solução sólida	46
V - DADOS EXPERIMENTAIS, TRATAMENTO DE DADOS E DISCUSSÃO	47
VI - CONCLUSÃO	77
APÊNDICE I	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

INTRODUÇÃO

I.1 - Aspectos gerais

O Brasil ao entrar no campo da energia nuclear, optou pela aquisição da tecnologia de reatores tipo PWR (Pressurized Water Reactor).

O primeiro reator instalado em Angra dos Reis, com capacidade de 600 MWe, encontra-se em fase de testes e brevemente entrará em operação comercial, sendo que os demais ainda estão em fase de instalação.

Estes reatores deverão utilizar como combustível o urânio natural levemente enriquecido, embora em reatores desse tipo já tenha sido testado óxidos mistos de urânio e tório, com resultados satisfatórios^(4,28,17).

Devido o aumento da competitividade nuclear, aumentou a expectativa da demanda de combustível nuclear. Em 1970 o preço do Kg de U_3O_8 não era alto, sendo da ordem de US\$ 25/Kg. Em 1975 o preço era da ordem de US\$ 45/Kg, alcançando o preço de US\$ 100/Kg em 1981.

O preço do tório não sofreu grandes aumentos, mantendo o preço de US\$ 25/Kg de ThO_2 . Todos esses fatos aumentaram o interesse na utilização do tório como combustível nuclear⁽²⁹⁾.

Para o Brasil esses fatos constituem-se em vantagens, pois possui reservas de tório muito maiores do que as de urânio (Tabela I.1)⁽²⁹⁾.

Pelo exposto, a conclusão lógica seria uma possível utilização de combustíveis mistos de urânio-tório, em reatores tipo PWR, instalados em Angra dos Reis.

Combustíveis mistos de urania-tória podem ser utilizados de duas maneiras em reatores nucleares. Uma delas, é concentrar UO_2 em algumas regiões do caroço e ThO_2 em outras. Uma outra maneira, é interdifundir os átomos de urânio para a estrutura cristalina do tório e vice-versa, formando solução sólida, a qual influi no comportamento estrutural dos óxidos.

A formação de solução sólida $(\text{U,Th})\text{O}_2$ será o objeto deste estudo.

TABELA I.1 - Fontes de tório e urânio.

País	Res. de Urânio		Res. de tório		razão Th/U	
	Razoal. asseg.	Adic. est.	Razoal. asseg.	Adic. est.	Razoal. asseg.	Adic. est.
Austrália	365000	85000	21000	0	0,06	0,05
Brasil	2000	10000	68000	1200000	5,66	57,64
Canadá	191000	668000	54000	293000	0,28	0,44
Egito	-	-	15000	280000	-	-
Finlandia	3000	-	-	60000	-	20,00
Índia	32000	26000	319000	-	9,97	5,50
Turquia	4000	1000	330000	440000	82,50	154,00
USA	543000	899000	122000	278000	0,22	0,28

I.2 - Objetivos

Este trabalho tem por finalidade caracterizar a formação da solução sólida de $(U,Th)O_2$, para diferentes razões de U/Th (1/1, 3/2, 7/3 e 4/1), provenientes do processo hidrolítico e compará-lo com o processo mecânico.

Para esse fim, utilizou-se a técnica da difratometria de raios-X, procurando-se estudar o efeito da temperatura e do tempo de formação de solução sólida e também o efeito envolvido no processo de obtenção das misturas.

ESTUDOS PRELIMINARES

II.1 - Tório e urânio como combustível nuclearII.1.1 - Tório como combustível

A importância do elemento fértil Th-232, reside no fato de poder se transmutar em U-233, isótopo físsil (Figura 2.1), cujas características nucleares, permitiriam em princípio, aumentar a taxa de conversão em reatores térmicos e mesmo se produzir mais combustível físsil do que se consome, tanto em reatores térmicos como rápidos^(4,29).

II.1.2 - Tório e urânio em reatores tipo PWR

Muitos trabalhos tem sido realizados sobre a utilização de tório e urânio em reatores tipo PWR, e na maioria dos casos, o desempenho da mistura UO_2-ThO_2 mostrou ser similar ao UO_2 puro.

Algumas diferenças foram observadas nas pro-

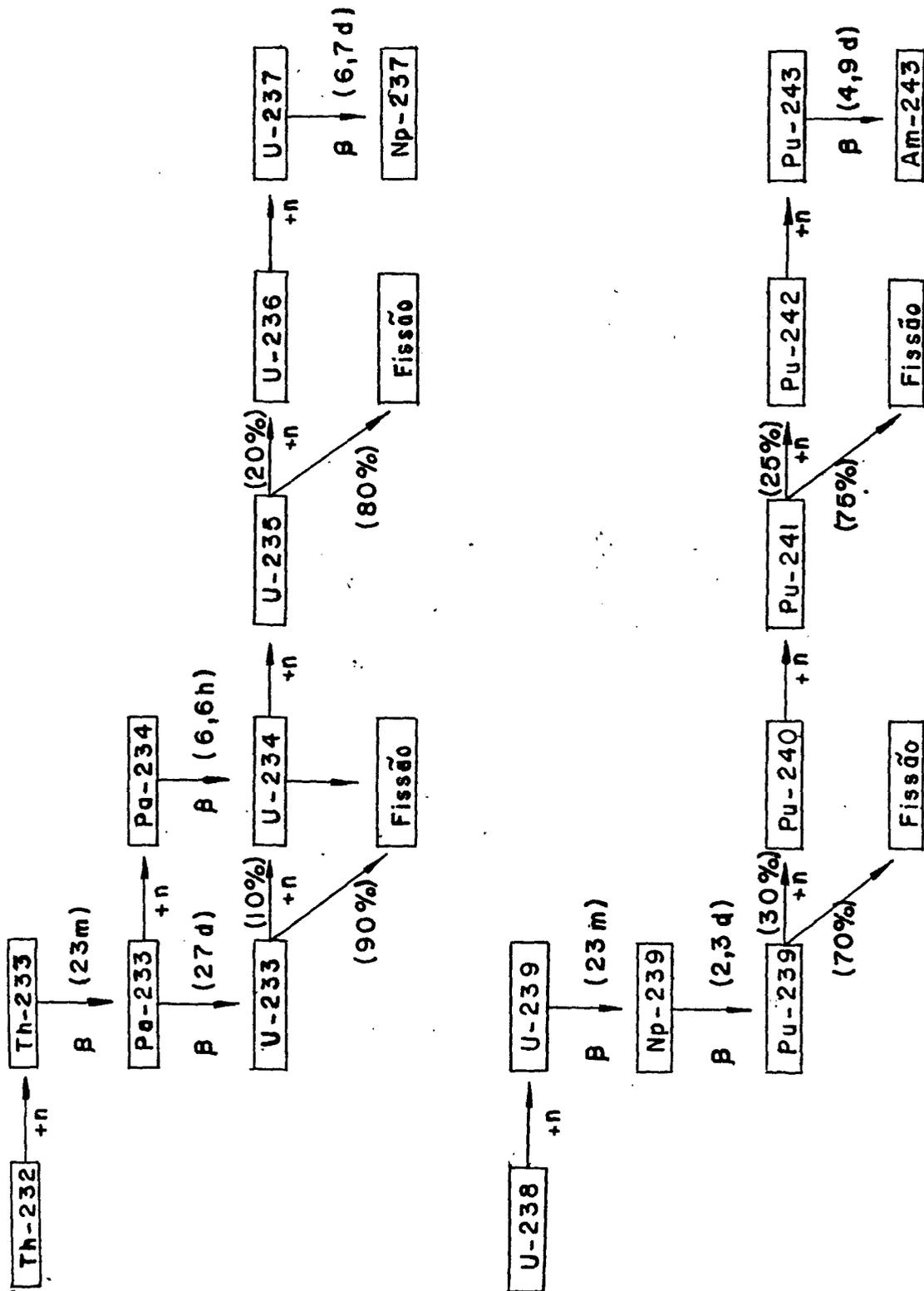


FIGURA 2.1 - Cadeias de Nuclídeos originários do U-238 e do Th-232^(*).

(*) As probabilidades mostradas são para um espectro térmico típico de neutrons.

priedades físicas do combustível irradiado, em relação ao do UO_2 puro, decorrente do maior ponto de fusão e menor pressão de vapor do ThO_2 . A condutividade térmica tem comportamento semelhante ao UO_2 puro, há boa retenção dos gases de fissão e baixo inchamento e notável estabilidade na sua estrutura cristalina⁽³²⁾.

As experiências acumuladas, na utilização do ciclo misto urânio-tório em reatores tipo PWR, são provenientes do reator Indian Point (265 MWe) e do reator de água fervente ELK River (22 MWe). Esses reatores inicialmente utilizaram tório e urânio altamente enriquecido, passando posteriormente para o ciclo de urânio devido ao seu menor custo na época (1963)^(4,17).

Correa⁽⁴⁾ conclui que em reatores tipo PWR, como o de Angra dos Reis, é possível uma economia de até 30% no consumo de urânio, com a utilização de ciclo misto urânio-tório na proporção aproximada de 50% de tório. Embora esses resultados sejam uma primeira aproximação, indicam a viabilidade da mistura.

Esses trabalhos mostram uma avaliação para o uso do ciclo de tório e urânio como combustível nuclear em reatores tipo PWR, em termos de desempenho e custo de fabricação, apresentando resultados que podem ser considerados satisfatórios.

II.2 - Solução sólida

II.2.1 - Formação de solução sólida

Vários trabalhos sobre a formação de solução sólida $(U,Th)O_2$ foram publicados, onde são realizados estudos por difração de raios-X, condutividade térmica e condutividade elétrica, sendo que a energia de ativação varia de 50 a 80 Kcal/mol^(19,32,16).

Anderson⁽³⁷⁾ obteve solução sólida através da mistura de nitratos de urânio e tório de doze diferentes composições, calcinando no ar, reduzindo em atmosfera de hidrogênio e sinterizando a 1700°C.

Furuya⁽¹¹⁾ preparou uma série de soluções sólidas por co-precipitação de solução de nitrato misto de tório e urânio e amônia com subsequente aquecimento à 1300°C em ar ou hidrogênio por 3 horas.

Krisham et al⁽²⁰⁾, obtiveram solução sólida misturando ThO_2 (proveniente da calcinação de oxalato de tório) e UO_2 (proveniente da calcinação de DUA e redução em atmosfera de hidrogênio) e aquecendo-os por 2 horas à 1450°C.

Naito⁽²⁶⁾ obteve soluções sólidas $U_{1-x}Th_xO_2$ estequiométricas que foram preparadas pelo aquecimento de pastilhas prensadas da mistura dos óxidos, nas composições desejadas, na temperatura de 1700°C, em vácuo por 6 horas.

II.2.2 - Oxidação de solução sólida

Vários estudos foram realizados envolvendo o comportamento da solução sólida $(U,Th)O_2$ em condições de oxidação. Todos os trabalhos chegam a um ponto comum; a estabilidade da estrutura cristalina dessa solução, depende da temperatura e da porcentagem de ThO_2 presente.

Hund e Nielsen⁽¹³⁾ encontraram que a solução sólida de $(Th,U)O_2$ mantém a estrutura tipo fluorita, quando aquecida em ar a $1200^{\circ}C$, em solução contendo 56,5% de UO_2 , sendo esta a porcentagem limite para a estrutura fluorita nesta temperatura.

Anderson et al⁽³⁷⁾ notaram que a fase fluorita se mantinha estável a $1400^{\circ}C$, quando possuía até 78% de UO_2 . A discrepância desse caso com o anterior, foi atribuída aos diferentes métodos de preparações das amostras.

Cohem e Berman⁽²⁾ prepararam uma série de soluções sólidas, partindo de ThO_2 e UO_2 e estudaram o comportamento de oxidação na faixa de 500 a $1200^{\circ}C$, concluindo que soluções, contendo até 50% de UO_2 mantinham estrutura fluorita.

Todos esses trabalhos mostram uma evidente vantagem da solução sólida de $(U,Th)O_2$ sobre o UO_2 , no que tange a oxidação, pois é conhecido que o UO_2 oxida-se com facilidade e o excesso de oxigênio é prejudicial ao bom funcionamento de um reator nuclear.

II.3 - Métodos de misturas

Ao sinterizar uma pastilha para ser usada como combustível em um reator nuclear, a meta é obter densidades finais o mais próximo o possível da teórica.

Existem vários processos para a obtenção de urânio e tório para posterior sinterização: processo sol-gel, hidrolítico, mecânico, etc.

Os processos sol-gel e hidrolítico são utilizados na produção de microesferas para reatores tipo HTGR^(36,10). Os reatores do tipo PWR, utilizam pastilhas sinterizadas de UO_2 obtidas pelo processo mecânico.

Neste trabalho, fazemos um estudo desses processos verificando a viabilidade dos mesmos para a obtenção de pastilhas de $(U,Th)O_2$.

II.3.1 - Processo sol-gel

Este processo segue o diagrama de bloco da Figura 2.2.a^(35,36), onde é preparada uma solução em estado sol, contendo nitrato de tório, nitrato de uranila e amônia. O preparado sol é um líquido translúcido com cor vermelha escura, onde o valor do pH depende da razão Th/U, observando-se que a viscosidade decresce com o aumento da concentração de urânio.

A razão urânio-tório não pode exceder 1/3, pois provoca a precipitação de DUA durante a pré-neutraliza-

ção, depois que a viscosidade necessária é alcançada. O proposto por esse trabalho necessita de razões atômicas de urânio-tório maiores que o limite permissível por esse método, razão pela qual ele foi descartado.

II.3.2 - Processo hidrolítico

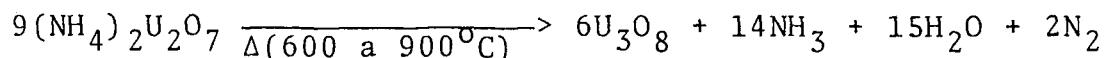
Este processo segue o diagrama do bloco da Figura 2.2.b, e está baseado na rápida solidificação de gotas de uma solução à temperatura de aproximadamente 90°C. Esta solução é preparada pela dissolução da uréia em nitrato de tório e nitrato de uranila em razões de tório e urânio previamente estabelecidas, e o sólido hexa é adicionado à temperatura de aproximadamente 10°C. Nesta temperatura a solução é meta estável, nenhum aumento na viscosidade ocorre em 24 horas, nenhuma precipitação é observada. Por meio de um gotejador a solução é injetada em uma coluna de óleo à temperatura de 90°C, sendo retirada em forma de microesferas^(9,10).

Após a lavagem em água quente ou amônia diluída na temperatura de 95°C, para remover o nitrato, uréia e excesso de hexa, as microesferas se tornam amareladas e turvas e são secas em estufas a 100°C por 12 horas.

II.3.3 - Processo mecânico

O diagrama de bloco desse processo é mostra-

do na Figura 2.2.c . Ao calcinarmos DUA ($(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$), ocorre a seguinte reação

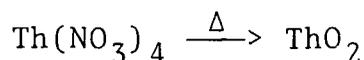


onde obtém-se o U_3O_8 na fase α com estrutura cristalina ortorrômbica e parâmetros de rede:

$a = 6,716 \pm 0,002\text{Å}$, $b = 11,964 \pm 0,003\text{Å}$, $c = 4,147 \pm 0,002\text{Å}$ segundo Kharkhanavala⁽²⁴⁾ e,

$a = 6,70\text{Å}$, $b = 11,91\text{Å}$, $c = 4,14\text{Å}$, segundo Wilson⁽⁵⁾.

Ao calcinarmos o nitrato de tório $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ a 900°C ocorre a reação:



Onde obtém-se o ThO_2 , com estrutura cristalina do tipo fluorita e parâmetro de rede de aproximadamente $5,591\text{Å}$ ⁽²⁾.

Mistura-se então nitrato de tório e DUA com razões de Th/U desejadas, calcina-se para produzir o pó para ser posteriormente reduzido, prensado e sinterizado.

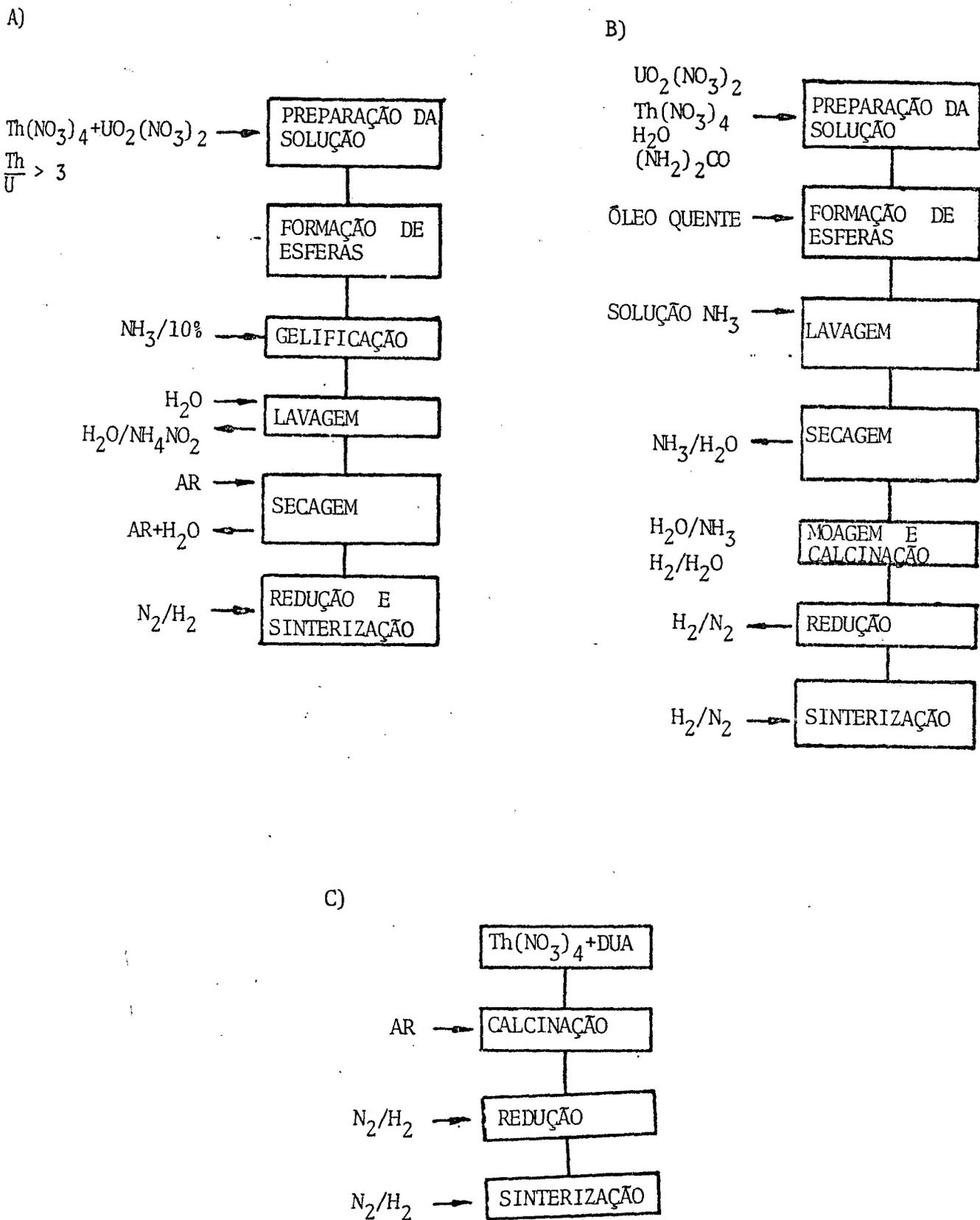


FIGURA 2.2 - Diagrama de bloco dos seguintes processos:

a) Processo hidrolítico

b) Processo sol-gel

c) Processo mecânico

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1 - O fenômeno da difração

Quando incidimos em um cristal um feixe de ondas, representado pela função de onda $\psi_k(r)$, o mesmo é espalhado pelos átomos, que possuem um potencial $U(r)$, de modo que a onda espalhada possui a função de onda $\psi_{k'}(r)$. Assim podemos escrever

$$|M_{k,k'}| = \int \psi_{k'}(r)^* U(r) \psi_k(r) d^3r \quad (I)$$

$|M_{k,k'}|$ = elemento de matriz que descreve a probabilidade de um vetor de onda k , ser espalhado com energia k' .

Supondo que o feixe de raios-X, seja uma partícula livre, então sua função de onda é:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}}$$

$U(r)$ é um potencial periódico para átomos-

tras cristalinas, podendo ser expandida em s\u00e9rie de Fourier.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} U_{\mathbf{H}} e^{i\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (\text{II})$$

onde $\vec{\mathbf{H}}$ = vetor da rede rec\u00edproca.

Substituindo (II) em (I), temos:

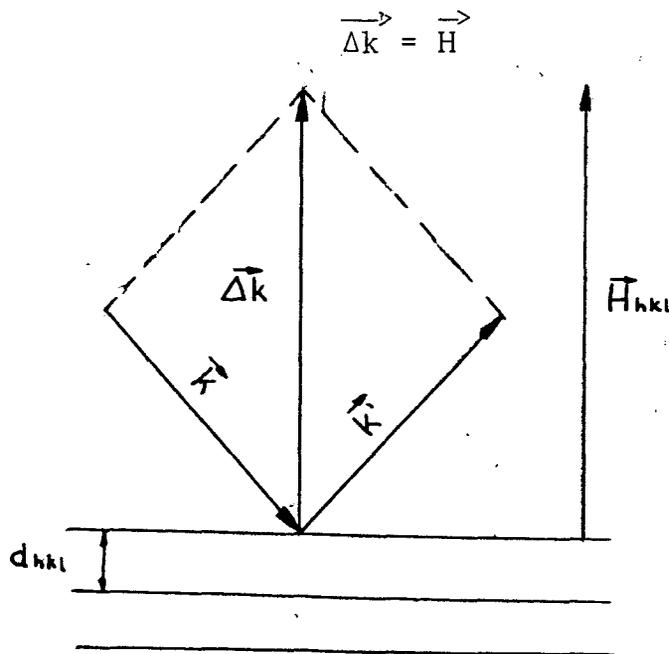
$$|M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}| = \int \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{\mathbf{k}}' \cdot \vec{\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{H}} U_{\mathbf{H}} e^{i\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} d^3r$$

$$|M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}| = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} U_{\mathbf{H}} \int e^{i[\vec{\mathbf{H}} - (\vec{\mathbf{k}}' - \vec{\mathbf{k}})] \cdot \vec{\mathbf{r}}} d^3r$$

tomando $\vec{\mathbf{k}}' - \vec{\mathbf{k}} = \vec{\Delta\mathbf{k}}$, temos

$$M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{H}} U_{\mathbf{H}} \delta_{\vec{\mathbf{H}}, \vec{\Delta\mathbf{k}}}$$

logo a condi\u00e7\u00e3o para haver difra\u00e7\u00e3o \u00e9:



mas $\vec{k} =$ vetor de onda e $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = 2 \left| \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen } \theta \right| = |\vec{H}_{hkl}| \quad (\text{III})$$

H_{hkl} = perpendicular aos planos cristalográficos definidos pelo índice de Miller.

$\vec{H}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, onde $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3 =$ vetor de rede recíproca.

Por outro lado, a distância entre os planos cristalográficos d_{Hkl} , é dado por

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \cos \phi = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \vec{n} \quad \text{onde } \vec{n} = \frac{\vec{H}_{hkl}}{|\vec{H}_{hkl}|} \quad \text{logo,}$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)}{|\vec{H}_{hkl}|}$$

mas $a_i b_j = 2\pi \delta_{ij}$,

portanto
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{H}_{hkl}|} \quad (\text{IV})$$

substituindo a eq. IV em I, temos

$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = \lambda$	Lei de Bragg
--	--------------

III.2 - Técnica de difratometria

Existem muitos aparelhos com base no fenômeno de difração, dos quais nos utilizamos para estudar a estrutura cristalina dos materiais. Neste trabalho foi utilizado um difratômetro, o qual será descrito abaixo.

A Figura 3.2 mostra o esquema desse aparelho. Para qualquer posição do detector F, a fonte de raios-X "S" está sempre localizado no círculo do difratômetro, o que significa que as faces das amostras, por causa de seu mecanismo de acoplamento com o detector, estão sempre tangente ao círculo do foco centrado na normal à espécie e passando por F e S.

O círculo do foco não é constante e decresce à medida que o 2θ cresce.

Um foco perfeito em F, requer que a amostra seja curva para capacitar o círculo de foco, mas isso não é prático por causa da mudança da razão da curvatura do círculo. Isto inevitavelmente causa um alargamento do feixe difratado em F, mas não em um grau inaceitável, do mesmo modo a divergência do feixe incidente não é grande⁽⁷⁾.

Quando um difratômetro é usado para medir parâmetros de rede, existem várias fontes de erros sistemáticos no cálculo das distâncias interplanares "d", que são as seguintes:

a) Desalinhamento do instrumento. Em particular, o centro do feixe incidente precisa interceptar o eixo do difratômetro e a posição O da fenda de recebimento;

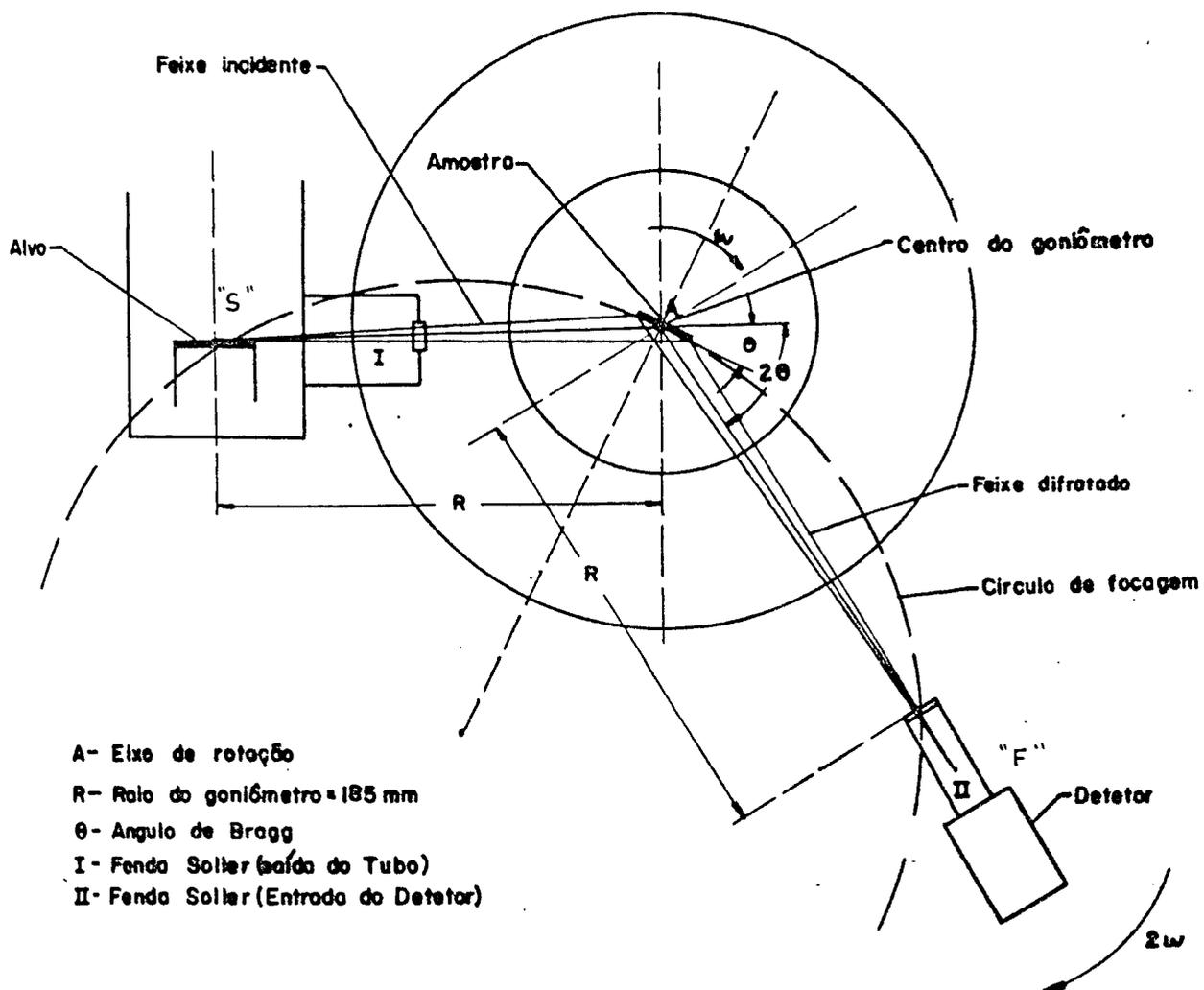


FIGURA 3.2 - Geometria do Goniômetro SG-8.

b) Uso de uma amostra lisa, quando o ideal é a amostra curva, para concordar com o círculo do foco;

c) Absorção da amostra;

d) Deslocamento da amostra pelo eixo do difratômetro (esta é a maior fonte de erro);

e) Divergência vertical do raio incidente.

Essas fontes de erro variam de uma maneira complexa com θ (ângulo de Bragg). Dessa maneira, nenhuma extrapolação simples pode ser usada. Para minimizar ao máximo os erros experimentais, para os cálculos que dependam do ângulo de difração, o seguinte procedimento é sugerido:

a) Cuidadoso alinhamento dos componentes do instrumento de acordo com as instruções do fabricante;

b) Ajuste da superfície da amostra para coincidir à medida do possível, com o eixo do difratômetro;

c) Calcular o parâmetro de rede através do perfil obtido pelo "step-scan", procurando utilizar ângulos o mais próximo possível de 90° .

Dessa maneira podemos fazer os cálculos do parâmetro de rede com boa precisão.

III.3 - Estrutura cristalina

III.3.1 - UO₂

Dióxido de urânio tem estrutura cúbica de fa

ce centrada (tipo fluorita grupo espacial $Fm\bar{3}m$) com parâmetro de rede para composições estequiométricas, reportadas por vários pesquisadores^(35,33), e o valor mais usado é $5,4705 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

A célula unitária é do tipo MO_2 , onde cada metal está rodeado por oito primeiros vizinhos de átomos de oxigênio, formando um octaedro. Os átomos de oxigênios estão rodeados por quatro átomos do metal, formando um tetraedro. Estas estruturas possuem posições intersticiais conforme Figura 3.3. Quando UO_2 é oxidado essas posições intersticiais são ocupadas pelo excesso de oxigênio formando o UO_{2+x} .

A célula unitária de UO_2 se contrai com o aumento da concentração de oxigênio. Esta contração é devida ao fato do íon U^{5+} , formado após a oxidação ser menor do que o íon U^{4+} (12).

A densidade aumenta regularmente com a mudança na composição, variando de $10,95 \text{ g/cm}^3$ para UO_2 a $11,21 \text{ g/cm}^3$ para o U_4O_9 .

Investigações a respeito do comportamento do parâmetro de rede como função da razão O/U, tem sido feitas no intervalo de 2,00 e 2,25.

Foi demonstrado por Young et al⁽³⁴⁾ (Figura 3.4) através de estudo de difração de raios-X, que duas linhas retas representam a variação do parâmetro de rede, uma caracterizando UO_{2+x} e outra U_4O_{9-y} , obedecendo as seguintes relações:

$$- a_0 = 5,4705 \pm 0,001 - (0,094 \pm 0,001)x \quad (0 < x < 0,125)$$

$$- a_0 = 5,4423 \pm 0,003 + (0,029 \pm 0,002)y \quad (0 < y < 0,31)$$

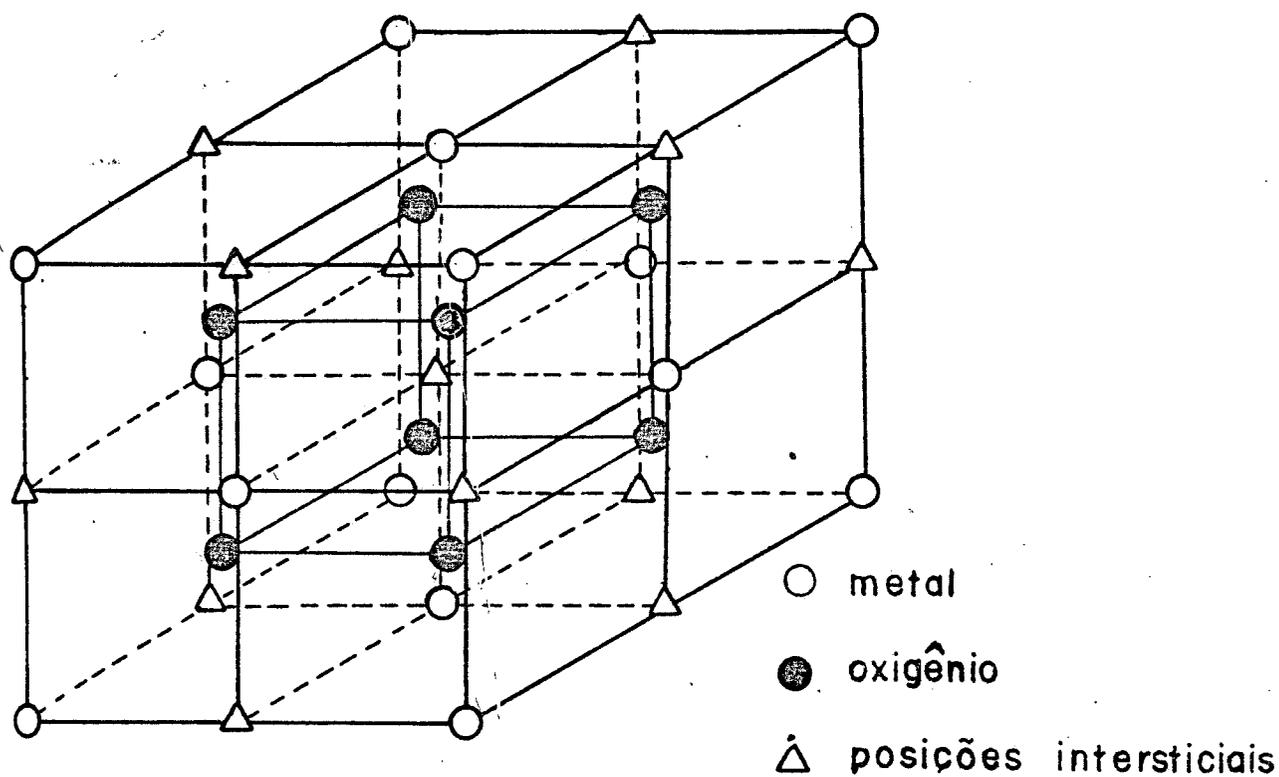
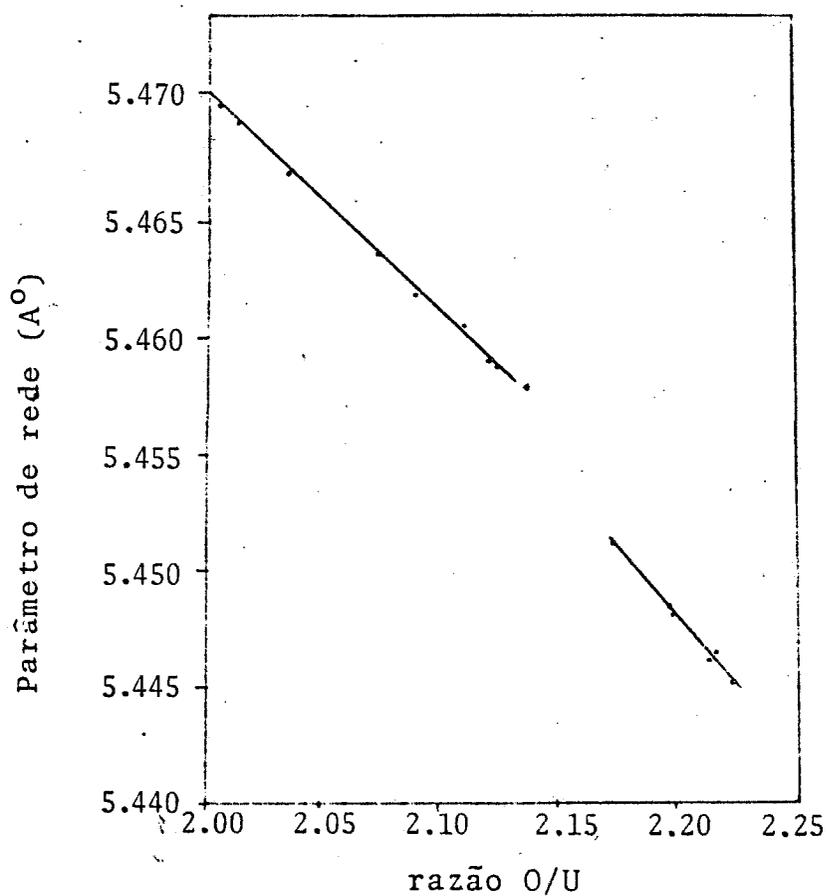


FIGURA 3.3 - Estrutura fluorita

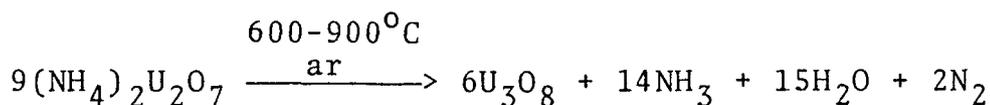
FIGURA 3.4 - Variação do parâmetro de rede de UO_2 para U_4O_9 .

III.3.2 - ThO_2

O óxido de tório apresenta estrutura cristalina igual à do MO_2 (Figura 3.3), isto é, fluorita. Possui parâmetro de rede $5,591 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Por possuir uma única valência (4+), é muito estável, não possuindo problemas de oxidação.

III.3.3 - U_3O_8

Através da calcinação do DUA entre 800°C e 900°C obtemos o octóxido de triuranila (U_3O_8), segundo a reação:



Devido a valência do urânio não ser única, o octóxido de triuranila, possui a seguinte fórmula molecular $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$, mostrando a existência de 2 átomos de urânio com a valência 6+ e 1 com valência 4+. Por questão de conveniência utilizamos apenas a fórmula U_3O_8 para este óxido.

Octóxido de triuranila existe em pelo menos quatro diferentes composições cristalográficas. A fase comumente encontrada é $\alpha \text{U}_3\text{O}_8$ que na temperatura ambiente é uma célula ortorrômbica com parâmetros de rede $a_0 = 6,7165 \pm 0,0006 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,9670 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,1486 \pm 0,0006 \text{ \AA}$, grupo espacial $C2mm^{(24)}$.

Uma segunda forma de U_3O_8 , designado $\beta \text{U}_3\text{O}_8$

foi primeiramente descrito por Hoekstra et al⁽⁵⁾. Esse óxido possui célula ortorrômbica com parâmetros de rede $a_0 = 7,070 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,442 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,302 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (Momin)⁽²⁴⁾ e $a_0 = 7,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Herak)⁽¹⁴⁾, e é rigorosamente relacionado em simetria com $\alpha \text{ U}_3\text{O}_8$.

O $\beta \text{ U}_3\text{O}_8$ frequentemente ocorre com uma contaminação em $\alpha \text{ U}_3\text{O}_8$.

O $\beta \text{ U}_3\text{O}_8$ pode ser preparado pelo aquecimento da fase α em oxigênio (1 atm) à temperatura por volta de 1350°C seguido de um resfriamento lento, até a temperatura ambiente. Extraordinariamente a fase β é rapidamente transformada em $\alpha \text{ U}_3\text{O}_8$, quando reaquecida a 1250°C . Uma explicação desse comportamento não é dado, mas certamente é de origem cinética⁽²⁴⁾.

Evidência de uma outra fase ortorrômbica de U_3O_8 foi encontrada por Kharkhanavala e George, que o designou $\delta \text{ U}_3\text{O}_8$; mais tarde Loopstra mostrou que a fase era idêntica à $\beta \text{ U}_3\text{O}_8$ ⁽¹²⁾.

Uma terceira composição do U_3O_8 é $\gamma \text{ U}_3\text{O}_8$, uma fase que pode ser obtida somente a altas pressões de oxigênio e entre 200°C e 300°C . Provavelmente possui uma célula hexagonal com $a = 8,78 \text{ \AA}$, $c = 9,18 \text{ \AA}$

Uma quarta fase é o U_3O_8 denominado hexagonal por Siegel (1955)⁽³⁰⁾ e pseudo-hexagonal por Herak (1969)⁽¹⁴⁾. Pode-se obter essa célula pelo simples aquecimento de $\alpha \text{ U}_3\text{O}_8$ à temperatura de $\sim 400^\circ\text{C}$. Siegel propôs uma transformação trigonal, com parâmetros de rede:

$$a_0 = 6,801 \pm 0,001 \text{ e } c_0 = 4,128 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Siegel verificou que a mudança de U_3O_8 ortorrômbico para hexagonal era contínua e não abrupta como visto na Figura 3.5.

Segundo Momin, Desphade, Kharkhanavala todas as outras três fases (δ , β , α) U_3O_8 à 210°C , transformam-se em U_3O_8 hexagonal⁽²⁴⁾.

Herak⁽¹⁴⁾ estudou a transformação através de difração de nêutrons e de raios-X, e discordou da estrutura proposta por Siegel, propondo uma célula pseudo-hexagonal (Figura 3.6) que tenha átomos de U(2) rodeados por átomos de oxigênio formando um pentágono irregular bipiramidal e, cada átomo de U(1) esteja vinculado a seis átomos de oxigênio formando os vértices de um octaedro distorcido. Essa rede possui como parâmetros :

$$a_0 = 4,126 \pm 0,003 \text{ \AA}, b_0 = a_0\sqrt{3} \quad \text{e} \quad c_0 = 6,822 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Herak preparou as amostras com αU_3O_8 à temperatura de 500°C , em balança termogravimétrica, e constatou não haver nenhuma variação significativa no número de átomos de oxigênio.

Existem algumas indicações que a transformação é de segunda ordem possuindo grupo espacial $Amm2$.

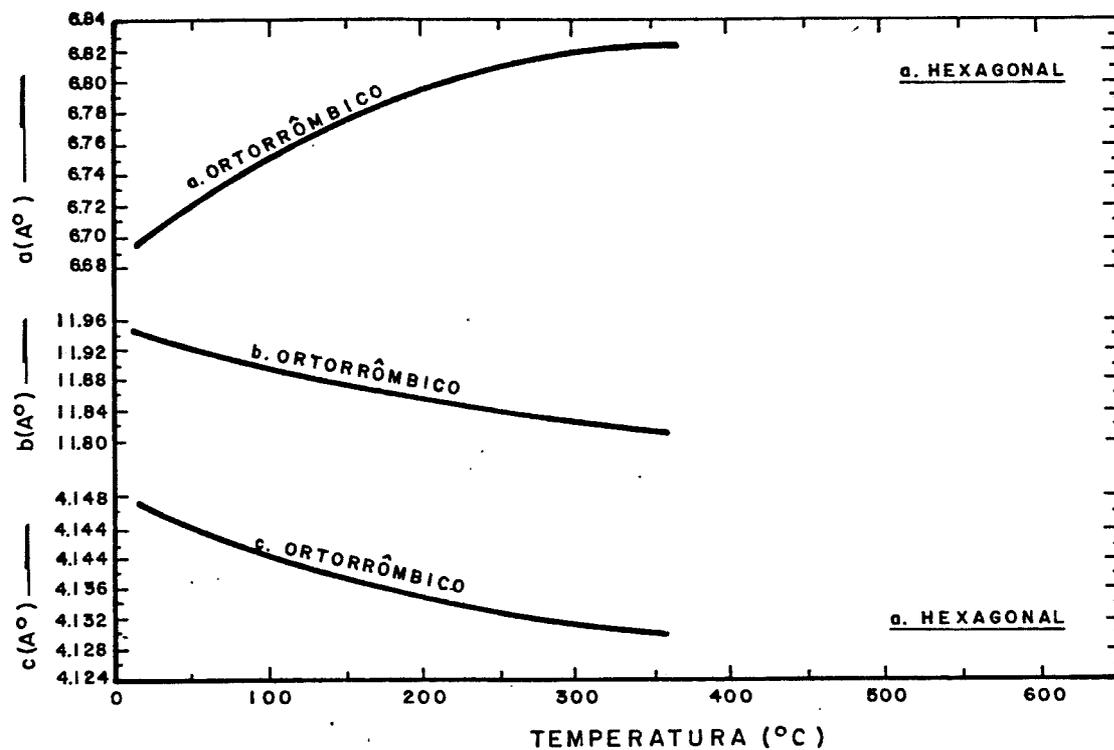


FIGURA 3.5 - A variação do α U_3O_8 para U_3O_8 hexagonal, segundo Siegel⁽³⁰⁾.

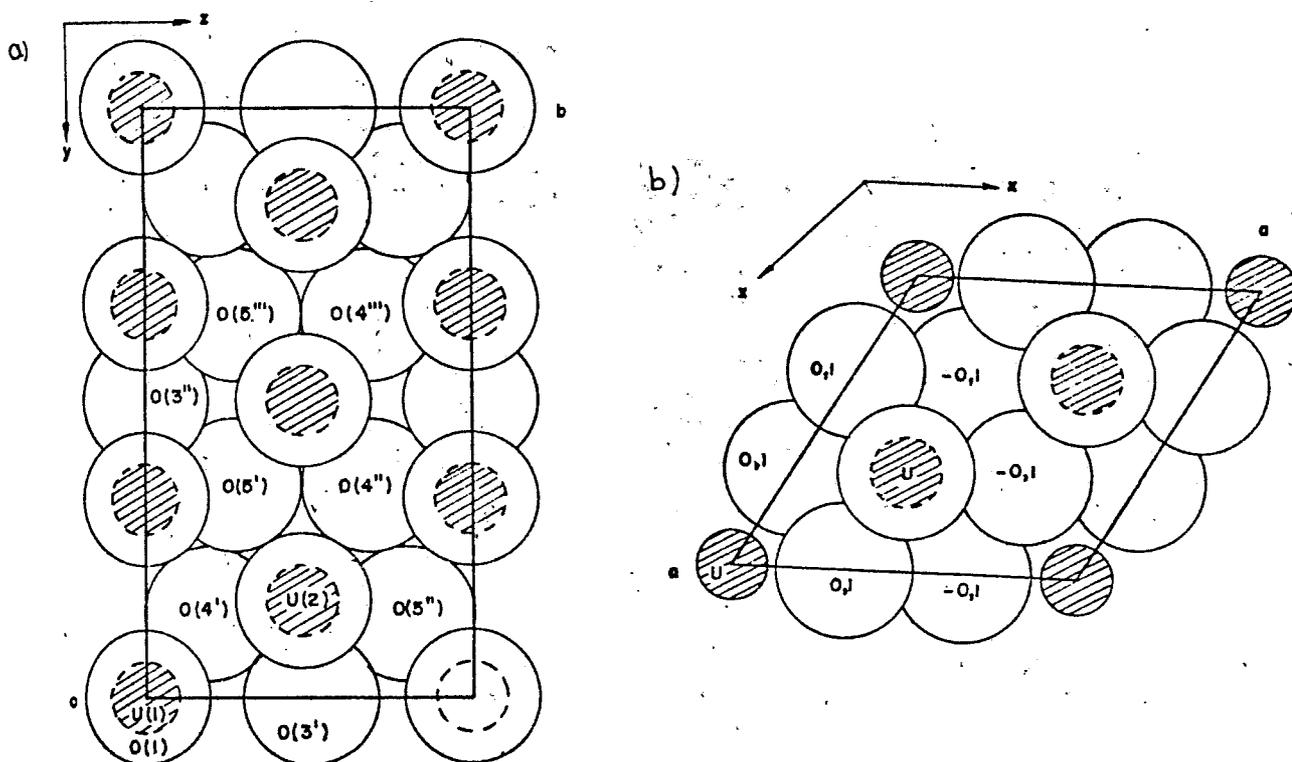


FIGURA 3.6 - Célula unitária do U_3O_8 pseudo-hexagonal
 3.6.a) segundo Herak⁽¹⁵⁾
 3.6.b) segundo Siegel⁽³⁰⁾.

III.4 - Solução sólida

III.4.1 - Geral

Soluções sólidas são de dois tipos:

- a) substitucional
- b) intersticial

Em soluções sólidas do tipo substitucional o que ocorre é que átomos do soluto substituem ou ocupam posições de átomos do solvente em sua própria rede. O fato interessante dessas estruturas é que os átomos do soluto são distribuídos mais ou menos aleatoriamente. Por exemplo, considerando 10% de átomos de solução de molibdênio em cromo, que possui estrutura BCC, os átomos de molibdênio podem ocupar ou os cantos dos vértices, ou posições de corpo centrado do cubo, aleatoriamente e, uma pequena porção do cristal pode possuir o seguinte aspecto da Figura 3.7.

Cinco células unitárias juntas são mostradas na Figura 3.7, contando um total de 29 átomos dos quais 3 são molibdênio. Esta secção do cristal contém mais que 10% de átomos de molibdênio, mas as próximas cinco células provavelmente contarão menos. Tais estruturas não obedecem as regras de cristalografia, por exemplo, a célula mostrada não possui simetria cúbica, mas observa-se que do começo ao fim da estrutura, a translação dada por um vetor da célula unitária, pode começar em um átomo de uma espécie e acabar em átomos de outra espécie. Tudo o que se pode dizer a respeito dessa estrutura é que na média ela é BCC, e experi-

mentalmente nós encontramos através de difração de raios-X que, ela exhibe efeitos próprios de uma rede BCC.

A formação de solução sólida de B em A pode ser acompanhada por um aumento ou por um decréscimo do volume da célula, dependendo dos raios atômicos de B e de A. Em solução sólida de sais iônicos, os parâmetros de rede seguem aproximadamente a lei de Vegard.

A Figura 3.8 mostra esse desvio entre soluções de $(U,Th)O_2$ segundo Chistensen⁽⁶⁾. (Figura 3.8).

Pela técnica de difratometria de raios-X podemos acompanhar a formação da solução sólida, por meio dos deslocamentos dos perfis de difração. A Figura 3.9 dá uma idéia clara desse fenômeno.

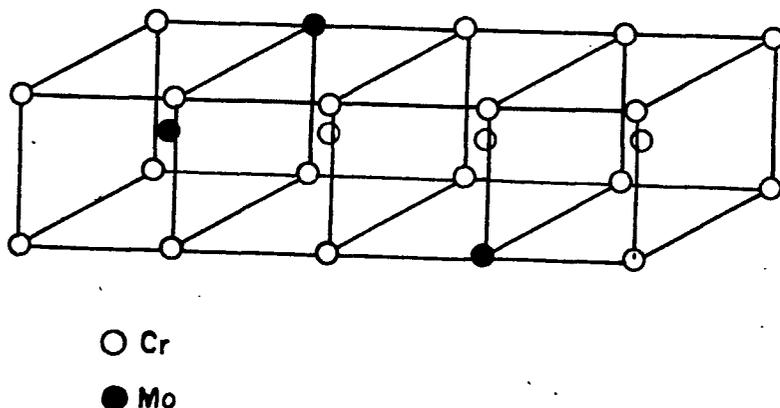


FIGURA 3.7 - Solução sólida substitucional entre Cr e Mo.

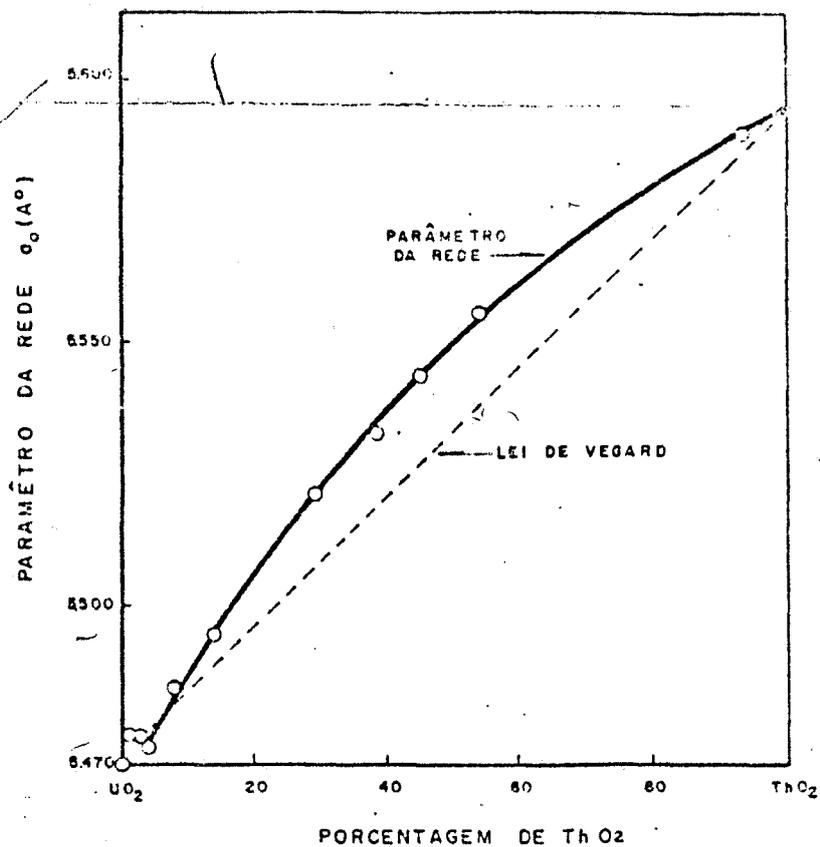


FIGURA 3.8 - Relação entre o parâmetro de rede de $(\text{U,Th})\text{O}_2$ com a porcentagem de Th, segundo Cristensen.

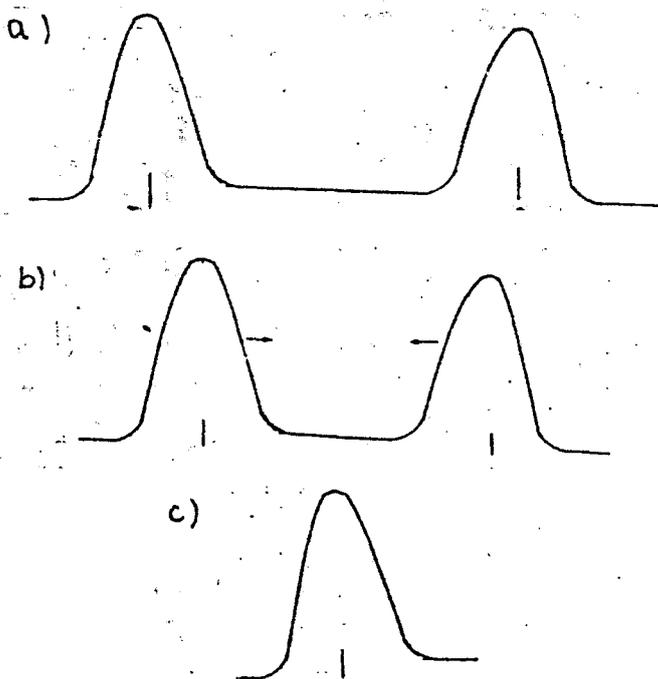


FIGURA 3.9 - Formação da solução sólida
 3.8.a) estágio inicial
 3.8.b) estágio intermediário
 3.8.c) estágio final

III.5 - Mecanismo de formação

Para o estudo de formação de solução sólida em uma mistura de ThO_2 e UO_2 existem dois mecanismos:

a) Difusão para o interior do retículo cristalino;

b) Evaporação.

Evaporação não contribui significativamente para a formação da solução, devido às baixas pressões de vapor desses óxidos nas temperaturas usadas para sinterização em atmosfera redutora⁽³²⁾, sendo o mecanismo de difusão para o interior do retículo, o controlador de processo.

O processo básico de difusão pode ser tratado de duas maneiras. A substância no qual a difusão está sendo estudada pode, ou ser vista como contínua (ignorando a estrutura atômica) ou também como movimentos aleatórios elementares, como saltos individuais de distâncias atômicas. A melhor consideração a respeito, ainda é a resolução da equação diferencial, conhecida como Lei de Fick, a qual em uma formulação unidimensional é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

C = concentração de átomos em difusão

X = penetração da difusão

D = coeficiente de difusão

Essencialmente a mesma cinética é obtida pe-

la aplicação da teoria do deslocamento aleatório. Nesta teoria assume-se que saltos ocorrem em todas as direções com alta frequência, de (aproximadamente 10^8 saltos/s no ponto de fusão). O problema para calcular como um átomo individual migra de sua posição inicial após um determinado tempo, foi primeiro resolvido por Einstein, dando a relação entre os coeficientes de difusão contínuo "D" e a média da soma do quadrado de saltos individuais " \bar{x}^2 ".

$$\bar{x}^2 = 2 D \cdot t$$

Onde $\sqrt{\bar{x}^2}$ é chamado deslocamento quadrático médio e fornece a distância média de difusão em um tempo "t".

Esta é uma maneira prática de estimar distâncias envolvendo estudos de difusão.

A interdifusão no sólido, ocorre por saltos em escalas atômicas, via movimento de defeitos de pontos. Os mecanismos de importância na prática são:

a) Mecanismo de vacância: um átomo em uma posição normal, salta até uma vacância adjacente, dessa maneira os átomos movem-se para uma direção oposta ao movimento da vacância.

b) Mecanismo intersticial-1: um átomo de uma posição intersticial transfere-se para outra posição intersticial, através de pontos de sela, distorcendo a rede consideravelmente.

c) Mecanismo intersticial-2: um átomo de uma posição intersticial desloca os átomos de rede vizinha até

outras posições intersticiais e transfere-se para a vacância por ele criada. O resultado na rede é igual a b) mas evita-se excessivas distorções na rede.

Em todos os casos práticos, um dado tipo de átomo, difunde-se somente dentro de sua rede. Átomos podem também difundir ao longo de uma superfície, contornos de grãos e linhas de discordância, envolvendo os mais complicados mecanismos, os quais não foram considerados aqui.

III.6 - Método de simulação do perfil

Para estudar a difusão de átomos para o interior da rede cristalina, será utilizado o método de simulação de perfil. Este método é não destrutivo e baseia-se na computação do deslocamento dos perfis de difração de raios-X. Pode-se caracterizar a homogeneização através da posição relativa do pico. Este parâmetro é fácil de ser determinado na prática, durante a homogeneização, através da simples medida da posição do pico de difração de raios-X, como será explicado abaixo. Este método concorda com valores obtidos pelo método de Rudman^(1,8), apresentando ainda, as seguintes vantagens:

a) simplicidade, sendo necessário se fazer apenas uma vez para cada sistema;

b) a posição relativa do pico é avaliada diretamente da experiência e é medida em curto espaço de tempo;

c) comparando-se com métodos de Rudman, a posição relativa do pico é mais sensível, pois leva em conta a não total esfericidade dos grãos.

Para caracterizar a homogeneidade foi proposto por R. Delhes e E.J. Mittemeijer^(1,8), a posição relativa do pico (Pr) definido como:

$$Pr = \frac{(P - P_0)}{(P_\infty - P_0)} \quad \text{III.1}$$

onde P = posição atual

P_0 = posição inicial

P_∞ = posição final

O erro envolvido em Pr pelo método proposto acima é grande, devido a vários fatores, tais como:

a) baixo ângulo de difração do perfil estudado (222), (o que me leva a uma imprecisão nos valores de P e P_∞);

b) pequeno desalinhamento do instrumento, que leva os picos, tanto de tório como os de urânio a se deslocarem em uma mesma direção de $\Delta\theta$.

Para o cálculo de Pr, pela equação III.1, teríamos então de assumir um valor para P_∞ e P_0 e através de um experimento independente, o valor de P. Assim procedendo os erros de cada medida se acumulariam.

Para evitar tais problemas, o ideal seria obter todas as variáveis em um só experimento, pois caso hou

vesse qualquer variação no ângulo de difração, eles seriam comuns a todos os parâmetros, sendo portanto eliminados no cálculo da posição relativa do pico.

Por esse motivo é proposto neste trabalho, o uso do método da posição relativa do perfil com uma pequena modificação, de modo que

$$Pr = 1 - \frac{(P_{\text{ThO}_2} - P_{\text{UO}_2})}{(P_{\text{oThO}_2} - P_{\text{oUO}_2})} \quad \text{III.2}$$

onde P_{ThO_2} = posição atual do pico de ThO_2

P_{UO_2} = posição atual do pico de UO_2

P_{oThO_2} = posição inicial do pico de ThO_2

P_{oUO_2} = posição inicial do pico de UO_2

dessa maneira podemos medir a posição dos perfis de P_{ThO_2} e P_{UO_2} em cada experimento, eliminando assim os erros sistemáticos.

As equações III.1 e III.2 são equivalentes do ponto de vista matemático, não alterando portanto o significado físico de Pr , o que será demonstrado no Apêndice I.

III.7 - Energia de ativação

Para uma temperatura definida, um gráfico de $Pr^2 \times t$, em um certo intervalo de Pr , é aproximadamente uma

reta, logo, para estes intervalos

$$Pr^2 \propto t \quad \text{III.3}$$

Por outro lado, sabemos que

$$\bar{x}^2 \propto Dt \quad \text{III.4}$$

onde \bar{x}^2 = penetração média dos grãos

D = coeficiente de difusão

Ligando (I) com (II), temos que

$$Pr^2 \propto \bar{x}^2 \quad \text{III.5}$$

Utilizando a equação de Arrhenius,

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad \text{III.6}$$

temos que

$$K = K_0 e^{-Q/RT}$$

onde K_0 = constante

Q = energia de ativação

R = constante dos gases

T = temperatura

Tomando o ln dos dois membros da eq. III.6, e fazendo um gráfico de $\ln K$ x $1/T$, obtemos uma reta do tipo

$$y = ax + b$$

onde $y = \ln K$

$a = -Q/R$

$x = 1/T$

$b = \ln K_0$

III.8 - Tamanho médio dos cristalitos

III.8.1 - Geral

O 1º tratamento da influência do tamanho das partículas na largura do perfil foi devido à Scherrer⁽³³⁾. Ainda que a derivação é de generalidade restrita, a equação de Scherrer tem tido considerável aplicação. Este tópico é de especial interesse por causa da natureza de várias espécies de interferências presentes na rede, como tensão interna e defeitos, que o influenciam de maneira significativa.

Para efeito de estudo vamos supor que o cristal se encontra livre dessas interferências. A largura do perfil de difração puro, pode então ser atribuído somente ao tamanho médio dos cristalitos, e relações e teorias apropriadas podem ser utilizadas para calcular este tamanho médio. Utilizamos a equação de Scherrer⁽³³⁾ dada pela seguinte relação^(33,18,7).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

K = constante

λ = comprimento de onda do feixe incidente

$\beta_{1/2}$ = largura do perfil de difração à meia altura

θ = ângulo de Bragg

Bragg⁽¹⁸⁾ deu uma derivação simplificada da

equação de Scherrer, enfocando somente princípios simples de difração ótica, chegando a um valor para a constante K de 0,89 para amostras cúbicas.

Warren⁽³³⁾ deu um tratamento mais elegante do ponto de vista cristalográfico, mas aproxima o perfil de difração de raios-X para uma gaussiana para simplificar algumas integrais e leva a obter um valor para K de 0,94.

O valor exato da constante tem pouca significância pois os erros envolvidos nas medidas é maior do que o assumido na constante, assim sendo usaremos como constante K o valor de 0,9.

Em geral quando utilizamos a radiação $\text{CuK}\alpha$, surge um outro problema que influencia a largura do perfil de difração, pois existem duas radiações muito próximas $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$. O difratômetro não consegue separar essas radiações, e elas se sobrepõem no perfil de difração distorcendo-a consideravelmente. A intensidade da radiação $\text{K}\alpha_2$ é aproximadamente a metade da radiação $\text{K}\alpha_1$.

A radiação, $\text{CuK}\beta$ também possui 2 radiações que interferem no perfil de difração. Essas duas radiações $\text{CuK}\beta_1$ e $\text{CuK}\beta_2$ possuem a mesma intensidade, e comprimento de onda muito próximos. Essas razões são suficientes para que a radiação escolhida para se estudar o perfil (222) seja a $\text{CuK}\beta$, pois o alargamento no perfil devido a essa superposição, é da ordem do erro envolvido nas medidas.

III.8.2 - Deconvolução do perfil de raios-X

Existem vários fatores que influenciam a largura do perfil de difração de raios-X, devido o aparelho utilizado. A estas fontes de alargamento atribui-se o nome de efeito instrumental. Para se corrigir este efeito em uma amostra de pó é necessário ter uma amostra que possua um tamanho médio de cristalitos grande, como por exemplo, um monocristal. Usando a equação de Scherrer no limite para D grande, temos:

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \beta_{1/2} = \lim_{D \rightarrow \infty} \frac{K \cdot \lambda}{D \cos \theta} = 0$$

logo, a largura devido o tamanho médio dos cristalitos seria zero, e o alargamento verificado na experiência deve-se

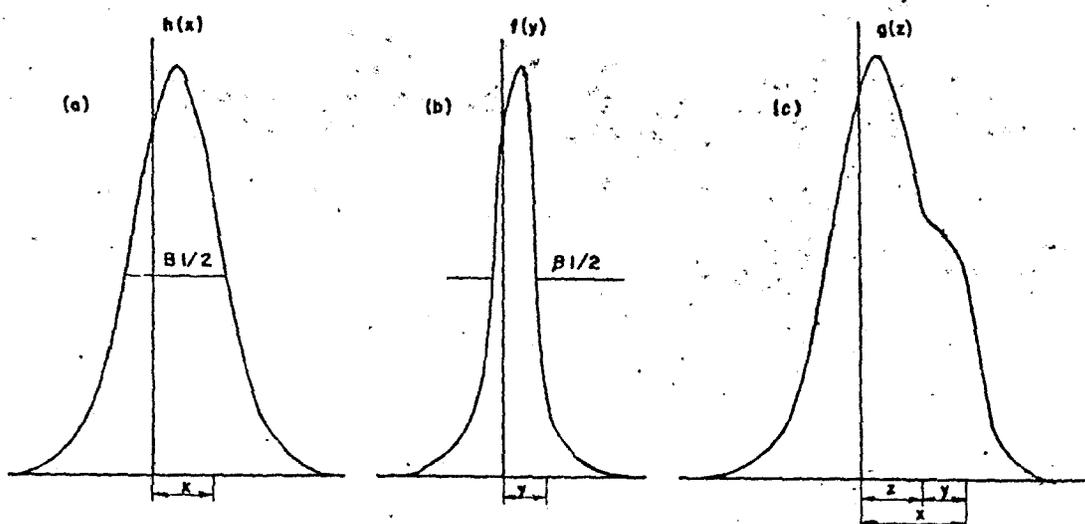


FIGURA 3.10 - (a) Perfil de difração da amostra.

(b) Perfil de difração devido ao tamanho médio dos cristalitos.

(c) Perfil de difração devido o instrumento usado.

exclusivamente ao efeito instrumental.

O princípio da correção pode ser discutido em termos de três curvas da Figura 3.10. A curva $f(y)$ representa o alargamento devido ao tamanho da partícula, sendo esta a função que desejamos obter. A curva $g(z)$ representa o efeito instrumental. A curva $h(x)$ é o pico de difração da amostra e ele contém ambos os efeitos, isto é, o do tamanho médio dos cristalitos e o alargamento instrumental, sendo então uma convolução das curvas $f(y)$ e $g(z)$.

Os perfis $g(z)$ e $h(x)$ são observáveis experimentalmente, por meio de um difratômetro, um padrão e amostra.

As origens para $g(z)$ e $h(x)$ são escolhidas por conveniência, mas para mesmos valores de 2θ .

A relação entre as três curvas é obtida considerando uma seção hachurada $g(z)dz$ na curva instrumental. Se houver alargamento devido ao tamanho dos cristalitos, ela será feita pela função $f(y)$, e um deslocamento y . A ordenada é a contribuição $dh(x)$ na posição $x = z+y$ na curva $h(x)$. Desde que a ordenada nas duas curvas são proporcionais às áreas dos picos, podemos escrever

$$\frac{dh(x)}{f(g)} = \frac{g(z)dz}{A}$$

com deslocamento $y = x-z$, e a ordenada da curva $h(x)$ é dada por

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z) f(x-z) dz \quad \text{III.7}$$

A equação indica que o perfil para amostra é a convolução de funções representando o perfil devido ao tamanho médio dos cristalitos e o perfil do efeito instrumental. Nós medimos as curvas $h(x)$ e $g(z)$ e desejamos obter $f(y)$, necessitando portanto fazer uma deconvolução do pico.

Utilizando a equação acima e assumindo que o pico de difração é uma gaussiana, isto é, $u = U \exp(-av^2)$ obtemos as seguintes relações para a largura do pico a meia altura:

$$\beta_{1/2}^2 = B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2$$

Se assumirmos que o perfil é uma cauchiana $u = U/(1+av^2)$, então a relação entre os perfis se torna:

$$\beta_{1/2} = B_{1/2} - b_{1/2}$$

Porém as curvas não são Cauchiana ou Gaussiana e elas variam de amostra para amostra, embora se aproximem das mesmas⁽³³⁾.

O modo correto de se fazer a deconvolução seria expandir o perfil em série de Fourier e por meio de calculo numérico resolver a intergral de convolução. Mas devido a complexidade que o problema assumiria, foi utilizada a média geométrica entre a cauchiana e a gaussiana, cujos resultados são satisfatórios para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos, e sua imprecisão raramente excede 10%⁽³¹⁾, logo

$$\beta_{1/2} = \{B_{1/2} - b_{1/2}\} \cdot \sqrt{B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2}^{1/2}$$

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - InstrumentalIV.1.1 - Difratômetro

Dois tubos de raios-X foram utilizados para a obtenção dos feixes, cujas características são dadas abaixo:

TUBO	POTÊNCIA MÁXIMA	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\beta_3$
Fe	0,35 (KW)	1,93597	1,93991	1,75653	-
Cu	2,0 (KW)	1,54051	1,54433	1,39217	1,39255

Foi utilizado o método de difratometria de raios-X que possui dois sistemas

a) Goniômetro SG-8

b) Step-scan

Todos os aparelhos descritos acima foram fabricados pela Rigaku-Denky e Co.

IV.1.2 - Fornos

Para uma melhor compreensão, será colocado primeiro o tratamento térmico dados às amostras, e em seguida os fornos utilizados,

a) Calcinação - Mufla da termolyne, com resistência de kanthal com controlador de temperatura acoplado a termopar de cromel - alumel.

b) Redução - Forno F.E.L. com resistência de kanthal, com controlador de temperatura acoplado à termopar de cromel-alumel.

c) Sinterização - Forno global, com resistência de carbeto de silício com controlador de temperatura acoplado à termopar de Platina Rhodia 10% - Platina.

IV.1.3 - Prensa

Para confecção das pastilhas foi utilizada uma prensa Herzog, HTP-40, com pressão de $3,5 \text{ ton/cm}^2$ e matriz de 11 mm de diâmetro.

IV.1.4 - Gás

O gás utilizado tanto para redução, como para sinterização foi uma mistura de $N_2/12\% H_2$, também conhecida como mistura verde.

IV.2.1 - Preparação dos pós

1) Processo mecânico:

As amostras de nitrato de tório e diuranato de amônio (DUA), foram cedidas pelo CEQ (Centro de Engenharia Química) do IPEN.

Nos laboratórios da APE (Área de Processos Especiais) as amostras foram analisadas semi-quantitativamente por espectrografia de emissão, e os resultados são apresentados na Tabela IV.1.

As amostras foram misturadas, de modo que se obtivessem as misturas nas composições desejadas, usando-se para isso uma balança analítica e um misturador automático com bolas de polietileno.

Essas amostras foram posteriormente calcinadas à $900^{\circ}C$ em mufla no ar por 2 horas, em cadinhos de porcelana, sendo depois analisadas por difração de raios-X.

2) Processo hidrolítico

Prepara-se uma solução ácida, contendo nitrato de uranila, nitrato de tório, hexametileno, tetrami-

TABELA IV.1 - Análise espectrográfica do DUA e $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ utilizado.

TABELA IV.1.a - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)
Na	50	Sb	< 1
Cd	0,2	Pb	0,5
Fe	10	As	< 20
Cu	1	Mg	< 0,1
Zn	< 50	Mn	0,5
Ni	< 10	Cr	< 1
Ba	< 0,2	Bi	< 5
Sn	< 1	Be	< 0,1
B	~ 0,1	Ca	< 5
Si	15	V	0,5
Al	< 0,1	Sr	< 20

TABELA IV.1.b - DUA

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Cd	< 0,1	Al	< 20
B	0,2	Mn	< 4
P	25	Mg	4
Fe	14	Pb	< 1
Cr	< 5	Sn	< 1
Ni	< 2	Bi	< 1
Mo	< 3	V	< 3
Zn	< 10	Cu	< 2
Si	260		

ne (hexa), uréia e água cujo pH se encontra em torno de 5.

Esta solução que se encontra em estado gel, é injetada em forma de gôtas em uma coluna de óleo à 90°C , sendo o material remanescente lavado com ácido nítrico e secado no ar à temperatura de 100°C . Todo o processo descrito acima foi efetuado no CEQ.

Nos laboratórios da APE, as microesferas foram trituradas em um misturador automático com bolas de tungstênio durante 20 minutos. Este pó foi posteriormente calcinado em cadinhos de porcelana à 800°C em mufla no ar por 2 horas, sendo analisados por difração de raios-X.

IV.2.2 - Redução dos pós

Utilizando um forno global, as amostras de ambos os processos foram reduzidas à temperatura de 700°C por 3 horas, em atmosfera de mistura verde. Quanto ao processo hidrolítico, foi necessário um estudo adicional, à temperatura mais baixa e tempos de redução diferentes, tais como 1, 2 e 3 horas e temperatura de 600 e 700°C . Utilizou-se para isso um forno F.E.L. e como atmosfera redutora, mistura verde.

IV.2.3 - Sinterização dos pós

Por meio de uma prensa hidráulica os pós foram prensados em formas de pastilhas, com pressão de $3,5 \text{ ton/cm}^3$,

sendo esta a pressão mínima para não haver rachaduras nas amostras. As amostras do processo mecânico necessitou de aglutinante, sendo usado celulose cromatográfica para tal função.

Utilizando-se de um forno global, as amostras foram sinterizadas à temperatura de 1100, 1200 e 1300°C por duas horas sob atmosfera de gás verde, e analisadas por difração de raios-X.

IV.2.4 - Tamanho médio dos cristalitos

Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos torna-se necessário fazer uma deconvolução do perfil de raios-X.

O procedimento para a deconvolução pode ser dividido em três partes:

- a) Alinhamento do difratômetro.
- b) Obtenção dos perfis de difração.
- c) Deconvolução dos perfis.

O alinhamento do difratômetro foi feito de acordo com o correspondente manual, dado pelo fabricante.

A obtenção dos perfis de difração foi feito pelo "step-scanning", onde a intensidade do pico difratado é medido em várias posições angulares, igualmente espaçadas de $0,02^{\circ}$, durante intervalos fixos de 20 segundos.

Para efetuar esse estudo foi escolhida a reflexão do plano cristalográfico, cujo índices de Miller são (220), irradiação CuK_β .

Para a deconvolução dos perfis, foi necessário se conhecer a intensidade do efeito instrumental. Para isso utilizou-se um monocristal de silício que permita observar os seguintes planos cristalográficos: (111), (333) e (444).

A correção dos dados foi feita através da largura do pico à meia altura.

Foi construída uma curva de calibração, uma vez que o efeito instrumental varia com o ângulo de difração (15). Esta curva é mostrada na Figura 4.1.

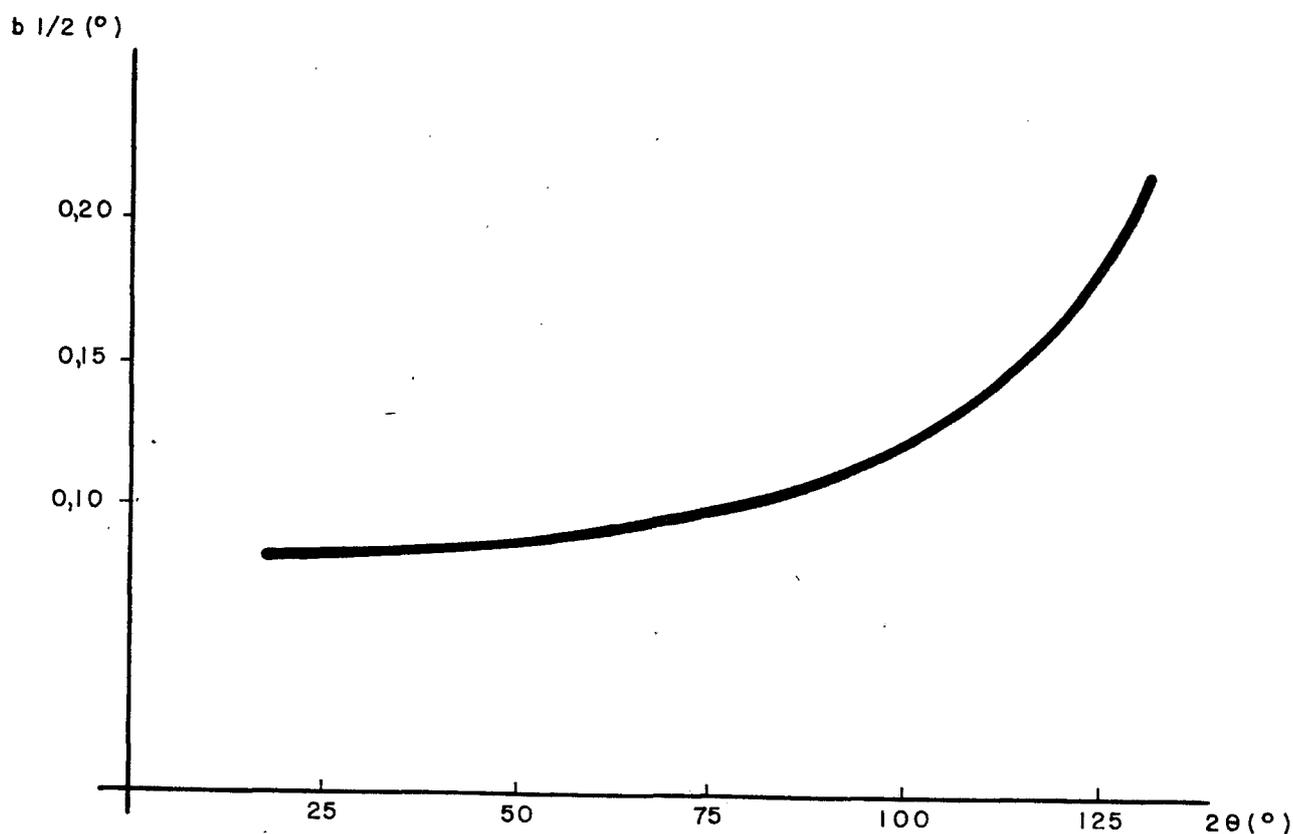


FIGURA 4.1 - Curva de calibração.

IV.2.5 - Parâmetro de rede

Para o cálculo dos parâmetros de rede de todas as amostras analisadas, foi utilizado a radiação $\text{FeK}\alpha_1$ e "step-scanning" com posições angulares igualmente espaçadas de $0,01^\circ$, com tempo fixo de 20 segundos. Os planos cristalográficos escolhidos, para análise de cada amostra são relatados nas tabelas V.2, V.4, V.6, V.7, V.11.

IV.2.6 - Caracterização da solução sólida

Para melhor se caracterizar a formação da solução sólida no processo hidrolítico, um experimento adicional foi realizado:

Foram preparadas duas soluções aquosas, uma contendo nitrato de uranila em água e outra nitrato de tório.

Essas soluções foram misturadas, de modo que contivessem a mesma quantidade de tório e urânio. Com uma chapa aquecedora, à temperatura de aproximadamente 150°C , a solução foi evaporada até a secura, para que houvesse a precipitação dos nitratos.

Os pós remanescentes foram calcinados à temperatura de 800°C por 2 horas, e analisados por difração de raios-X.

V - DADOS EXPERIMENTAIS, TRATAMENTO DE DADOS E DISCUSSÃO

Olhando os difratogramas da Figura 5.1, onde coloca-se em 5.1.a um difratograma correspondente a uma amostra de α U_3O_8 , em 5.1.b um difratograma de uma de U_3O_8 pseudo-hexagonal obtidos por Herak⁽¹⁴⁾, e em 5.1.c um de ThO_2 e em 5.1.d um de uma amostra calcinada de pós provenientes do processo hidrolítico (razão Th/U = 1), notamos a semelhança entre as estruturas pseudo-hexagonais obtidas por Herak com as obtidas por esse trabalho. Nos picos referentes ao U_3O_8 , e a transformação ocorrida pelo α U_3O_8 , passando de ortorrômbico para pseudo-hexagonal. Deve-se notar também ligeiras modificações nos picos de ThO_2 puro com o ThO_2 na mistura.

Os parâmetros de rede calculados por Herak, para U_3O_8 pseudo-hexagonal relatados no ítem III.3.2, concordam com os resultados, obtidos neste trabalho, para as amostras provenientes do processo hidrolítico, após a calcinação (Tabela V.1 e V.2).

Com base na Tabela V.2, verificamos a diferença do parâmetro de rede calculado para o óxido de tório,

após a calcinação, dos pós provenientes do processo hidrolítico em relação ao valor conhecido para esse óxido.

A célula proveniente da co-precipitação de nitratos, relatadas no ítem IV.2.6, possui a mesma estrutura cristalina que os pós provenientes do processo hidrolítico, nas mesmas condições de calcinação (Tabela V.5 e Tabela V.6).

Com base nas Tabelas V.3 e V.4, verificamos que após a calcinação dos pós provenientes do processo mecânico, não houve variação na estrutura e parâmetro de rede do ThO_2 e U_3O_8 .

Após a redução dos pós do processo mecânico, verifica-se através de difratogramas, a presença de ThO_2 e UO_{2+x} com "x" variando de $0,01 \pm 0,03$ a $0,06 \pm 0,03$ (Tabela V.7).

Esse desvio no parâmetro do UO_{2+x} pode influir no estudo da formação da solução sólida, pois a evidência experimental apresentada pelo excesso de oxigênio, é semelhante ao da formação da solução sólida, embora em sentido contrário (o pico de UO_2 se afasta do perfil de ThO_2 , ao invés de se aproximar). Mas esse fato não se constituiu em um problema, pois o óxido de tório é muito estável, não sofrendo problemas de oxidação. Dessa maneira o ThO_2 serviu como uma espécie de padrão, pois se o desvio fosse devido a um princípio de formação de solução sólida, o perfil do ThO_2 também sofreria variações, em caso contrário não.

É verificado através da Tabela V.7, que houve uma boa redução de U_3O_8 para UO_2 .

Como era de se esperar para o processo mecânico, devido à temperatura de redução, nenhum grau de formação de solução sólida ocorreu (Tabela V.8).

Resultados bem mais interessantes são obtidos, quando é feita a redução dos pós do processo hidrolítico. A Tabela V.9 mostra esse resultado, onde observamos alto grau de formação de solução sólida à temperaturas que podem ser consideradas baixas, se comparadas às temperaturas necessárias para se obter o mesmo grau de formação por um processo mecânico.

Verifica-se que, segundo a Tabela V.10, que o tamanho médio dos cristalitos, começam a aumentar, somente depois de formada a solução sólida. Antes da formação da solução sólida é verificada uma variação aleatória do tamanho médio dos cristalitos em função do parâmetro de homogeneidade difusional.

O processo de densificação segue o mesmo ritmo do tamanho médio dos cristalitos. As pastilhas somente aumentam a densidade, após a formação da solução sólida (Tabela V.10).

As densidades finais de pastilhas estiveram por volta de 80% da densidade teórica. Esses resultados foram considerados razoáveis pois usou-se temperatura de sinterização baixa e pequeno intervalo de tempo.

A energia de ativação calculada para o processo hidrolítico com base na Figura 5.3 e conforme o descrito no ítem III.7 foi de 10 ± 1 Kcal/mol.

Todos esses fatos que foram relatados para

o processo hidrolítico, isto é:

a) mudança no parâmetro de rede de ThO_2 , após a calcinação, estável à temperatura ambiente.

b) formação de uma estrutura pseudo-hexagonal, após a calcinação, e estável à temperatura ambiente.

c) baixa energia de ativação para a formação da solução sólida.

Estão todas inter-relacionadas, sendo portanto uma consequência da outra.

Para uma melhor compreensão, será feita uma discussão por ítem, procurando-se mostrar a relação entre eles.

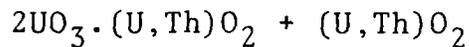
O ThO_2 é uma célula muito estável, não sofrendo problemas de oxidação, portanto o motivo que faz com que o óxido de tório mude seu parâmetro de rede, é o da formação da solução sólida com outro composto, pois isso leva a um deslocamento nos perfis de difração e consequente mudança no parâmetro de rede.

Portanto devemos ter um princípio de formação de solução sólida entre U_3O_8 e ThO_2 .

O fato de ThO_2 , estrutura f.c.c., formar solução sólida com U_3O_8 , estrutura ortorrômbica também dá origem ao fenômeno descrito no ítem b.

Para explicar tal fato devemos lembrar que U_3O_8 (octóxido de triuranila) é uma forma abreviada de $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$, isto é, dois íons de urânio $6+$ e um íon $4+$, a mesma valência do Th. Portanto os íons Th^{4+} podem ocupar as posições dos

íons de U^{4+} na estrutura do U_3O_8 e vice versa, formando assim uma mistura de duas soluções sólidas, assim equacionadas:



A solução sólida de $(U,Th)O_2$ explicaria o fato descrito no item a.

A molécula de $2UO_3 \cdot (U,Th)O_2$ explicaria o aparecimento de uma estrutura pseudo-hexagonal, à temperatura ambiente (os átomos de Th seriam os responsáveis pela estabilização dessas células nessa temperatura).

Uma outra evidência da possibilidade de ocorrer tais células, são os resultados obtidos por Herak, que observou células pseudo-hexagonais, com experiências realizadas em balanças termogravimétricas, não observando nenhuma variação no número de oxigênios. O fenômeno, tal como foi descrito acima, mantém constante o número de oxigênios.

Após a redução da mistura $2UO_3(U,Th)O_2 + (U,Th)O_2$, os íons U^{6+} passam para U^{4+} de modo a se obter um alto grau de formação de solução sólida. Isto explicaria a baixa energia de ativação necessária para se obter a solução sólida.

O fato de todos fenômenos ocorrerem com o processo hidrolítico, reside no fato de ocorrer a dissociação dos nitratos, quando se prepara a solução para se injetar na coluna de óleo (item II.3.2). Desse modo, os íons provenientes dos nitratos (Th^{4+} e UO_2^{2+}) misturam-se na solução.

A prova conclusiva para isso, foi um experimento descrito no item IV.2.6, onde se prepara uma solu-

ção na qual a única preocupação era dissociar os nitratos em UO_2^{2+} e Th^{4+} e recristaliza-los através da calcinação. O resultado observado é idêntico ao descrito nos itens a e b; isto é mudança no parâmetro de rede do ThO_2 e formação de uma estrutura pseudo-hexagonal, estável à temperatura ambiente.

A energia de ativação para o processo mecânico calculada por vários autores, que utilizaram a técnica de difração de raios-X, está em torno de 85 Kcal/mol^(32,19) resultado este que é muito diferente do obtido por esse trabalho (10 ± 1 Kcal/mol).

Este resultado não é surpresa, pois devemos lembrar que a formação da solução sólida pelo processo mecânico, necessita de certa energia para transportar os átomos de tório para a rede cristalina do urânio e vice-versa. Essa energia seria dispensada no processo hidrolítico, pois existe um contato muito próximo dos íons formados na solução, e que ao se cristalizarem, depois de calcinados dão origem aos fatos descritos nos itens a e b, e depois de sofrerem o processo de redução, já ocorre grande parte da formação da solução sólida.

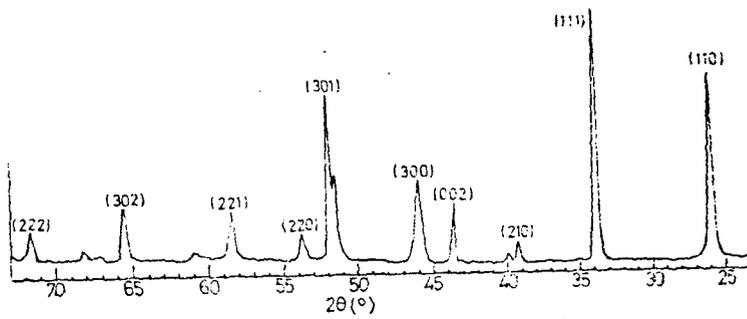
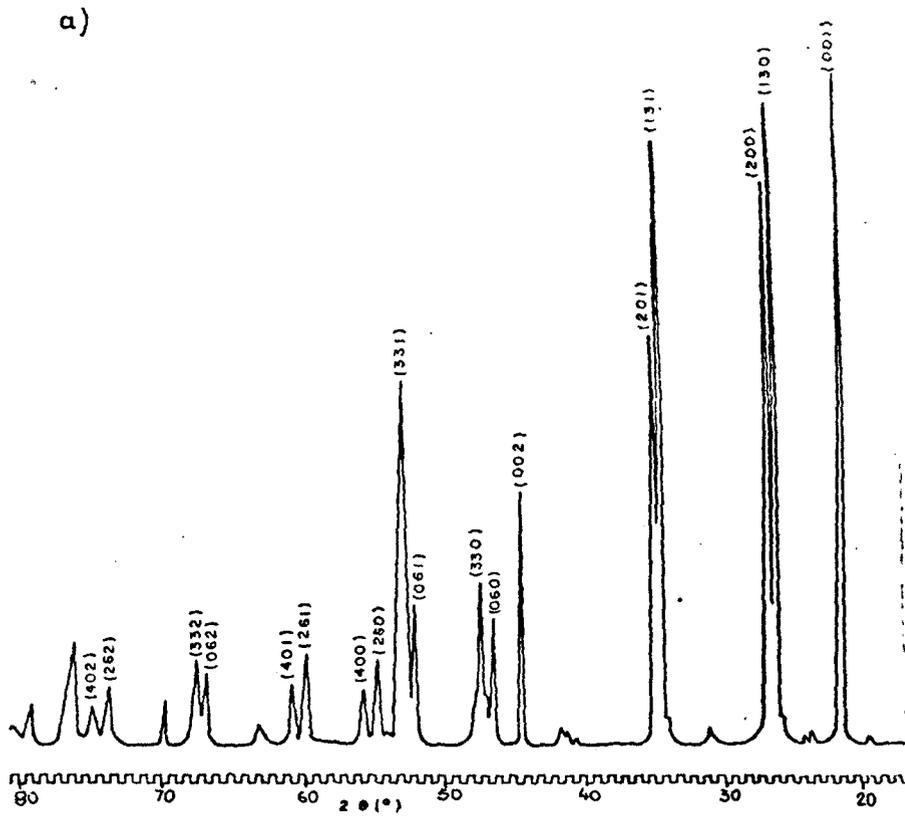


FIGURA 5.1 - Comparação entre difratogramas

5.1.a) α U_3O_8

5.1.b) U_3O_8 pseudo-hexagonal obtido por Herak⁽¹⁴⁾.

Cont.

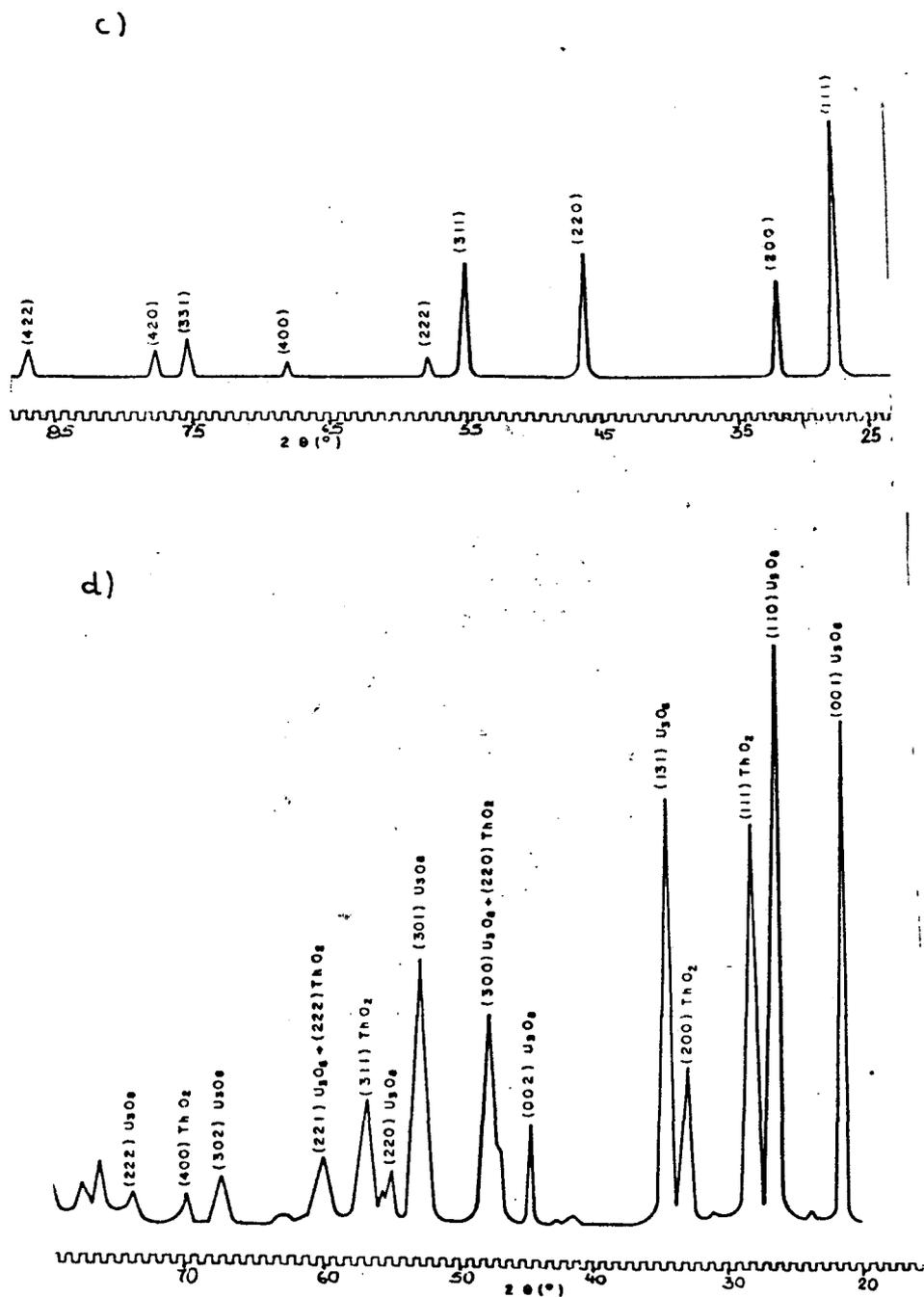


FIGURA 5.1 - Comparação entre difratogramas

5.1.c) ThO_2 5.1.d) Amostra calcinada do processo hidrolítico (razão $\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 3/7$).

TABELA V.1 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo hidrolítico, após a calcinação (correspondência entre os índices de Miller para U_3O_8 hexagonal e ortorrômbico).

TABELA V.I.a - MISTURA HIDROLÍTICA - $\frac{Th}{U} = 1$

U_3O_8				ThO_2		
2 θ (grau)	d (A°)	hKl		2 θ (grau)	d(A°)	hKl
		ortor.	hex.			
21,40	4,15	001	001	28,00	3,18	111
26,10	3,41	130 200	110	32,50	2,75	200
34,00	2,63	131 201	111	46,75	1,94	220
43,60	2,07	002	002	55,25	1,66	311
51,70	1,77	061 331	301			

Cont.

TABELA V.1 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo hidrolítico, após a calcinação (correspondência entre os índices de Miller para U_3O_8 hexagonal e ortorrômbico).

TABELA V.1.b - MISTURA HIDROLÍTICA - $\frac{Th}{U} = 2/3$

U_3O_8				ThO_2		
2 θ (grau)	d (Å ^o)	hKl		2 θ (grau)	d (Å ^o)	hKl
		ortor.	hex.			
21,40	4,15	001	001	28,00	3,18	111
26,00	3,42	131 200	110	32,50	2,75	200
34,00	2,63	131 201	111	46,75	1,94	222
43,60	2,07	002	002	55,25	1,66	311
46,75	1,94	060 330	300	58,40	1,58	222
51,50	1,77	061 031	301			
53,70	1,71	260 400	220			
58,40	1,58	261 401	221			
61,00	1,52	171 352 421	311			

Cont.

TABELA V.1 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo hidrolítico, após a calcinação (correspondência entre os índices de Miller para U_3O_8 hexagonal e ortorrômbico).

TABELA V.1.c - MISTURA HIDROLÍTICA - $\frac{Th}{U} = 3/7$

U_3O_8				ThO_2		
2 θ (grau)	d	hKl		2 θ (grau)	d	hKl
		ortor.	hex.			
21,40	4,15	001	001	28,0	3,18	111
26,00	3,42	130 200	110	32,5	2,75	200
34,00	2,63	131 201	111	45,75	1,94	222
43,60	2,07	002	002	55,4	1,66	311
46,55	1,95	060 330	300	58,2	1,58	222
51,55	1,77	061 031	301			
53,60	1,71	260 400	220			
60,80	1,52	171 351 421	311			

Cont.

TABELA V.1 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo hidrolítico, após a calcinação (correspondência entre os índices de Miller para U_3O_8 hexagonal e ortorrômbico).

TABELA V.1.d - MISTURA HIDROLÍTICA - $\frac{Th}{U} = 1/4$

U_3O_8				ThO_2		
2 θ (grau)	d	hKl		2 θ (grau)	d	hKl
		ortor..	hex.			
21,40	4,15	001	001	27,8	3,21	111
26,00	3,42	131 200	110	32,4	2,76	200
33,90	2,64	131 201	111	45,75	1,98	220
43,55	2,08	002	002	55,0	1,67	311
46,35	1,96	060 330	300	58,3	1,58	222
51,50	1,77	061 031	301			
53,50	1,71	260 400	220			
58,80	1,57	261 401	221			
60,75	1,52	171 352 421	311			

TABELA V.2 - Resultados obtidos para o processo hidrolítico, após a calcinação.

Razão Th/U	Constituintes	Estrutura	Parametro de rede (Å)	Plano de Reflexão	2θ (grau)
1	U_3O_8	pseudo-hexagonal	$a_o = 6,79 \pm 0,04$	(002)	$55,639 \pm 0,005$
			$b_o = a_o \sqrt{3}$	e	
			$c_o = 4,15 \pm 0,06$	(301)	$66,316 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,51 \pm 0,02$	(422)	$118,781 \pm 0,005$
2/3	U_3O_8	pseudo-hexagonal	$a_o = 6,79 \pm 0,04$	(002)	$55,771 \pm 0,005$
			$b_o = a_o \sqrt{3}$	e	
			$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(301)	$66,248 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,51 \pm 0,02$	(422)	$118,765 \pm 0,005$
3/7	U_3O_8	pseudo-hexagonal	$a_o = 6,83 \pm 0,04$	(002)	$55,696 \pm 0,005$
			$b_o = a_o \sqrt{3}$	e	
			$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(301)	$66,235 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,51 \pm 0,02$	(422)	$118,770 \pm 0,005$
1/4	U_3O_8	pseudo-hexagonal	$a_o = 6,79 \pm 0,04$	(002)	$55,573 \pm 0,005$
			$b_o = a_o \sqrt{3}$	e	
			$c_o = 4,15 \pm 0,06$	(301)	$66,167 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,53 \pm 0,02$	(422)	$118,778 \pm 0,005$

TABELA V.3 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo mecânico após a calcinação.

TABELA V.3.a - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 1$

U_3O_8			ThO_2		
2 θ (grau)	d (Å)	hKl	2 θ (grau)	d (Å)	hKl
21,40	4,15	100	27,60	3,23	111
26,00	3,42	130	32,00	2,79	200
26,50	3,36	200	45,90	1,98	220
34,00	2,63	131	54,40	1,69	311
34,40	2,60	201	57,00	1,61	222
43,75	2,07	002	66,85	1,40	400
46,45	1,95	330	73,80	1,29	331
50,90	1,79	061	76,00	1,25	420
51,75	1,77	331 132			
53,50	1,71	260			
58,30	1,58	261			
59,25	1,56	401			
61,40	1,51	171 351 421			
64,85	1,47	261			
65,70	1,42	402			

Cont.

TABELA V.3 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo mecânico após a calcinação.

TABELA V.3.b - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 3/2$

U_3O_8			ThO_2		
2θ (grau)	d (Å)	hKl	2θ (grau)	d (Å)	hKl
21,50	4,13	100	27,60	3,23	111
26,0	3,42	130	32,00	2,79	200
26,50	3,36	200	45,90	1,98	220
34,00	2,63	131	54,40	1,69	331
34,40	2,60	201	57,00	1,61	222
43,80	2,07	002	66,90	1,40	400
46,40	1,96	330	73,80	1,29	331
50,80	1,80	061	76,00	1,25	420
51,80	1,76	331 132			
53,50	1,71	260			
58,30	1,58	261			
59,25	1,56	401			
61,40	1,51	171 351 421			
64,90	1,44	262			
65,75	1,42	402			

Cont.

TABELA V.3 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo mecânico após a calcinação.

TABELA V.3.c - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 7/3$

U_3O_8			ThO_2		
2 θ (grau)	d (Å)	hKl	2 θ (grau)	d (Å)	hKl
21,45	4,14 /	100	27,65	3,22	111
26,00	3,42	130	32,00	2,79	200
26,50	3,36	200	45,80	1,98	220
34,00	2,63	131	54,40	1,69	311
34,40	2,60	201	57,00	1,61	222
43,70	2,07	002	66,90	1,40	400
46,50	1,95	330	76,00	1,25	420
51,00	1,79	061 /			
51,70	1,77	331 / 132 /			
53,50	1,71	260			
58,25	1,58	261			
59,30	1,56	401			
61,35	1,51	171 351 421			
65,75	1,42	402			

Cont.

TABELA V.3 - Indexação dos picos de difração das amostras provenientes do processo mecânico após a calcinação.

TABELA V.3.d - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 4/1$

U_3O_8			ThO_2		
2 θ (grau)	d (Å)	hkl	2 θ (grau)	d (Å)	hkl
21,50	4,13	100	27,7	3,22	111
26,00	3,42	130	32,0	2,79	200
26,50	3,36	200	54,4	1,69	220
34,00	2,63	131	57,0	1,61	311
34,35	2,61	201	67,0	1,40	400
43,70	2,07	002	76,0	1,25	420
46,50	1,95	330			
51,00	1,79	061			
51,80	1,76	331 132			
53,50	1,71	260			
58,30	1,58	261			
59,40	1,55	171 351 421			
61,40	1,51	402			

TABELA V.4 - Resultados obtidos para o processo mecânico, após a calcinação.

Razão U/Th	Constituintes	Estrutura	Parametro de rede (Å^0)	Plano de Reflexão	2θ (grau)
1	U_3O_8	ortorrômbico	$a_o = 6,72 \pm 0,04$	(401)	$76,894 \pm 0,005$
			$b_o = 11,95 \pm 0,04$	(002)	$55,760 \pm 0,005$
			$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(062)	$84,825 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,60 \pm 0,02$	(422)	$115,731 \pm 0,005$
2/3	U_3O_8	ortorrômbico	$a_o = 6,72 \pm 0,04$	(401)	$76,928 \pm 0,005$
			$b_o = 11,95 \pm 0,04$	(002)	$55,907 \pm 0,005$
			$c_o = 4,13 \pm 0,06$	(062)	$84,945 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,60 \pm 0,02$	(422)	$115,730 \pm 0,005$
7/3	U_3O_8	ortorrômbico	$a_o = 6,72 \pm 0,04$	(401)	$76,897 \pm 0,005$
			$b_o = 11,95 \pm 0,04$	(002)	$55,761 \pm 0,005$
			$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(062)	$84,820 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,60 \pm 0,02$	(422)	$115,731 \pm 0,005$
4/1	U_3O_8	ortorrômbico	$a_o = 6,71 \pm 0,04$	(401)	$77,026 \pm 0,005$
			$b_o = 11,95 \pm 0,04$	(002)	$55,789 \pm 0,005$
			$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(062)	$84,823 \pm 0,005$
	ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,60 \pm 0,02$	(422)	$115,733 \pm 0,005$

TABELA V.5 - Indexação dos picos de difração, de amostra proveniente da solução de co-precipitação (item IV.2.6), após a calcinação (correspondência entre os índices de Miller para U_3O_8 hexagonal e ortorrômbico).

U_3O_8				ThO_2		
2θ (grau)	$d(A^\circ)$	hkl		2θ (grau)	$d (A^\circ)$	hkl
		ortor.	hexag.			
21,40	4,14	001	001	28,0	3,18	111
26,00	3,42	130 200	110	32,5	2,75	200
33,90	2,64	131 201	111	45,75	1,98	220
43,50	2,07	002	002	55,4	1,66	311
46,50	1,95	060 330	300	58,2	1,58	222
51,50	1,77	331 061	301			
53,60	1,70	260 400	220			

TABELA V.6 - Resultados obtidos para o parâmetro de rede, amostras provenientes de solução de co-precipitação (Ítem IV.2.6), após a calcinação.

Constituintes	Estruturas	Parâmetro de rede (Å°)	hKl	2θ
U_3O_8	pseudo-hexagonal	$a_o = 6,81 \pm 0,04$	(301)	$66,364 \pm 0,005$
		$b_o = a_o \sqrt{3}$	e	
		$c_o = 4,14 \pm 0,06$	(002)	$55,771 \pm 0,005$
ThO_2	f.c.c	$a_o = 5,52 \pm 0,02$	(333)	$131,186 \pm 0,005$

TABELA V.7 - Resultados obtidos como função do parâmetro de rede do UO_{2+x} , para o excesso de oxigênio nos pós provenientes do processo mecânico, após a redução.

Razão U/Th	hKl	2θ (grau)	a_o (Å°)	O/U
1/1	333	133,713	$5,47 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,03$
3/2	333	133,863	$5,47 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,03$
7/3	333	133,824	$5,47 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,03$
4/1	333	$133,982 \pm 0,005$	$5,46 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,03$

TABELA V.8 - Resultados obtidos para o tamanho médio dos cristaliticos e densidade das pastilhas sinterizadas (PROCESSO MECÂNICO).

TABELA V.8.a - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 1$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ ThO ₂ (grau)	2θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	β _{1/2} ThO ₂ (grau)	β _{1/2} UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å ²)	D _{UO₂} (Å ²)	Pr	DENSIDADE (g/cm ³)
700	3	41,13+0,01	42,17+0,01	0,24+0,01	0,16+0,01	0,09+0,01	0,18+0,01	0,10+0,01	522+ 58	1007+201	-0,02+0,02	-
1100	2	41,00+0,01	42,01+0,01	0,16+0,01	0,16+0,01	0,09+0,01	0,10+0,01	0,10+0,01	989+198	1004+201	0,01+0,02	6,75+0,03
1200	2	41,55+0,01	42,55+0,01	0,20+0,01	0,18+0,01	0,09+0,01	0,14+0,01	0,12+0,01	684+ 98	823+137	0,02+0,02	6,77+0,03
1300	2	40,94+0,01	41,93+0,01	0,16+0,01	0,17+0,01	0,09+0,01	0,10+0,01	0,11+0,01	988+198	898+163	0,03+0,02	6,78+0,03

TABELA V.8.b - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 2/3$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ ThO ₂ (grau)	2θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	β _{1/2} ThO ₂ (grau)	β _{1/2} UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å ²)	D _{UO₂} (Å ²)	Pr	DENSIDADE (g/cm ³)
700	3	41,01+0,01	42,04+0,01	0,20+0,01	0,18+0,01	0,09+0,01	0,14+0,02	0,12+0,02	679+ 97	816+136	-0,01+0,02	-
1100	2	40,80+0,01	41,82+0,01	0,16+0,01	0,15+0,01	0,09+0,01	0,10+0,02	0,08+0,02	986+197	1135+284	0,00+0,02	6,40+0,03
1200	2	41,13+0,01	42,14+0,01	0,18+0,01	0,20+0,01	0,09+0,01	0,12+0,02	0,14+0,02	805+134	691+ 99	0,01+0,02	6,64+0,03
1300	2	40,93+0,01	41,92+0,01	0,16+0,01	0,16+0,01	0,09+0,01	0,10+0,02	0,10+0,02	987+197	1003+201	0,03+0,03	6,43+0,03

Cont.

TABELA V.8 - Resultados obtidos para o tamanho médio dos cristaliticos e densidade das pastilhas sinterizadas (PRO-

CESSO MECÂNICO).

TABELA V.8.c - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 7/3$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ ThO ₂ (grau)	2θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	β _{1/2} ThO ₂ (grau)	β _{1/2} UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å) ²	D _{UO₂} (Å) ²	Pr	DENSIDADE (g/cm ³)
700	3	40,97±0,01	41,99±0,01	0,16±0,01	0,13±0,01	0,09±0,01	0,10±0,02	0,06±0,02	988±198	1577±526	0,00±0,02	-
1100	2	41,11±0,01	42,13±0,01	0,19±0,01	0,15±0,01	0,09±0,01	0,13±0,02	0,08±0,02	737±113	1141±285	0,00±0,02	6,17±0,03
1200	2	40,79±0,01	41,85±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01	0,09±0,01	0,15±0,02	0,16±0,02	628±84	597±75	0,02±0,02	6,18±0,03
1300	2	40,94±0,01	41,94±0,01	0,21±0,01	0,23±0,01	0,09±0,01	0,15±0,02	0,17±0,02	630±84	561±66	0,02±0,02	6,17±0,03

TABELA V.8.d - MISTURA MECÂNICA - $\frac{U}{Th} = 4/1$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ ThO ₂ (grau)	2θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	β _{1/2} ThO ₂ (grau)	β _{1/2} UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å) ²	D _{UO₂} (Å) ²	Pr	DENSIDADE (g/cm ³)
700	3	41,12±0,01	42,14±0,01	0,19±0,01	0,13±0,01	0,09±0,01	0,13±0,02	0,06±0,02	736±113	1580±527	0,00±0,02	6,12±0,03
1100	2	41,09±0,01	42,07±0,01	0,25±0,01	0,26±0,01	0,09±0,01	0,19±0,02	0,20±0,02	493±52	475±48	0,04±0,02	6,13±0,03
1300	2	40,95±0,01	41,91±0,01	0,17±0,01	0,19±0,01	0,09±0,01	0,11±0,02	0,13±0,02	885±161	746±115	0,06±0,02	6,15±0,03

TABELA V.9 - Resultados obtidos para o tamanho médio dos cristalitos e posição relativa do pico, após a redução.

TABELA V.9.a - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 3/7$ - temperatura - 600°C

TEMPO (hs)	2 θ ThO ₂ (grau)	2 θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	$\beta_{1/2}$ ThO ₂ (grau)	$\beta_{1/2}$ UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å) ²	D _{UO₂} (Å) ²	Pr
1	41,53±0,01	42,02±0,01	0,29±0,01	0,47±0,01	0,09±0,01	0,23±0,02	0,42±0,02	408±36	231±11	0,52±0,02
2	41,53±0,01	42,00±0,01	0,36±0,01	0,42±0,01	0,09±0,01	0,31±0,02	0,37±0,02	313±20	263±14	0,54±0,02
3	41,54±0,01	42,00±0,01	0,40±0,01	0,40±0,01	0,09±0,01	0,35±0,02	0,35±0,02	276±16	278±16	0,55±0,02

TABELA V.9.b - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 3/7$ - temperatura - 700°C

TEMPO (hs)	2 θ ThO ₂ (grau)	2 θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	$\beta_{1/2}$ ThO ₂ (grau)	$\beta_{1/2}$ UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å) ²	D _{UO₂} (Å) ²	Pr
1	41,50±0,01	41,92±0,01	0,36±0,01	0,38±0,01	0,09±0,01	0,31±0,02	0,33±0,02	312±20	294±18	0,59±0,02
2	41,57±0,01	41,96±0,01	0,39±0,01	0,31±0,01	0,09±0,01	0,34±0,02	0,26±0,02	284±17	377±29	0,62±0,02
3	41,65±0,01	42,01±0,01	0,32±0,01	0,36±0,01	0,09±0,01	0,27±0,02	0,31±0,02	362±27	314±20	0,65±0,02

TABELA V.9.c - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 3/7$ - temperatura - 800°C

TEMPO (hs)	2 θ ThO ₂ (grau)	2 θ UO ₂ (grau)	B _{1/2} ThO ₂ (grau)	B _{1/2} UO ₂ (grau)	b _{1/2} (grau)	$\beta_{1/2}$ ThO ₂ (grau)	$\beta_{1/2}$ UO ₂ (grau)	D _{ThO₂} (Å) ²	D _{UO₂} (Å) ²	Pr
0,5	41,67	42,07	0,35	0,23	0,09	0,30	0,17	324	561	0,61
1,0	41,73	42,11	0,34	0,25	0,09	0,29	0,19	336	501	0,63
1,5	41,70	42,06	0,33	0,25	0,09	0,28	0,19	348	500	0,65

TABELA V.10 - Resultados obtidos para o tamanho médio dos cristaliticos e densidade das pastilhas sinterizadas (PROCESSO HIDROLÍTICO).

TABELA V.10.a - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{Th}{U} = 1/1$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ (U,Th)O ₂ (grau)	$B_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$b_{1/2}$ (grau)	$\beta_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$D(U,Th)O_2$ (A°)	DENSIDADE (g/cm ³)
1100	2	41,62±0,01	0,25±0,01	0,09±0,01	0,19±0,02	497± 52	7,92±0,03
1200	2	42,01±0,01	0,23±0,01	0,09±0,01	0,17±0,02	561± 66	7,95±0,03
1300	2	41,45±0,01	0,21±0,01	0,09±0,01	0,15±0,02	634± 85	8,33±0,03

TABELA V.10.b - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{Th}{U} = 2/3$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ (U,Th)O ₂ (grau)	$B_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$b_{1/2}$ (grau)	$\beta_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$D(U,Th)O_2$ (A°)	DENSIDADE (g/cm ³)
1100	2	41,65±0,01	0,29±0,01	0,09±0,01	0,23±0,02	409± 36	8,45±0,03
1200	2	41,77±0,01	0,25±0,01	0,09±0,01	0,19±0,02	498± 52	8,56±0,03
1300	2	41,43±0,01	0,18±0,01	0,09±0,01	0,12±0,02	809±135	8,64±0,03

Cont.

TABELA V.10 - Resultados obtidos para o tamanho médio dos cristalitos e densidade das pastilhas sinterizadas (PROCESSO HIDROLÍTICO).

TABELA V.10.c - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{Th}{U} = 1/4$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ (Th,U)O ₂ (grau)	$B_{1/2}$ (Th,U)O ₂ (grau)	$b_{1/2}$ (grau)	$\beta_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$D(U,Th)O_2$ (A°)	DENSIDADE (g/cm ³)
1100	2	42,07±0,01	0,24±0,01	0,09±0,01	0,18±0,02	529± 59	8,05±0,03
1200	2	41,93±0,01	0,21±0,01	0,09±0,01	0,15±0,02	628± 84	8,08±0,03
1300	2	41,78±0,01	0,16±0,01	0,09±0,01	0,10±0,02	1000±200	8,20±0,03

TABELA V.10.d - MISTURA HIDROLÍTICA - razão $\frac{Th}{U} = 3/7$

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (hs)	2θ (U,Th)O ₂ (grau)	$B_{1/2}$ (Th,U)O ₂ (grau)	$b_{1/2}$ (grau)	$\beta_{1/2}$ (U,Th)O ₂ (grau)	$D(U,Th)O_2$ (A°)	DENSIDADE (g/cm ³)
1100	2	41,84±0,01	0,28±0,01	0,09±0,01	0,22±0,02	429± 39	8,20±0,03
1200	2	41,64±0,01	0,17±0,01	0,09±0,01	0,11±0,02	894±163	8,29±0,03
1300	2	41,67±0,01	0,15±0,01	0,09±0,01	0,08±0,02	1132±283	8,50±0,03

TABELA V.11 - Resultados obtidos para o parâmetro de rede, após, a formação da solução sólida, de pós provenientes do processo hidrolítico.

Razão Th/U	hK1	2θ (grau)	a_0 (Å)
1/1	333	132,000 \pm 0,005	5,51 \pm 0,01
2/3	333	132,553 \pm 0,005	5,49 \pm 0,01
3/7	333	133,105 \pm 0,005	5,48 \pm 0,01
1/4	333	131,000 \pm 0,005	5,53 \pm 0,01

o - CRISTENSEN
x - ESTE TRABALHO

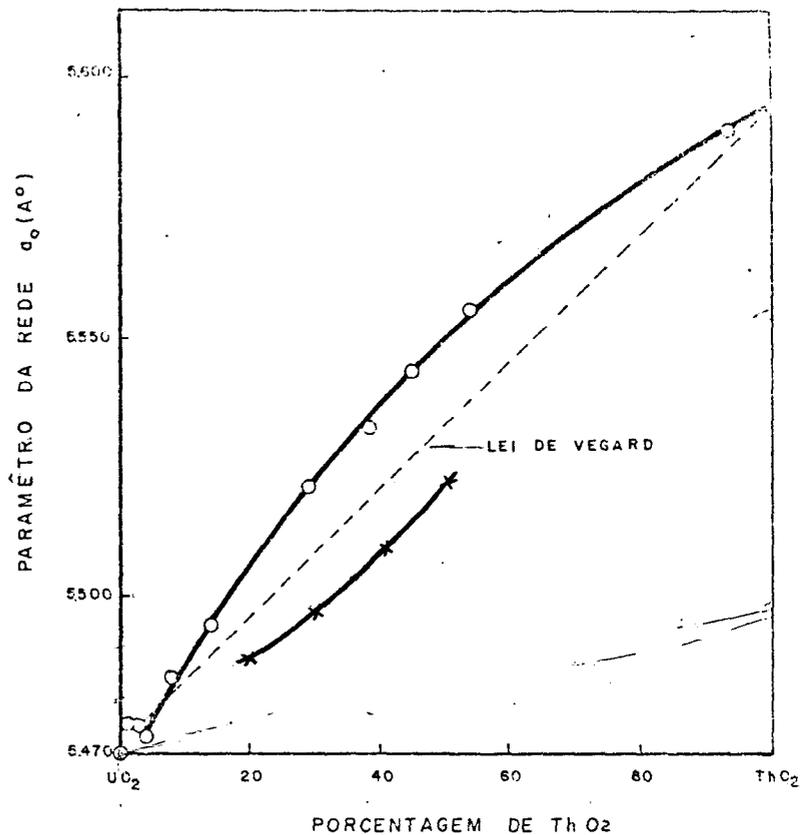


FIGURA 5.2 - Relação entre o parâmetro de rede de $(U,Th)O_2$ - com a porcentagem de Th.

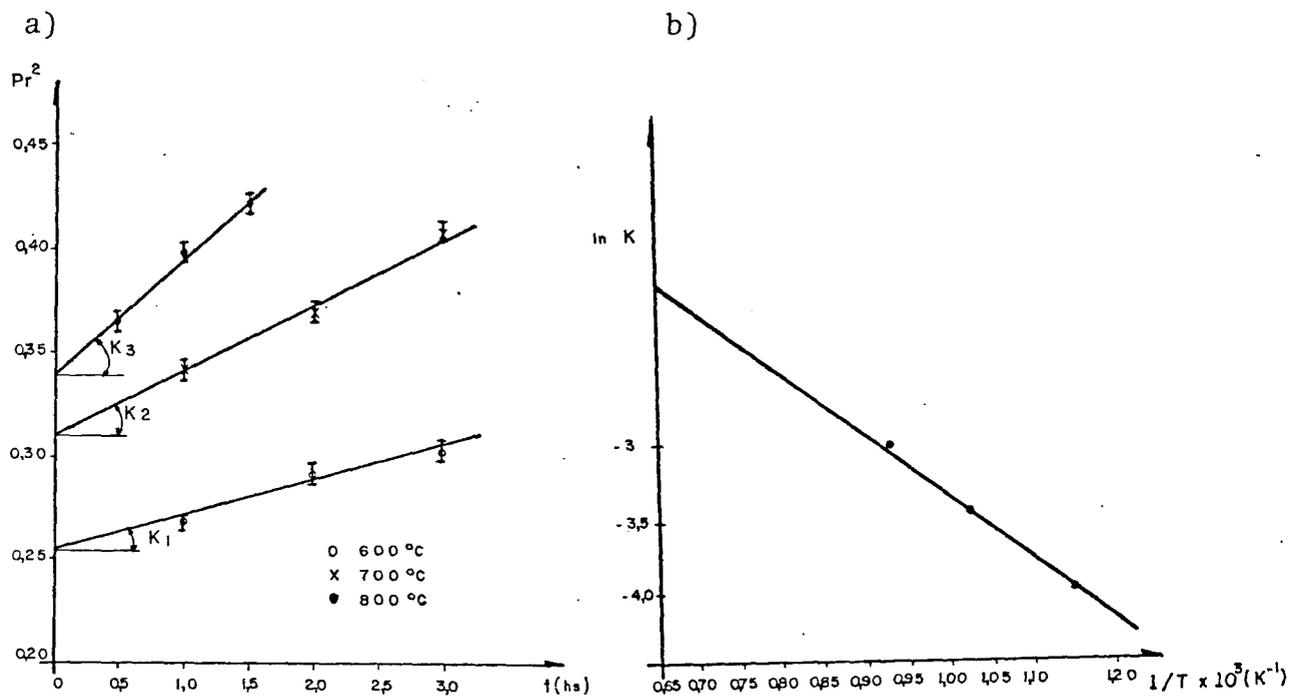


FIGURA 5.3 - Energia de ativação

5.3.a) gráfico de $Pr^2 \times t$

5.3.b) gráfico de $\ln K \times 1/T$

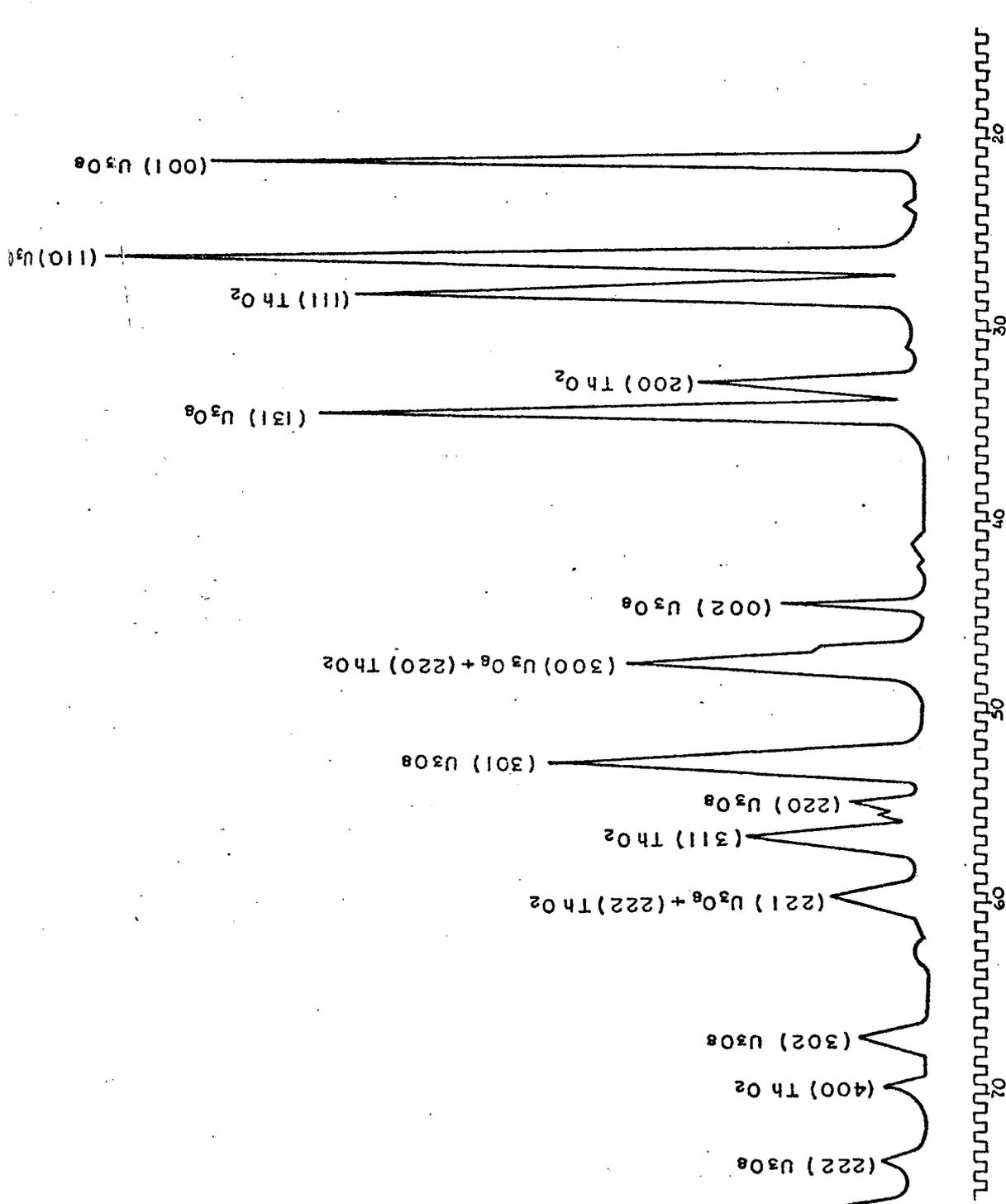


FIGURA 5.4 - Formação de solução sólida para o processo hidrolítico (razão $\frac{\text{Th}}{\text{U}} = 3/7$).
5.4.a) Após calcinação (800°C - 2 horas).

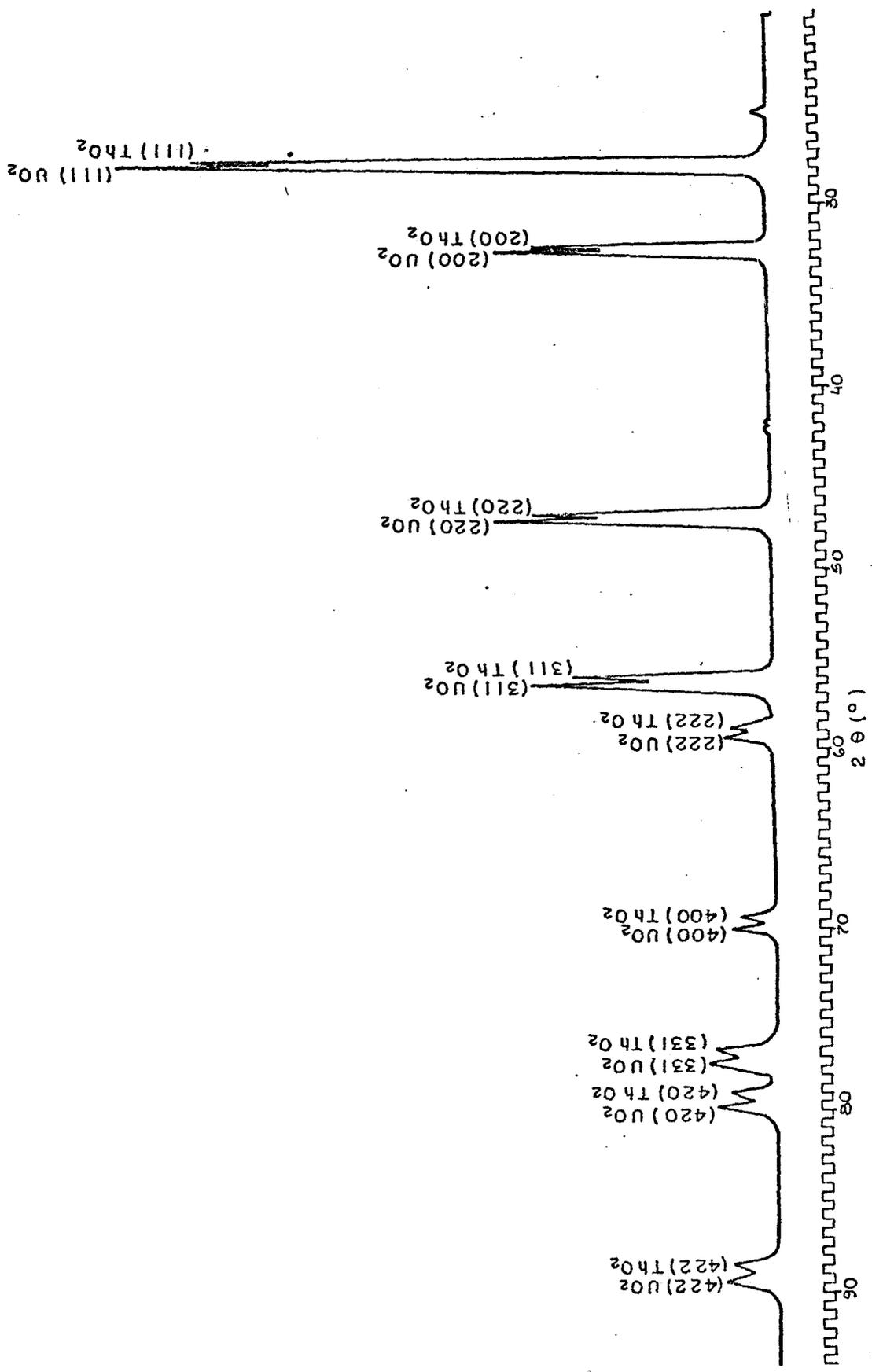


FIGURA 5.4 - Formação de solução sólida para o processo hidrolítico (razão $\frac{Th}{U} = 3/7$).
 5.4.b) Após redução (600°C - 3 horas).

Cont.

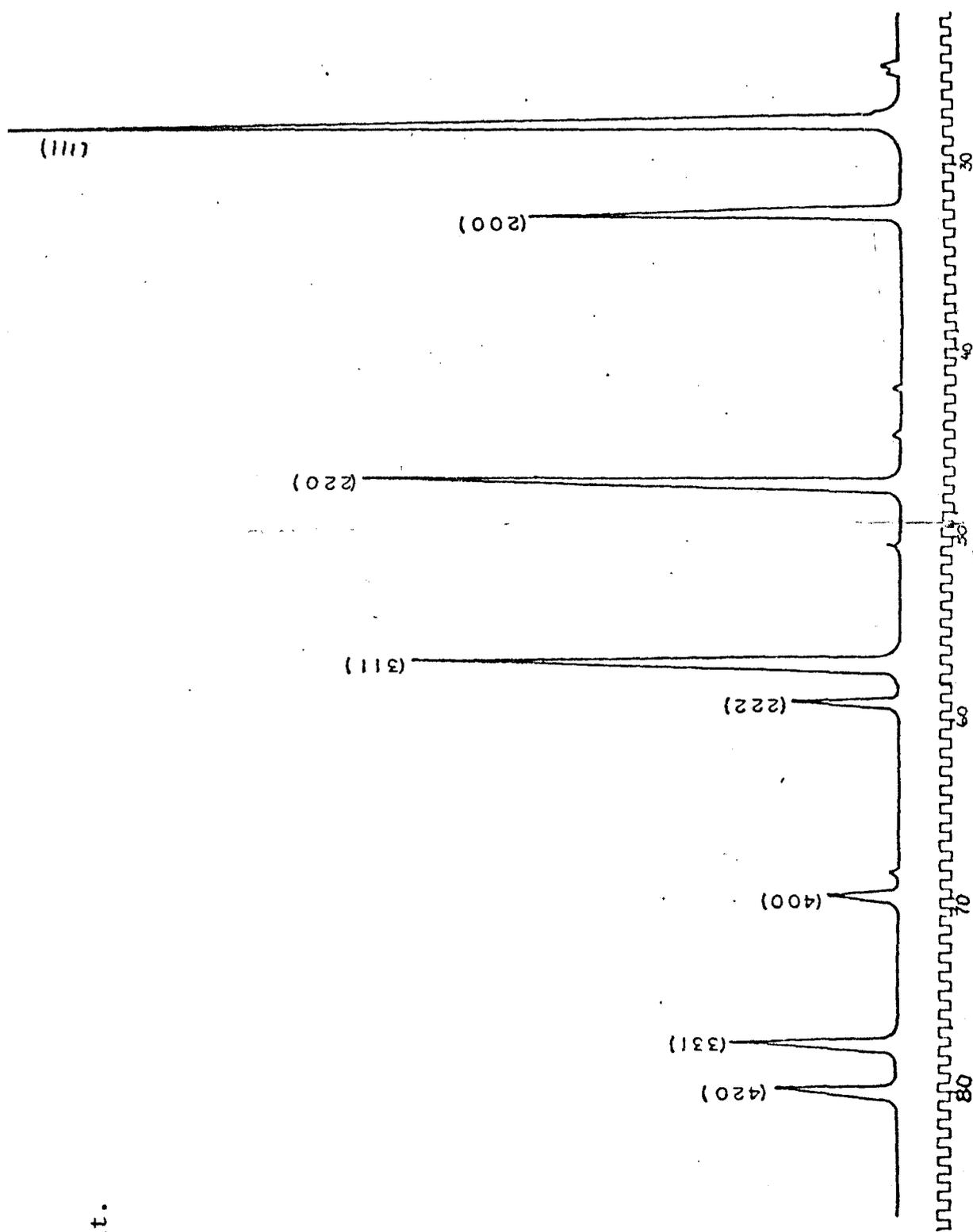


FIGURA 5.4 - Formação de solução sólida para o processo hidrolítico (razão $\frac{Th}{U} = 3/7$).
5.4.c) Após sinterização (1100°C - 2 horas).

Cont.

VI - CONCLUSÃO

Finalmente como conclusão para este trabalho, os seguintes itens podem ser enfatizados:

- Para se formar solução sólida de $(U,Th)O_2$, o ideal é dissolver os elementos em questão, em um mesmo solvente, e co-precipita-los, pois isso diminui a energia de ativação necessária para ocorrer o processo.

- Todas as evidências levam a crer na existência de um princípio de formação de solução sólida de urânio e tório, obtendo-se uma estrutura cristalina pseudo-hexagonal.

- Somente depois de formada solução sólida, houve um aumento do tamanho médio dos cristalitos, e consequentemente melhores densidades das pastilhas.

- Como era de se esperar as densidades das pastilhas são proporcionais ao tamanho médio dos cristalitos.

- Um novo método da posição relativa do pico, para caracterizar a homogeneidade difusional (Apêndice I), foi utilizado neste trabalho, trazendo uma importante vantagem sob o ponto de vista experimental.

- A solução sólida formada, obedece a Lei de Vegard (Figura 5.2) embora, os resultados obtidos neste trabalho, discorde dos resultados apresentados por Cristensen⁽⁶⁾ Figura 3.8, necessitando portanto, de uma melhor averiguação, do motivo de tal ocorrência.

- Para comprovação definitiva da existência de uma solução sólida de urânio e tório na forma pseudo-hexagonal, outros experimentos serão necessários.

APÊNDICE I

MÉTODO DA POSIÇÃO RELATIVA DO PERFIL

A posição relativa do perfil foi definida por R. Delhes e E.J. Mittemeijer, como (ítem III.6):

$$P_r = \frac{P - P_o}{P_\infty - P_o}$$

Podemos fazer o estudo, utilizando qualquer um dos perfis de raios-X, que se aproximam para formar a solução sólida, logo,

$$P_r = \frac{P_{UO_2} - P_{OUO_2}}{P_\infty - P_{OUO_2}} \quad (I)$$

$$\text{ou } P_r = \frac{P_{ThO_2} - P_{OThO_2}}{P_\infty - P_{OUO_2}} \quad (II)$$

o significado de cada termo está dado no ítem III.6.

Tomando a equação (II) e multiplicando numerador e denominador por (-1), e igualando (I) com (II), temos

$$\frac{P_{UO_2} - P_{OUO_2}}{P_\infty - P_{OUO_2}} = \frac{P_{OThO_2} - P_{ThO_2}}{P_{OThO_2} - P_\infty}$$

Utilizando-se de uma das propriedades da proporção, que diz que, se $\frac{A}{B} = \frac{C}{D}$ então $\frac{A}{B} = \frac{A+C}{B+D}$, temos:

$$P_r = \frac{(P_{OThO_2} - P_{OUO_2}) - (P_{ThO_2} - P_{UO_2})}{P_{OThO_2} - P_{OUO_2}}$$

logo

$$P_r = 1 - \frac{(P_{ThO_2} - P_{UO_2})}{(P_{OThO_2} - P_{OUO_2})}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERGEN, E.H. Van der,; DELHEZ, R.; MITTEMEIJER, E.J. An x-ray diffraction. Study of diffusional homogenization in RbCl-Kel powder blends. Phys. Status Solid A, 44: 517-24, 1977.
2. COHEN, I & BERMAN, R.N. A metallographic and x-ray study of the limits of oxygen solubility in UO_2 - ThO_2 system. J. Nucl. Mater., 18: 77-107, 1966.
3. CORDFUNKE, E.H.P. The chemistry of uranium. Amsterdam, Elsevier 1969.
4. CORREA, F. Utilização de tório em reatores tipo PWR. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (Dissertação de mestrado) (IEA-030).
5. COSTA, M.I. Estudos dos óxidos de urânio em altas temperaturas por difração de raios-x. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (Dissertação de mestrado). (IEA-DT-094).
6. CHISTENSEN, J.A. UO_2 - ThO_2 phase studies. Richland, Wash., General Electric, Hanford Atomic Products Operations, 1963. (HW-76559).
7. CULLITY, B.D. Elements of x-ray diffraction. Reading Addison-Wesley, 1967.

8. DELHEZ, R.; MITTEMEIJER, E.J.; BERGEN, Van der, E.A.
X-ray diffraction line profile analysis of diffusional homogenization in powder blends. J. Mater. Sci., 13: 1671-9, 1978.
9. FORTHMANN, R. & BLASS, G. Fabrication of uranium-plutonium oxide microspheres by the hydrolysis process. J. Nucl. Mater., 64: 275-80, 1977.
10. FORTHMANN, R. Die chemischen Grundlagen der Hydrolyseverfahren zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen. Julich, G.m.b.H, Germany, Kernforschungsanlage, 1973. (JUL-950-RW).
11. FURUYA, H. Oxidation behaviour of $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ solid solution J. Nucl. Mater., 34: 315-24, 1970.
12. GRONVOLD, F. High temperature x-ray study of uranium oxides in $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ region. J. Inorg. Nucl. Chem., 1: 357-70, 1955.
13. HUND, F. & NIESSEN, G. Anomale Mischkristalle in System Thoriumoxyd - Uranoxyd. Z. Electrochem., 56: 972-9, 1952.
14. HERAK, R. The crystal structure of the high temperature modification of U_3O_8 . Acta Crystallogr., B25: 2505-8, 1969.

15. IMAKUMA, K.; SATO, I.M.; CRETELLA NETO, J.; COSTA, M.I. Development of a routine method for the determination of mean crystallite dimension in nuclear materials by x-ray diffraction line broadening. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1976 (IEA-Pub-405).
16. KARKHANAVALA, M.D. & MOMIM, A.C. The formation of uraniferous solid solution. J. Nucl. Mater., 11: 114-6, 1964.
17. KERR, M.J.; JONES, H.M.; BUROCH, C.J.; SILK, E. Performance of ThO₂-UO₂ fuel in Indian Point I. Ceram. Bull., 59 (6): 606-10, 1980.
18. KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction problems. New York, Interscience, 1974.
19. KRISHNAN, R.; MOHAN, A.; LACIT, K. An x-ray study of solid solution formation in urania-thoria powder compacts. In: INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Powders and sintered products. Proceed. of the symp. on ..., held in Kampur, Jan. 31- Feb. 1, 1971. p. 16-22.
20. LANG, L.W. (Th,U)O₂ fuellings for LWR'S. Trans. Amer. Nucl. Soc., 22: 706, 1975.
21. LOOPSTRA, B.O. The phase transition in α U₃O₈ at 210°C. J. Appl. Crystallogr., 3: 94-6, 1970.
22. MATSUI, T.; TSUJI, O.T.; NAITO, K. New phase transitions in non-stoichiometric U₃O_{8-x} at high temperatures.

- res. Electrical conductivity and x-ray study. J. Nucl. Sci. Technol., 11 (8): 317-25, 1974.
23. MATZKE, H.J. Diffusion in non-stoichiometric oxides. In: SORENSEN, O.T. Non-stoichiometric oxides. New York Academic Press, 1980. p. 156-223.
24. MOMIN, A.C.; DESPHANDE, V.; KARKHANAVALA, M.D. Phase transition studies of $\alpha\beta\gamma$ U_3O_8 . J. Nucl. Mater., 49: 98-100, 1973/74.
25. NAEFFE, P. & ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by an external gelation process. Nucl. Technol., 42: 163-71, 1979.
26. KAMEGASHIRA, K.; OFHA, K.; NAITO, K. Growth of single crystals of $U_{1-x}Th_xO_2$ solid solution by chemical transport reaction. Journal Crystal Growth., 44: 1-4, 1978.
27. OOSTERKAMP, W.J. & CORREA, I. Thorium utilization in the Angra dos Reis PWR. São Paulo, Instituto de Energia Atômica 1976. (IEA-Pub-419-CEN 43).
28. RAO, S.V.K. Investigation of ThO_2-UO_2 as nuclear fuel. J. Nucl. Mater., 12 (3): 323-9, 1964.
29. RODRIGUES, P. Nuclear and materials aspects of the thorium fuel cycle. J. Nucl. Mater., 100: 227-49, 1981.
30. SIEGEL, S. The crystal structure of trigonal U_3O_8 . Acta crystallogr., 8: 617-9, 1955.

31. TAYLOR, A. X-ray metallography. Pennsylvania, Wiley, 1961.
32. TOMASI, R. Estudo da sinterização e formação da solução sólida (Th,U)O₂. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1979. (Dissertação de mestrado).
33. WARREN, B.E. X-ray diffraction. Reading. Mass., Addison-Wesley, 1969.
34. YOUNG, W.A.; LYND, L.; MOHL, J.S. LIBOWITS, G.G. An x-ray and density study. Canoga Park, Calif. Atomic International Division of North American Aviation, 1962. (NAA-SR-6765).
35. ZIMMER, E.; NAEFFE, P.; RINGEL, H. Aqueous chemical process for the preparation of high temperature reactor fuel kernels. Radiochim. Acta, 25: 161-9, 1978.
36. ZIMMER, E.; RINGEL, H.D. The external gelation of the thorium process for preparation of the ThO₂ and (Th,U)O₂ fuels kernels. Nucl. Technol., 45: 287-97, 1979.