

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

**DETERMINAÇÃO DE HETEROGENEIDADES EM $UO_2 - ThO_2$ POR MEIO
DE MICROSSONDA ELETRÔNICA**

REJANE APARECIDA NOGUEIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Clauer Tranch de Freitas

0.542.34

São Paulo
1983

DETERMINAÇÃO DE HETEROGENEIDADES EM $UO_2 - ThO_2$ POR MEIO
DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

Rejane Aparecida Nogueira

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre na Área de Concentração em
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Clauer Trench de Freitas

SÃO PAULO
1983



AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas pela orientação.

Ao Dr. C.T. Walker do Euratom-Karlsruhe, pela possibilidade de utilização da microssonda eletrônica, bem como aos técnicos W. Ziehl e R. Windbiel pela ajuda no decorrer do trabalho experimental.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo auxílio e apoio sempre oportuno.

Aos amigos Anacleto M. de Figueiredo, Ana Lúcia E. Godoy e Diva Glasser Leme pelo estímulo e principalmente pela paciência demonstrada.

A todos os colegas do Departamento de Metalurgia Nuclear que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Ivan de Aquino Viana pelo apoio oferecido.

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP pelas facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

DETERMINAÇÃO DE HETEROGENEIDADES EM UO_2 - ThO_2
POR MEIO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

REJANE A. NOGUEIRA

RESUMO

Estabeleceu-se um procedimento para a determinação de heterogeneidades em combustíveis cerâmicos obtidos por mistura física de UO_2 e ThO_2 , utilizando-se diferentes técnicas de medidas possíveis por meio de uma microsonda eletrônica. Consideraram-se amostras com diferentes porcentagens relativas dos óxidos preparadas a partir de pós de urânio e tório. Para as amostras com menor concentração de heterogeneidades o UO_2 foi obtido pela redução em atmosfera de hidrogênio, a $800^\circ C$ do U_3O_8 originário da calcinação de UO_2 a $660^\circ C$; ThO_2 foi obtido pela calcinação a $660^\circ C$ de oxalato de tório.

Os principais resultados alcançados a partir da análise em microsonda eletrônica permitiram:

- por meio das imagens de raios-X, a determinação da distribuição relativa dos óxidos de urânio e tório na matriz e a verificação da frequência de ocorrência de heterogeneidades ricas em urânio ou tório, por meio da qual foram derivados os diâmetros médios e máximos das heterogeneidades ricas em UO_2 considerando-se os histogramas correspondentes.

- por meio da análise em uma linha por varredura mecânica, derivar a distribuição dos elementos, com a consequente avaliação semi-quantitativa de suas concentrações, bem como as dimensões das heterogeneidades presentes, através da medida da largura à meia altura dos picos correspondentes.

- por meio da análise em um ponto, o cálculo da composição elementar quantitativa tanto da matriz quanto das heterogeneidades.

A utilização da microsonda eletrônica mostrou ser a alternativa válida para a determinação de heterogeneidades em combustíveis cerâmicos urânio-tório, particularmente tendo em vista as dificuldades tanto da utilização de métodos óticos usuais quanto da técnica de autoradiografia α .

DETERMINATION OF HETEROGENEITIES IN UO_2 - ThO_2
USING ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS

REJANE A. NOGUEIRA

ABSTRACT

An experimental procedure for the determination of heterogeneities in physically mixed thoria-urania nuclear fuels has been established with the aid of microprobe analysis. Specimens with different UO_2 : ThO_2 ratios have been studied. Specimens with lower levels of heterogeneity contained UO_2 obtained by reduction of U_3O_8 with H_2 at 800 °C; the U_3O_8 having been prepared by calcination of ADU at 660 °C. The ThO_2 used was obtained by calcination of thorium oxalate at 660 °C.

The main electron microprobe analysis results allowed for:

1. by means of X-ray scanning images, the determination of the relative distribution of uranium oxide and thorium oxide as well as the detection frequency of urania-or thoria-rich regions. These results yielded information for calculating the average and maximum diameters of the UO_2 -rich heterogeneities with the aid of the corresponding histograms;

2. by means of linear scan analysis, the determination of the distribution of the elements and a semi-quantitative evaluation of element concentrations and the dimensions of the heterogeneities from the half-width of the corresponding peaks;

3. by means of static probe analysis, the determination of the elemental composition of the matrix as well as the heterogeneities.

It has also been shown that the electron microprobe analysis is an useful and suitable technique for the study of heterogeneities in urania-thoria ceramic fuels, mainly if the inherent difficulties in the use of optical and alpha-radiographic techniques are taken into account.

Í N D I C E

	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. A Utilização do Tório em Reatores de Potência....	01
1.2. $UO_2 - ThO_2$ como Combustível Nuclear.....	02
1.3. Aspectos de Segurança Operacional de Combustíveis Relacionados a Heterogeneidades em $UO_2 - ThO_2$	03
1.3.1. Introdução.....	03
1.3.2. Distribuição dos Óxidos nas Pastilhas.....	03
1.4. Objetivos do Trabalho.....	04
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	05
2.1. A Natureza da Microanálise por Raios-X.....	05
2.2. Produção de Raios-X.....	06
2.2.1. Ionização dos Átomos.....	06
2.2.2. Caracterização dos Elementos.....	07
2.2.3. Ionização por Elétrons.....	08
2.2.4. Espectro de Raios-X.....	09
2.3. Sistemas de Detecção de Raios-X.....	09
2.3.1. Espectrometria Mediante Medidas de Comprimentos de Onda de Linhas Características..	09
2.3.1.1. Cristal de Difração.....	10
2.3.1.2. Detector.....	13
2.3.2. Espectrometria Mediante Medidas de Energias Associadas a Linhas Características.....	14
2.4. Microanálise Quantitativa de Raios-X.....	15
2.4.1. Correções Quantitativas.....	15
2.4.1.1. Efeito do Número Atômico.....	16
2.4.1.2. Efeito da Absorção.....	18
2.4.1.3. Efeito da Fluorescência.....	19
2.4.1.4. Constante K.....	20

	PÁGINA
2.5. Técnicas de Medidas por meio de Microsonda Eletrônica.....	21
2.5.1. Análise de Superfície Através das Imagens de Raios-X.....	21
2.5.2. Análise em Uma Linha por Varredura Mecânica	22
2.5.3. Análise em Um Ponto.....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Preparação dos Póis.....	24
3.1.1. Preparação do UO_2	25
3.1.2. Preparação do ThO_2	25
3.2. Preparação dos Corpos de Prova.....	25
3.2.1. Compactação e Caracterização dos Corpos de Prova.....	25
3.2.2. Sinterização e Caracterização das Pastilhas Sinterizadas.....	26
3.3. Preparação Metalográfica das Amostras.....	28
3.4. Recobrimento.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1. Resultados Obtidos por meio das Imagens de Raios-X..	30
4.2. Resultados Obtidos por meio da Análise em Uma Linha Correspondente a Varredura Mecânica.....	48
4.3. Resultados Obtidos por meio da Análise em um Ponto	53
5. CONCLUSÕES.....	58

1. INTRODUÇÃO

1.1. A UTILIZAÇÃO DE TÓRIO EM REATORES DE POTÊNCIA

O U^{235} , único isótopo físsil encontrado em quantidades significativas no urânio natural, foi a base para o desenvolvimento comercial da energia nuclear. Outros isótopos físséis, como Pu^{239} e U^{233} , podem ser produzidos em quantidades aproveitáveis mediante a irradiação, em reatores, de U^{238} e Th^{232} , respectivamente. Nos últimos anos tem se tornado claro que a exploração do urânio apenas para aproveitamento do U^{235} é, quando muito, uma solução temporária para o problema de suprimento de energia nuclear. Devido à demanda crescente, o custo para a extração do U^{235} tornará proibitiva, a longo prazo, a utilização desse isótopo em vários tipos de reatores, presentemente comerciais⁽¹⁵⁾.

O emprego de tório como material fértil apresenta como principal vantagem sua alta taxa de conversão em reatores térmicos. A taxa de produção de nêutrons térmicos para o U^{233} produzido pela captura de 1 nêutron em Th^{232} é 2,27, comparada com 2,1 para U^{235} e 2,0 para Pu^{239} . Assim, o sistema tório- U^{233} apresenta maiores taxas de conversão fazendo com que o combustível tenha uma vida mais longa.

A possibilidade da produção contínua de mais U^{233} do que é consumido, depende principalmente do projeto do caroço do reator; tal superregeneração é possível tanto em reatores térmicos como rápidos^(38, 39).

As propriedades neutrônicas favoráveis do U^{233} não ajudam somente na redução do custo do ciclo do combustível, mas também conduzem a uma utilização mais eficiente das reservas de urânio⁽¹¹⁾. A importância do desenvolvimento do tório como material fértil para a expansão dos programas de energia nuclear é evidente, observando-se que vários países tem realizado trabalhos nessa área⁽¹¹⁾.

Os reatores de alta temperatura refrigerados a gás (HTR) tem surgido como um dos principais meios para aplicação do tório na produção de energia. Existe também a possibilidade de utilizar tório em reatores de água pesada ou refrigerados à líquidos orgânicos ou ainda a sais fundidos, mas os trabalhos neste campo ainda estão em estágio de desenvolvimento.

O Brasil, devido às suas extensas reservas de minérios de tó

rio, possui um particular interesse na utilização deste elemento fértil em seu programa nuclear. Desde a década de 60, o ciclo do tório está sendo estudado, para verificar se uma razoável economia de minério de urânio pode ser alcançada, ou se se pode competir, em geral, com o ciclo de plutônio⁽²⁹⁾. Um desses estudos sobre a utilização do tório nos reatores PWR, que estão sendo construídos em Angra dos Reis, demonstra a possibilidade de uma redução de até 30% no consumo de urânio⁽¹⁹⁾.

1.2. $UO_2 - ThO_2$ COMO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

Sob o ponto de vista econômico, a atratividade dos reatores de potência depende substancialmente do desempenho e da vida do combustível utilizado. Sob estes aspectos, os combustíveis cerâmicos têm apresentado melhores resultados do que os metálicos, sendo utilizados na maioria dos reatores atualmente em operação e em construção. No desenvolvimento de combustíveis contendo tório, pode-se mencionar entre outras, algumas experiências realizadas em quatro reatores nos Estados Unidos (Indian Point, Elk River, Peach Botton e Borax-IV) e em dois na Europa (AVR e Dragon); também tem sido enfatizado o uso desse elemento fértil em microesferas de óxido de tório contendo U^{233} recobertas com carbono pirolítico, em reatores tipo HTGR^(14, 18, 38).

O óxido de tório apresenta-se com estrutura cúbica tipo fluorita, em qualquer temperatura, até seu ponto de fusão. Note a solubilidade de oxigênio não é mensurável; é estável em meios oxidantes a altas temperaturas, sendo também isomorfo e completamente miscível com UO_2 . O óxido de tório tem sido extensivamente estudado como combustível nuclear, em geral com pequenas adições de óxido de urânio. Os combustíveis $UO_2 - ThO_2$ tem alto ponto de fusão, excelente estabilidade química e boa compatibilidade com a maioria dos metais. Foram observadas algumas diferenças na estrutura do combustível irradiado, em relação ao UO_2 puro, principalmente devido ao maior ponto de fusão e menor pressão de vapor do ThO_2 . A condutividade térmica da mistura $UO_2 - ThO_2$ apresenta-se essencialmente da mesma maneira que a do UO_2 puro, decrescendo em valor com o aumento da concentração de UO_2 . Tem boa retenção dos gases provenientes da fissão e apreciável estabilidade estrutural^(24, 28, 33).

1.3. ASPECTOS DE SEGURANÇA OPERACIONAL DE COMBUSTÍVEIS RELACIONADOS A HETEROGENEIDADE EM UO_2 - ThO_2

1.3.1. Introdução

Quando são usados combustíveis fabricados com óxidos mistos, pelo método de mistura física, um importante problema com implicações de segurança pode surgir, devido à possível presença de heterogeneidades substanciais nas pastilhas sinterizadas.

Modificações locais de distribuição de potência podem ocorrer devido à presença de partículas grandes ou agregados. Além disso, em condições de regime transitório na operação de reatores, a influência desses agregados físséis próximos à superfície da pastilha é importante no que concerne ao aumento de riscos de falha do encamisante^(26, 27).

Embora esse assunto esteja sendo estudado intensivamente para o caso de combustíveis constituídos pela mistura PuO_2 - UO_2 , a literatura disponível não indica o mesmo sobre o efeito de heterogeneidades no desempenho de combustíveis obtidos por meio da mistura de UO_2 - ThO_2 .

1.3.2 Distribuição dos Óxidos nas Pastilhas

Os combustíveis formados por óxidos mistos UO_2 - ThO_2 podem constituir uma completa e contínua série de soluções sólidas, devido à interdifusão dos cátions através da mistura, durante a sinterização, com conseqüente elevação do grau de homogeneização. Dependendo das condições de fabricação, pode-se, todavia, obter maior ou menor fração de solução sólida. O conhecimento desta fração é decisivo para uma avaliação do desempenho do material.

Em princípio é possível determinar a fração de solução sólida por diversas técnicas. Entretanto, este objetivo será alcançado mais facilmente por uma análise da amostra por meio de difração de raios-X ou microsonda eletrônica. A técnica de análise por microsonda requer um tempo mais longo para o estudo de partes significativas da amostra. Por outro lado, a análise por difração, embora mais rápida, baseia-se na Lei de Vegard e pode ser aplicada estritamente a óxidos estequiométricos⁽³⁷⁾.

É questionável ainda que o difratometria de raios-X possa de maneira expedita determinar a percentagem total de

solução sólida em materiais sinterizados apresentando consideráveis concentrações de regiões diminutas (- 1 - 15 μ m), constituídas por soluções sólidas em uma matriz heterogênea de óxidos mistos⁽⁷⁾.

Se os óxidos de urânio e tório não forem completamente dissolvidos na matriz, razões de segurança de operação do reator requerem que o tamanho dessas regiões ricas ou empobrecidas em óxidos de urânio e tório sejam rigorosamente determinadas na etapa do controle do produto final. Nessa situação, particular interesse é dispensado para a técnica usada na detecção das possíveis heterogeneidades existentes em pastilhas combustíveis e para os procedimentos adotados no controle de qualidade^(26,27,30,37).

Duas técnicas de análise das heterogeneidades tem sido mencionadas em literatura; envolvendo respectivamente microsonda eletrônica ou autoradiografia alfa^(8, 31, 37).

1.4 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se determinar um método para a análise de heterogeneidades presentes em combustíveis nucleares constituídos por misturas físicas de óxidos. Assim, foram realizadas experiências no sentido de obter informações sobre tamanhos médios e máximos dessas heterogeneidades, frequência da ocorrência e distribuição, utilizando-se para essas determinações, diferentes técnicas de análises, possíveis por meio de uma microsonda eletrônica.

Pelas razões expostas anteriormente na Introdução, devido a importância do óxido de tório para as condições brasileiras de desenvolvimento nuclear UO_2-ThO_2 constituiu o material de referência para este trabalho.

Julgou-se que os resultados obtidos poderiam ser em parte extensíveis a outros sistemas de óxidos mistos, de interesse local no futuro.

Procurou-se também verificar a coerência dos resultados obtidos mediante a aplicação de ceramografia ótica.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A NATUREZA DA MICROANÁLISE POR RAIOS-X

Quando um feixe de elétrons incide em uma amostra sólida diversos tipos de interações podem ocorrer, sendo as mais importantes ilustradas na Figura 2.1. Os elétrons podem ser espalhados por choque com a superfície da amostra, com pequena ou sem perda de energia ou podem interagir com os átomos de superfície produzindo elétrons secundários (baixa energia). Alguns elétrons podem ser absorvidos pela amostra, havendo transformação de energia em calor ou, algumas vezes, em luz. Elétrons transmitidos podem não ter mudança na direção ou serem espalhados em diferentes ângulos. O espalhamento de elétrons pode ser elástico (não há perda de energia) ou inelástico (alguma perda de energia). Se for transmitida energia do feixe para a amostra, pode haver produção de elétrons Auger ou raios-X. Cada um desses eventos fornece informações sobre a amostra. Entretanto será mais utilizado neste trabalho a geração de raios-X por elétrons de alta energia.

A microanálise por raios-X faz uso do fato de que átomos, na interação com elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios-X característicos. Conseqüentemente, os raios-X podem ser usados para identificar e quantificar os elementos presentes⁽⁴⁾.

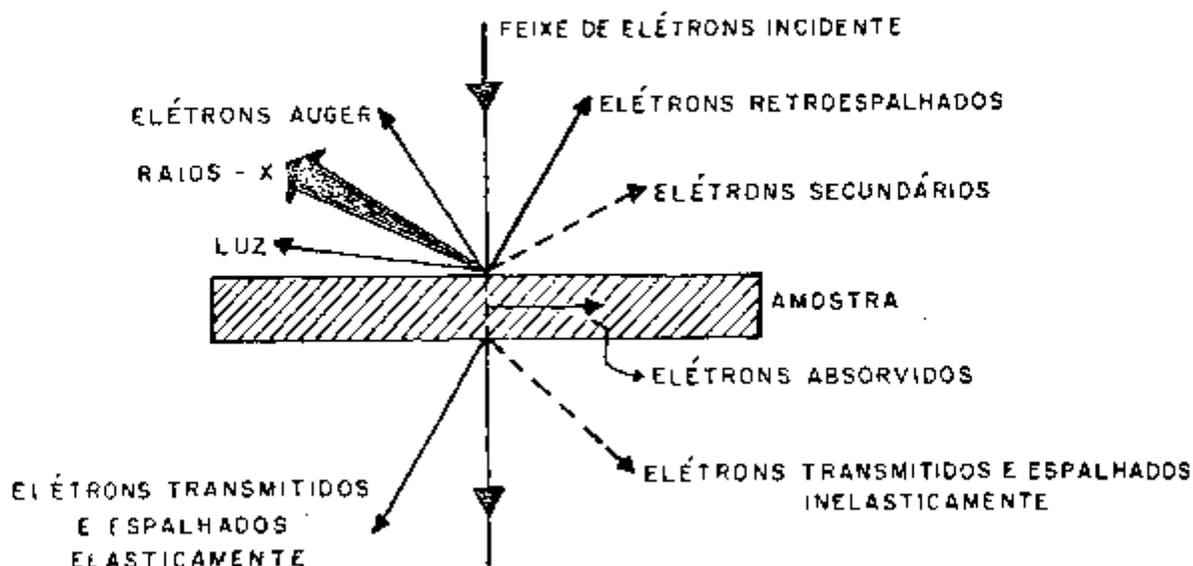


Figura 2.1 - Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.

2.2 PRODUÇÃO DE RAIOS-X

2.2.1 Ionização de Átomos

Um átomo está, no estado excitado se um de seus elétrons passa para um orbital mais energético; se o elétron for dissociado do átomo então esse está ionizado. Para que o átomo se estabilize, um elétron de um orbital de energia mais alta move-se imediatamente para outro nível energético e o excesso de energia dessa transição é emitido como um fóton de raio-X. Esta energia de raios-X é a diferença da energia potencial entre as duas camadas. Dessa forma, se o elétron arrancado provém da camada K, Figura 2.2, e seu lugar é preenchido por um elétron da camada L, o fóton de raio-X terá uma energia $E_L - E_K$, onde E_L e E_K são as respectivas energias orbital-elétron. O vazio será criado na camada L e outra transição ocorre quase simultaneamente, por exemplo da camada M para a camada L, novamente com a emissão de um fóton de raio-X. Em um átomo com número atômico alto, um único evento de ionização pode causar um elevado número de transições orbitais e, portanto, um grande número de picos de transição correspondentes a um espectro de emissões de raios-X.

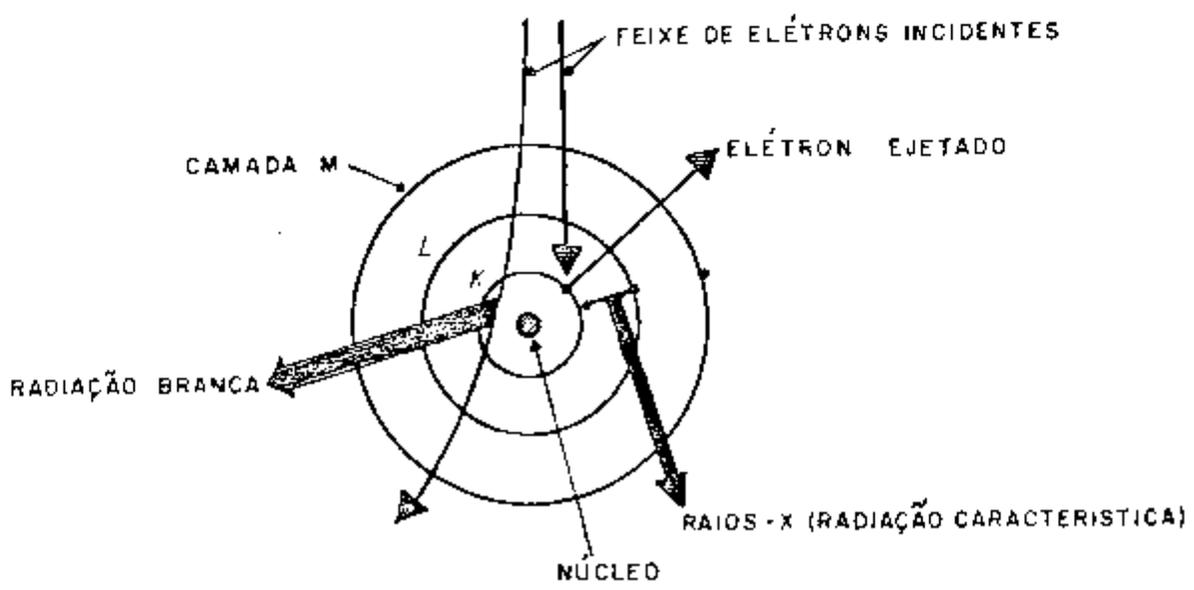


Figura 2.2 - Modelo simplificado da produção de raios-X

2.2.2 Caracterização dos Elementos

Algumas das transições de elétrons que podem ocorrer em um átomo, quando a camada interior K é ionizada, são ilustradas na Figura 2.3. Elementos pesados como o urânio ($Z = 92$), apresentam um grande número de emissões espectrais. O sódio ($Z = 11$), por outro lado, tem somente 11 elétrons orbitais e, portanto, poucas emissões de raios- λ . Pelas leis da mecânica quântica, entretanto, nem todas as transições são permitidas. As emissões, ou linhas características de raios-X, variam também em intensidade, sendo em geral utilizadas as de maior intensidade para a caracterização do átomo. Na prática, as linhas mais intensas são aquelas provenientes da transição $E_L - E_K$ (chamada linha K), seguida pela transição $E_M - E_L$ (linha L), $E_N - E_M$ (linha M), e assim por diante⁽⁴⁾.

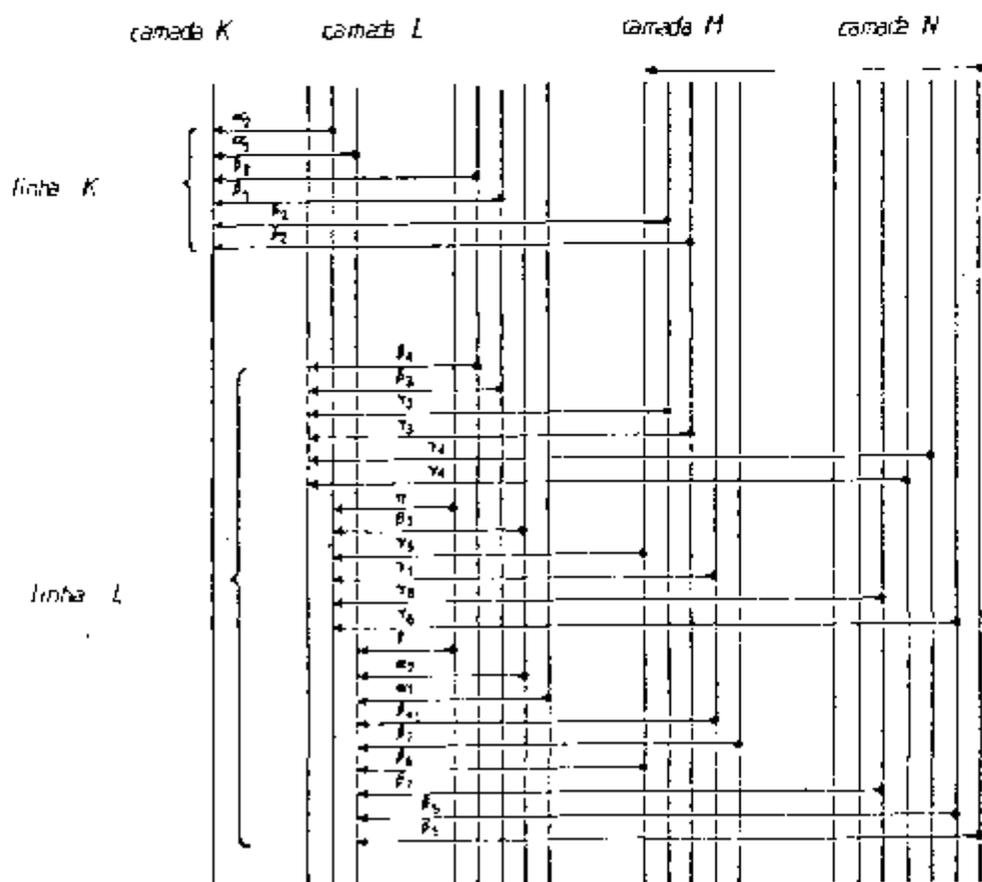


Figura 2.3 - Algumas emissões de raios-X produzidas por transições de elétrons entre os orbitais.

A relação existente entre a frequência de raios-X e o número atômico Z é dada por:

$$\nu = 3/4 cR(Z-1)$$

onde c = velocidade da luz
 R = constante de Rydberg
 Z = número atômico

Esta equação foi primeiramente proposta por Mosley em 1914 e, desde então, todos os elementos da tabela periódica tem sido caracterizados por intermédio desta relação, sendo seus espectros de emissão de raios-X tabelados. A frequência ν da radiação de raios-X está relacionada ao quantum de energia E pela equação $E=h\nu$, onde h é a constante de Planck. A relação entre a energia E , em elétron volts (eV), e o comprimento de onda λ , em Å , é dada por:

$$E = 12396/\lambda$$

2.2.3. Ionização por Elétrons

A microanálise por raios-X requer a geração dessa radiação na amostra, mediante a ionização dos átomos nela contidos. Em microscópios eletrônicos, essa ionização é causada por um feixe de elétrons que precisa ter energia suficiente para dissociar um elétron de uma camada interna do átomo. Essa energia é conhecida como potencial crítico de excitação e tem um valor discreto para cada nível de elétron orbital. Os elétrons K requerem maior energia de excitação que os elétrons L e os níveis de energia diferem entre elementos, aumentando geralmente de valor com o número atômico. A Figura 2.4 mostra as energias de raios-X emitidas por elementos com números atômicos crescentes, indicando as linhas K, L e M e a faixa de energias mais utilizadas para a detecção dos raios-X.

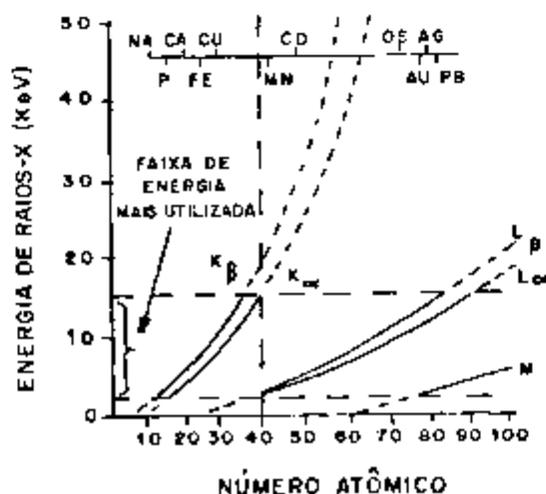


Figura 2.4 - Energia dos raios-X das linhas K, L e M em função do número atômico.

2.2.4. Espectro de Raios-X

As possíveis transições que podem ocorrer entre elétrons orbitais contidos em um átomo, já foram mostradas na Figura 2.3. Elementos leves produzem um menor número de linhas que as mostradas na Figura 2.3., sendo que átomos pesados apresentam um espectro mais complexo. Com elementos pesados nem sempre é possível excitar as linhas K do átomo. Por exemplo, a linha K_{α} do urânio possui um potencial de excitação de 115,6 keV e, por conseguinte, um feixe primário de elétrons de 50 kV não é suficiente para causar ionização. Consequentemente, em microsondas e microscópios eletrônicos comerciais, nos quais o potencial de aceleração de elétrons é geralmente menor que 60 kV, a linha L_{α} , que tem uma energia de 13,6 keV, é utilizada com mais frequência para o urânio. Uma outra consideração é em relação à capacidade do sistema de detecção de raios-X para determinar eficientemente uma dada energia de raios-X. Usando urânio novamente como exemplo, é mais fácil se detectar a intensidade da linha M_{α} , que ocorre a 3,17 keV do que a linha L_{α} , embora a intensidade da linha L_{α} seja maior⁽⁴⁾.

2.3 SISTEMAS DE DETECÇÃO DOS RAIOS-X

2.3.1. Espectrometria Mediante Medidas de Comprimentos de Onda de Linhas Características

O princípio da espectrometria mediante medida de comprimento de onda de linhas características é mostrado na Figura 2.5. Sob bombardeio de elétrons, vários elementos da amostra emitem raios-X em uma faixa $\Delta\lambda$ de comprimento de onda. Estes raios-X deixam a amostra segundo o ângulo sólido mostrado na Figura 2.5 e atingem o cristal de difração que, por ter um tamanho finito, permite que somente um cone limitado de raios-X atinja o detector. A fração do feixe de raios-X refletida no cristal é definida pela Lei de Bragg, pela qual somente um feixe de fótons com um comprimento de onda particular (λ) reflete-se fortemente segundo um certo ângulo. A Lei de Bragg estabelece que:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X que são difratados, d é o espaçamento da rede cristalina e θ é o

ângulo de incidência (e de reflexão) dos raios-X que atingem o cristal, conforme Figura 2.5.

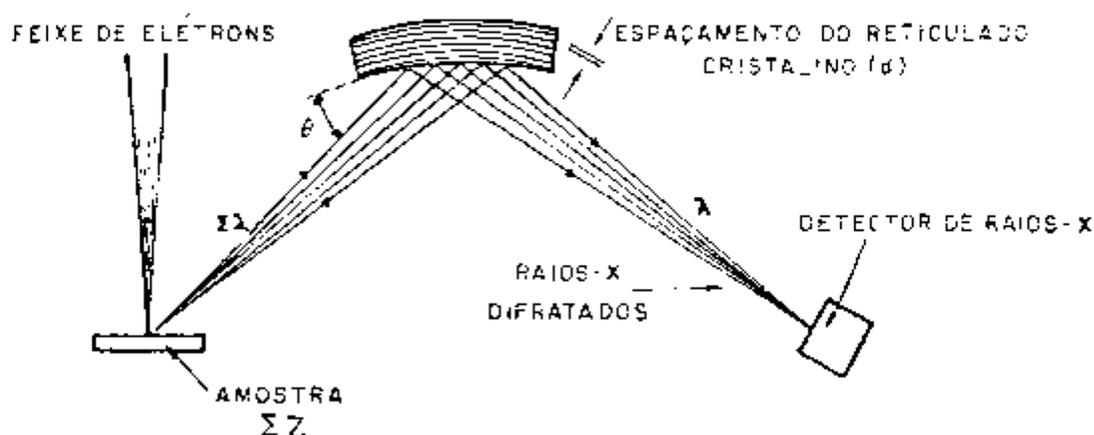


Figura 2.5 - Coleta dos raios-X em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda.

Então, para um cristal com espaçamento de rede conhecido d , e para um ângulo de incidência definido θ , o comprimento de onda dos raios-X difratados que alcançam o detector pode ser calculado. Na prática, o cristal é girado através de uma faixa angular, até que um máximo de intensidade seja observado no detector; nessa posição, a Lei de Bragg é satisfeita e o comprimento de onda dos raios-X detectados pode ser calculado.

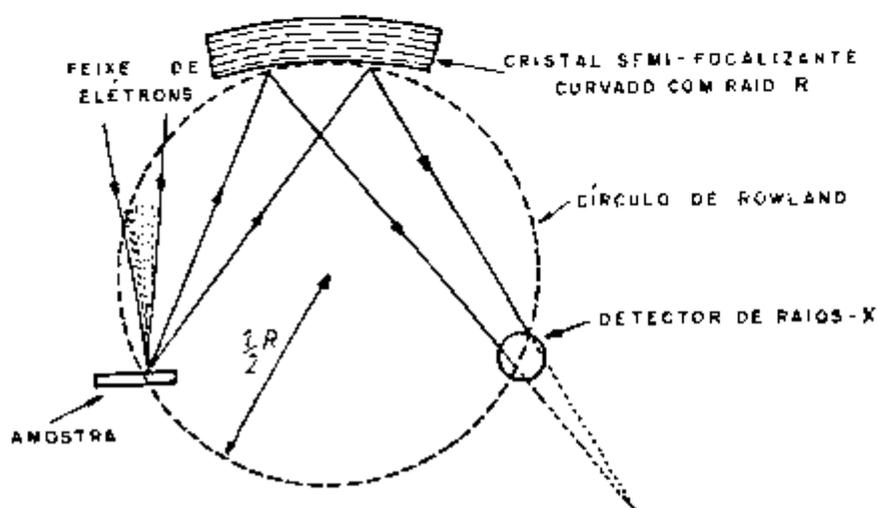
2.3.1.1. Cristal de Difração

O cristal é encurvado ou esmerilhado para um raio R , de maneira a conduzir o feixe divergente de raios-X emitidos pela amostra para um foco localizado em uma circunferência de raio $1/2R$; denominando-se círculo de Rowland o círculo correspondente⁽⁴⁾. Nos espectrômetros de relativamente grande poder de resolução, o cristal e o detector são livres para se moverem sobre aquela circunferência e a amostra se encontra num ponto fixo da mesma.

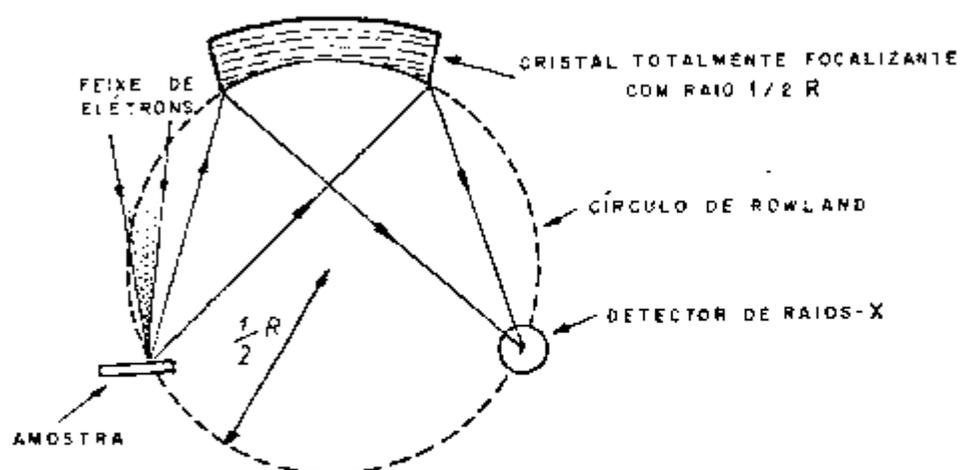
Existem espectrômetros com cristal com dois tipos de geometria: uma chamada de geometria Johann, Figura 2.6.a, e outra de geometria Johansson, Figura 2.6.b. Na geometria Johansson os planos do cristal são encurvados de forma a terem o mesmo raio; a superfície côncava é então esmerilhada para ter o mesmo raio do

círculo de Rowland. A amostra, cristal e detector estão sobre o círculo e o ângulo de Bragg correto é mantido sobre todos os pontos da superfície do cristal, no plano do círculo de Rowland. Se a superfície do cristal não for encurvada para o raio R do círculo, tem-se a Geometria Johann. Nesta, o ângulo de Bragg correto é mantido somente em um único ponto do cristal.

O uso de uma ou de outra Geometria depende do cristal escolhido para a análise.



(a) GEOMETRIA DE JOHANN



(b) Geometria de Johansson

Figura 2.6 - Geometria dos espectrômetros com cristal

Cada cristal abrange uma determinada faixa de comprimentos de onda; para aumentar esta faixa um espectrômetro de difração é muitas vezes equipado com vários cristais. Estes cristais apresentam diferentes valores de espaçamento de rede d , de tal modo que para uma mesma faixa de ângulos θ , o intervalo de comprimentos de onda é aumentado e um maior número de elementos é abrangido. Os tipos de cristais comumente utilizados em espectrômetros de difração são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Tipos de Cristais Comumente Usados em Espectrômetros de Difração.

Cristal	Fórmula	$\{hkl\}$	$2d(\text{Å})$	Faixa Analítica ⁽⁶⁾			
				$\lambda(\text{Å})$	K	L	M
LIF	LIF	200	4.026	7.084 - 3.30	Sc-Sr	Te-U	-
Quartzo	SiO ₂	1011	6.686	2.39 - 5.48	S-Zn	Mo-Re	Tl-U
PET ⁽¹⁾	C ₅ H ₁₂ O ₄	002	8.74	1.82 - 7.16	Si-Fe	Sr-Ho	W-U
Mica ⁽²⁾	K ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₀ (F,OH) ₄	002	19.84	4.13 - 16.25	Ne-A	Co-Ag	La-Th
KAP ⁽³⁾	C ₈ H ₅ O ₄ K	1011	26.632	5.54 - 21.81	F-P	Mn-Mo	La-Hg
TAP ⁽⁴⁾	C ₈ H ₅ O ₄ Tl	1011	25.75	5.36 - 21.10	F-P	Nb-Mo	La-Hg
ODPb ⁽⁵⁾	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb	-	100	22 - 82	B-O	C-V	-

(1) Pentaeritrol (2) Muscovita

(3) Ftalato ácido de potássio

(4) Ftalato ácido de tálio

(5) Octodecanato de chumbo (estearato)

(6) Calculado para ângulo de Bragg entre 12° e 55°.

Os cristais podem ser obtidos de minerais que ocorrem na natureza, como mica ou gesso ou podem ser preparados sinteticamente, como os cristais de estearato, que são constituídos por múltiplas camadas mono-moleculares daquele material e que são usados para a difração de raios-X de comprimento de onda muito longos provenientes de elementos leves. Para uma boa resolução e alta eficiência de difração das linhas de raios-X, o cristal precisa ser de excelente qualidade sem defeitos ou falhas. O mecanismo que governa a posição do cristal, em relação à amostra e ao detector, precisa ser de alta precisão para que se alcance reprodutibilidade de medidas.

2.3.1.2. Detector

Após estarem seletivamente difratados pelo cristal, os raios-X de um determinado comprimento de onda definido passam através de um colimador em direção ao detector. Os detectores comumente utilizados são os contadores proporcionais, Figura 2.7. Estes consistem de um cilindro preenchido com gás, com um fio ao longo da direção axial. O fio é isolado do cilindro e está a um potencial positivo em relação ao corpo do detector, que está aterrado. Os raios-X atingem o detector através de uma fina janela de plástico, que é tipicamente um filme de um polímero orgânico com 2 μm de espessura, sendo necessária para manter o gás do cilindro a uma pressão positiva.

Os contadores proporcionais podem ser do tipo selado; Figura 2.7.a, ou à gás; Figura 2.7.b. Nos contadores selados são usadas janelas relativamente espessas, permeáveis a raios-X, para evitar a fuga de gás, que deve permanecer confinado no interior do detector. No tipo a gás, janelas ultra-finas são usadas e o gás que passa pelo cilindro deve ter vazão constante. Esse tipo é também usado quando raios-X muito fracos (comprimento de onda longo) são detectados, podendo uma janela mais espessa causar atenuação. O gás utilizado nos contadores proporcionais consiste de uma mistura de argônio e metano ou argônio com dióxido de carbono.

Quando um fóton de raio-X entra no contador e colide com uma molécula de gás, cede parte de sua energia ionizando a molécula. Isto produz um par elétron-íon. O potencial positivo do fio atrai o elétron, que então ganha energia suficiente para ionizar outras moléculas. O resultado final é uma avalanche de elétrons passando pelo fio para produzir um pulso elétrico com amplitude dependente da energia do fóton do raio-X original. A intensidade inicial do feixe de raios-X, que está relacionada ao número atômico do elemento que está sendo analisado, é então associada a um número proporcional de pulsos elétricos.

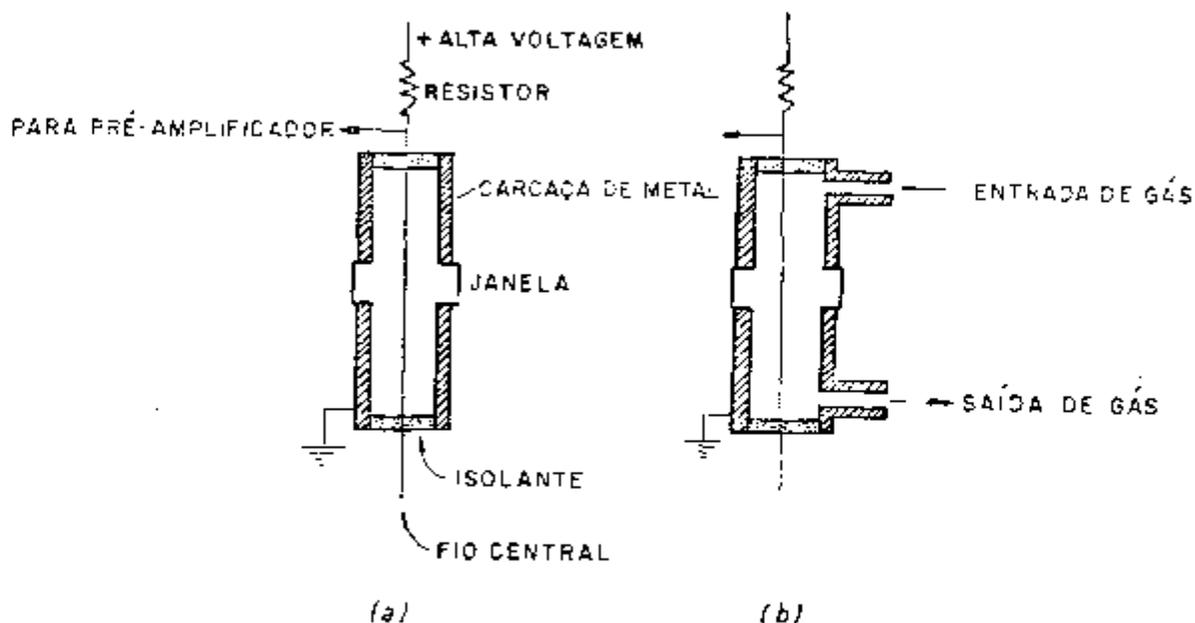


Figura 2.7 - Esquema dos contadores proporcionais

(a) contador proporcional selado

(b) contador proporcional a gás

2.3.2. Espectrometria Mediante Medidas de Energias Associadas a Linhas Características

Uma alternativa para identificação dos raios-X emitidos pela amostra é a medida da energia dos mesmos por meio de detectores de estado sólido por exemplo (silício com camada de Iítio difundido) que apresentam bom poder de resolução. Esses detectores requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis à contaminação de superfície, por isso devem estar fechados em recipientes com janelas de berílio, sob vácuo. Utilizados com um analisador de amplitude, multicanal, oferecem duas vantagens:

- numa só operação de contagem se mede todo o espectro;
- podem estar muito próximos ao ponto de impacto do feixe de elétrons, cobrindo dessa forma um amplo ângulo sólido e aumentando assim a intensidade medida, em relação aos espectrômetros descritos em 2.3.1. (6).

Tem como inconvenientes:

- menor poder de resolução;

- uma relação de intensidade de pico/intensidade de ruído de fundo muito mais baixa que nos espectros descritos em 2.3.1.⁽⁶⁾,

2.4 MICROANÁLISE QUANTITATIVA POR RAIOS-X

A microanálise por raios-X é primordialmente um método muito rápido de se definir qualitativamente quais os elementos presentes na região da amostra que está sendo analisada. Para determinar a concentração de cada elemento, há necessidade de se utilizar cálculos matemáticos. A complexidade das medidas efetuadas irá variar de acordo com a informação requerida da amostra. A análise mais simples consiste em se estudar a distribuição relativa de um elemento ou elementos ao longo da amostra, sem se estimar as concentrações absolutas. Se a concentração absoluta for requerida, então usualmente é necessário o uso de padrões, que são amostras com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados.

Para entender o desenvolvimento de uma análise quantitativa simples, entretanto, é útil primeiro discutir os efeitos das interações elétron-amostra, com referência à geração de raios-X^(2,3,6,10,16,17,20,25).

2.4.1. Correções Quantitativas - Método ZAF

Como foi visto anteriormente no item 2.1., para a produção de um fóton de raio-X, o elétron incidente precisa ter energia suficiente para ionizar o átomo, sendo esta energia chamada de potencial crítico de excitação, E_c . Elétrons com energia superior a E_c podem produzir diversas ionizações e assim perder progressivamente energia, ou podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia, mas apenas mudando suas direções. Adicionalmente, eles podem ser desacelerados em um campo nuclear de um átomo para produzir radiação contínua, denominada "bremsstrahlung"⁽²⁵⁾.

A concentração Cx_i de um elemento (x_i) em uma amostra, quando referida a um padrão, é dada por:

$$Cx_i = \frac{Ix_{M_i}}{Ix_{100_i} Cx_{100_i}} \quad \text{ou} \quad Cx_i = \frac{Ix_{M_i}}{Ix_{100_i}}, \text{ uma vez que } Cx_{100_i} = 1,$$

onde Ix_{M_i} e Ix_{100_i} são as intensidades das emissões características

de raios-X da amostra e do padrão, respectivamente. A intensidade de raios-X do padrão será sempre a mesma, se forem mantidas as condições de análise, e assim $Cx_i = kIx_{M_i}$, onde k é uma constante.

Quando os elétrons penetram uma amostra espessa (espessura maior do que o "caminho livre médio" dos elétrons), numerosos processos ocorrem afetando a produção e coleta dos raios-X da amostra. A equação para o cálculo da concentração elementar é então modificada para:

$$C_{X_i} = \frac{k I_{X_{M_i}}}{C_Z C_A C_F}$$

onde $I_{X_{M_i}}$ é a intensidade de raios-X da amostra, k é uma constante dependente da intensidade obtida do padrão, e C_Z , C_A e C_F são fatores de correção. Estes fatores são necessários, respectivamente, para a correção dos efeitos de número atômico, absorção de raios-X e fluorescência, sendo conhecidos como correções ZAF. Os diversos efeitos são descritos a seguir.

2.4.1.1. Efeito do Número Atômico (C_Z)

Os elétrons que atingem a superfície de uma amostra podem penetrar na mesma ou serem espalhados. Os efeitos destes processos na emissão de raios-X podem ser considerados simpliçadamente em termos de dois fatores, R e S . Os elétrons que são espalhados da superfície da amostra não contribuem para a produção de raios-X. A fração de elétron incidente que penetra a amostra e permanece nela é chamada R . Amostras de baixo número atômico produzem menos espalhamento e conseqüentemente um valor mais alto para R . A produção de raios-X por ionização depende do potencial crítico (E_c) de ionização da amostra, portanto da sua composição. Elementos de pequeno número atômico tem um potencial crítico de ionização baixo, portanto, são ionizados facilmente e tem grande poder de desaceleração dos elétrons por unidade de massa. O poder de desaceleração da amostra é designado por S e é mais alto para elementos de baixo número atômico.

A energia inicial (E_0) dos elétrons afeta os valores de R e S . Elétrons com energia mais alta podem ser imediatamente espalhados escapando da amostra, produzindo valores menos elevados para R ; também a capacidade de desaceleração da amostra pode ser reduzida, causando um valor mais baixo para S .

Então tem-se R e S variando inversamente com

os valores de E_c e Z . Isto é desejável uma vez que a correção a ser aplicada depende da relação entre R e S , isto é:

$$C_Z = \frac{R}{S}$$

Alguns autores preferem o desdobramento do fator de correção para o número atômico (C_Z) em dois fatores distintos:

F_b = Fator de correção do retro-espalhamento,

F_s = Fator de correção do poder de desaceleração.

O fator de correção do retro-espalhamento é dado por:

$$F_b = 1/R$$

onde R é o coeficiente de retro-espalhamento. Os valores de R para elementos puros se encontram tabelados segundo Duncumb & Reed⁽²⁵⁾, em função do número atômico Z e W_0 . O valor W_0 é dado por E_c/E_0 .

No caso de compostos o valor R é calculado tomando-se como base a concentração média em massa:

$$R = \sum C_i R_i$$

O fator de desaceleração é calculado na prática assumindo-se $F_s = S$; então:

$$F_s = \sum \left(\frac{Z_i}{A_i} \right) \ln \left(\frac{1,166 \bar{E}}{J_i} \right)$$

onde o valor de \bar{E} é dado por:

$$\bar{E} = \frac{(2E_0 + E_c)}{3}$$

Z = número atômico, A = massa atômica.

No caso de compostos o valor S é calculado tomando-se como base a concentração média em massa:

$$\bar{S} = \sum C_i S_i$$

O valor do termo J , potencial de ionização, tem sido objeto de algumas questões e controvérsias; adota-se

geralmente um trabalho de Duncumb (25, cap. 12) que apresenta J em termos de J/Z , como proveniente de uma curva experimental descrita pela equação empírica:

$$J/Z = 14(1 - e^{-0,17Z}) + \frac{75,5}{Z^{7,5}} - \frac{Z}{(100 + Z)}$$

Os valores de J para vários elementos se encontram devidamente tabelados.

2.4.1.2 Efeito da Absorção (C_A)

A magnitude das correções para número atômico e fluorescência é raras vezes maior que 20%; a correção para absorção pode alcançar porcentagens bem mais altas. Então, a precisão de uma análise quantitativa é altamente prejudicada por uma correção insatisfatória da absorção⁽¹⁶⁾.

A equação simplificada para o cálculo do fator de correção para absorção é dada por:

$$F_A = 1/f(x)$$

$$\text{onde: } f(x) = \frac{1}{(1+x/c) [1+hx/(1+h)c]}$$

$f(x)$ é a fração dos raios X que são transmitidos pelo alvo, na direção do espectrômetro, isto é, a um ângulo θ da superfície da amostra.

$x = \left[\sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_\lambda^i \text{ cosec } \theta \right]$, onde $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_\lambda^i$ é o coeficiente de absorção para a radiação de comprimento de onda λ no elemento i .

c e h são parâmetros que levam em conta a variação de $f(x)$ com a energia do feixe de elétrons incidente (E_0) e o número atômico (Z) respectivamente.

O valor de c é dado por:

$$c = \frac{4,5 \times 10^5}{(E_0^{1,65} - E_c^{1,65})}$$

onde E_0 é a energia do feixe de elétrons incidente e E_c é o potencial crítico de excitação.

O valor de h é dado por:

$$h = 1,2 \sum_i C_i \frac{A_i}{Z_i}$$

onde C_i é a concentração dos elementos constituintes do alvo; A_i é a massa atômica e Z_i é o número atômico.

2.4.1.3 Efeito de Fluorescência (C_F)

Fluorescência ocorre quando a radiação característica de um elemento A é excitada por fótons de energia mais alta que a energia crítica de excitação de A. Representa normalmente uma contribuição menor do que os outros fatores, porém não pode ser negligenciada se uma resposta precisa for desejada.

A contribuição da fluorescência é visivelmente aumentada quando a matriz é constituída por elementos com número atômico alto e o elemento a ser medido apresenta número atômico médio ou baixo. A fluorescência pode ocorrer devido à excitação por meio de linhas características de raios-X, por intermédio do espectro contínuo de raios-X, ou por ambos os mecanismos.

Devido a complexidade das correções para fluorescência adotamos, para efeito de correção, a equação geral proposta por Reed & Long (1963). Para esse caso os autores consideraram uma liga AB, onde uma radiação característica do elemento B é capaz de excitar a linha i do elemento A por fluorescência. A equação simplificada para o cálculo do fator de correção para fluorescência é dada por:

$$F_f = [1 / (1 + I_A^f / I_A)]^2$$

O valor de I_A^f / I_A proposto por Reed & Long é dado por:

$$\frac{I_A^f}{I_A} = 0,5 C_B \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^A}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{AB}} \frac{r-1}{r} \omega_k(B) \frac{A_A}{A_B} \left(\frac{U_B}{U_A} - 1\right) \left[\frac{1,67}{u} \frac{Z_N(1+u)}{v} + \frac{Z_N(1+v)}{v} \right]$$

onde $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^A$ = coeficiente de absorção em massa do elemento A para a radiação de B.

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^{AB}$ = coeficiente de absorção em massa da liga AB para a radiação de B.

C_B = concentração do elemento excitante B.

$$\frac{U_B - 1}{(U_A - 1)^{1,67}} = \frac{E_k(A)}{E_k(B)} = \text{expresso s\u00f3mente como fun\u00e7\u00e3o de } E_0 \text{ e } Z_B - Z_A.$$

$E_k(A)$ = energia cr\u00edtica de excita\u00e7\u00e3o do elemento A.

$E_k(B)$ = energia cr\u00edtica de excita\u00e7\u00e3o do elemento B.

$$u = \frac{\left(\frac{Z}{c}\right)_{AB}^2}{(u/\rho)_{AB}}$$

$$v = \frac{\sigma}{(u/\rho)_{AB}} \quad \text{e} \quad \sigma = \frac{4,5 \times 10^5}{E_0^{1,67} - E_c^{1,67}}$$

r = quociente de salto na descontinuidade da absor\u00e7\u00e3o "absorption edge jump ratio".

$\frac{r-1}{r}$ = fator de efici\u00eancia, expressa a parte das ioniza\u00e7\u00f5es produzidas em uma dada camada de um \u00e1tomo, relativa \u00e0s ioniza\u00e7\u00f5es produzidas pelo mesmo f\u00f3ton em outras camadas ioniz\u00e1veis.

$\omega_k(B)$ = fluoresc\u00eancia produzida pelo elemento B, dependente do n\u00famero at\u00f4mico e da camada ionizada.

A_A = massa at\u00f4mica do elemento A.

A_B = massa at\u00f4mica do elemento B.

A quantidade de c\u00e1lculos pode ser reduzida pela combina\u00e7\u00e3o dos termos referentes ao elemento excitante e excitado em um \u00fanico par\u00e2metro:

$$J(A) = 0,5 \frac{r_A^{-1}}{r_A} \omega_k(B) \frac{A_A}{A_B}$$

os valores de $J(A)$ se encontram devidamente tabelados, (25, cap.15).

2.4.1.4 Constante k

A equa\u00e7\u00e3o para a corre\u00e7\u00e3o da concentra\u00e7\u00e3o

elementar tem uma constante (k) que é dependente das características do padrão. Padrões puros são utilizados normalmente para cada elemento analisado.

$$Cx_i = k \frac{I_{XM_i}}{C_z C_A C_F}$$

Para elementos puros, o efeito de fluorescência não ocorre; assim, executando-se as correções para C_z e C_A, é possível calcular-se a constante k. Tem-se dessa forma todos os dados necessários para se determinar a concentração do elemento na amostra. Introduzindo-se estes dados, juntamente com informações sobre voltagem de aceleração dos elétrons, composição elementar da amostra, ângulo de saída dos raios-X produzidos, é possível, por meio de um computador, calcular-se a concentração elementar com relativa facilidade.

2.5 TÉCNICAS DE MEDIDAS POR MEIO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

2.5.1 Análise de Superfície Através de Imagens de Raios-X

Além da imagem eletrônica de varredura, os raios-X gerados podem ser também usados para formar uma imagem. Para tanto o espectrômetro de raios-X é posicionado, selecionando-se o ângulo e com o cristal de difração adequado para detectar uma única linha característica (de um único elemento). À medida que o feixe de elétrons primários é varrido sobre a amostra uma imagem vai sendo formada. Essa imagem será um mapeamento representando a distribuição do elemento através da amostra.

A informação de raios-X gerada em cada ponto da amostra modula a intensidade dos pontos na tela formando assim, uma distribuição de intensidades relativas. Quando a concentração do elemento analisado é baixa, deve-se aumentar o tempo de varredura.

Normalmente medidas através das imagens de raios-X são utilizadas quando os elementos presentes na amostra estão em concentração superiores a 5%⁽⁴⁾.

Esse tipo de imagem possibilita a determinação da distribuição e frequência de ocorrência das heterogeneidades presentes por meio da análise de diversas secções representativas de considerável área da amostra. Com esses dados é possível a construção

de histogramas e a determinação de valores médios e máximos das heterogeneidades presentes.

As desvantagens desse tipo de imagem são a impossibilidade de se distinguir pequenas diferenças de concentrações, e de se detectar elementos existentes em pequenas quantidades.

2.5.2 Análise em Uma Linha por Varredura Mecânica

Neste tipo de medida o feixe eletrônico é mantido estacionário: os espectrômetros são selecionados nos ângulos adequados para detectarem as radiações de comprimento de onda dos elementos a serem medidos e a amostra é movida mecanicamente sob o feixe ao longo de uma linha pré-determinada.

O registro dos sinais de raios-X é executado por meio de um registrador potenciométrico, de tal modo que é possível a medida simultânea da intensidade das radiações características de dois elementos, além da corrente da amostra. A medida de intensidade das radiações características permite o cálculo semi-quantitativo das concentrações dos elementos. O registro da corrente na amostra fornece indicações sobre o estado da superfície, como porosidade, diferenças de densidade, etc.

Analisando-se o registro obtido, por meio dos valores das larguras à meia altura dos picos presentes, pode-se obter a ordem de grandeza das heterogeneidades presentes.

2.5.3 Análise em Um Ponto

Considerando-se que a imagem de raios-X formada por varredura fornece indicações sobre quais os elementos presentes na amostra, tal imagem pode somente dar informações qualitativas ou, quando muito, semi-quantitativas. O método envolvendo uma varredura linear proporciona relativa quantificação por meio da análise das linhas de varredura sobre a amostra. Porém, se uma análise quantitativa for necessária, especialmente quando as intensidades de raios-X são baixas, faz-se o registro dos dados com o feixe mantido estacionado sobre cada ponto localizado em áreas pré-selecionadas da amostra. O tempo de contagem em cada ponto varia de 10 a 100 segundos, dependendo das intensidades dos raios-X emitidos. Para este tipo de medida é necessário o uso de padrões.

A intensidade do elemento medido, I , que está relacionada à sua concentração, é dada por $I = I_p - I_B$. A intensidade devida

ao "background" é medida a um ângulo $\theta_B = \theta_p + 3^\circ$, observando-se sempre se não há outro elemento na amostra, cuja linha característica possa interferir na medida da radiação de fundo.

Procedimento semelhante é utilizado para a medida da intensidade correspondente aos padrões, observando-se a seguinte sequência:

- intensidade dos padrões
- intensidade do "background" para os padrões
- intensidade dos elementos na amostra
- intensidade do "background" para os elementos

Com os dados obtidos calcula-se a relação I/I_0 , chamada de composição elementar, a qual juntamente com informações sobre voltagem de aceleração dos elétrons e ângulo de saída dos raios-X produzidos permite, utilizando-se o método de correção ZAF, o cálculo das concentrações elementares na amostra.

Frequentemente a combinação dos três modos de operação é necessária. As imagens de raios-X formadas por varredura indicam as áreas de interesse na amostra em termos dos elementos constituintes; a análise em uma linha na superfície da amostra, indica a distribuição local dos elementos e a análise por ponto permite uma determinação quantitativa em pequenas regiões.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Fastilhas de UO_2-ThO_2 foram preparadas a partir de misturas de pós de UO_2 e ThO_2 (1,9; 12, 15, 21, 22, 36, 38).

3.1. Preparação dos Pós

Os óxidos de urânio e de tório foram preparados a partir de diuranato de amônia (DUA) e de oxalato de tório, ambos procedentes do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP. Análises químicas típicas desses materiais são apresentadas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Análise Química dos Compostos Fornecida pelo DEQ do IPEN-CNEN/SP.

ELEMENTO	DUA ($\mu\text{g/g}$ de U)	OXALATO DE TÓRIO ($\mu\text{g/g}$ de ThO_2)
Fe	<< 14	< 5
Si	- 10	6,4
Mn	< 1	<0,5
B	<0,1	< 1
Mg	< 2	1,6
Pb	- 20	1,4
Ag	<0,1	5,2
Sr	-	100
Cd	<0,5	1,8
Cr	< 3	1
Na	-	14
P	< 55	-

3.1.1 Preparação do UO_2

O pó de DUA foi calcinado em forno de resistência elétrica, ao ar durante 2 horas a uma temperatura máxima de $660^\circ C$, com uma perda de massa total de 19% (13% de água).

Em seguida o pó de U_3O_8 obtido na calcinação foi reduzido para obtenção de UO_2 . A operação de redução foi realizada em fornos tubulares de 10cm de diâmetro e cerca de 3,5m de comprimento, sob atmosfera de hidrogênio, à temperatura máxima de $800^\circ C$ durante 1 hora.

3.1.2 Preparação do ThO_2

O pó de oxalato de tório foi calcinado seguindo o mesmo procedimento empregado para o DUA, com uma perda de massa total de 47%. A perda considerando-se somente a equação química de decomposição deveria ser de 48%. O ThO_2 obtido, foi considerado satisfatório, pois materiais eventualmente remanescentes após a calcinação, seriam eliminados durante a sinterização realizada em temperaturas da ordem de $1650^\circ C$.

3.2 Preparação dos Corpos de Prova

A fração menos 150 mesh dos óxidos obtidos foi separada mediante peneiramento em classificador "Produtest" durante 30 minutos. Os resíduos foram triturados em almofariz até passarem completamente pela peneira. As proporções dos óxidos presentes foram calculadas, e estes foram pesados, para produzir uma composição final nas pastilhas de 10, 50 e 90% em peso de ThO_2 .

Os pós de óxidos devidamente pesados foram misturados a seco em um misturador "Mixer-R-Mill" (Spex Industries, Inc.) durante 30 minutos.

3.2.1 Compactação e Caracterização dos Corpos de Prova

Os corpos de prova em forma de pastilhas foram obtidos pela compactação das misturas dos pós em prensa manual, empregando-se matriz de aço para compactação com duplo efeito (matriz flutuante). O diâmetro da matriz é de 10mm e pressão igual a 62MPa.

A Tabela 3.2 apresenta os valores obtidos para a densidade a verde dos corpos de prova constituídos pelas diferentes misturas.

TABELA 3.2 - Valores de Diâmetro, Espessura, Massa, Densidade a Verde e de Porcentagem de Densidade Teórica (ρ_T) das Pastilhas de Urânia-Tória com 10,50 e 90% de Tória.

% Tória	ϕ (10^{-1} cm)	h (10^{-1} cm)	m (g)	ρ a Verde (g/cm ³)	% ρ_T^*
10	10,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	2,983	5,64	52,0 ± 1,4
50	10,1 ± 0,1	6,5 ± 0,1	2,991	5,75	55,7 ± 1,4
50	10,1 ± 0,1	6,5 ± 0,1	2,984	5,74	55,6 ± 1,4
90	10,1 ± 0,1	7,0 ± 0,1	3,003	5,36	54,6 ± 1,3
90	10,1 ± 0,1	6,9 ± 0,1	3,000	5,39	54,9 ± 1,3

* ρ_T = Densidade Teórica Calculada Conforme Apêndice 1.

3.2.2 Sinterização e Caracterização das Pastilhas Sinterizadas

As pastilhas foram sinterizadas a uma temperatura de 1650 °C durante 3 horas, sob atmosfera de argônio. Utilizou-se um forno "Wild Barfield" de resistência tubular de tungstênio. A temperatura foi medida com um pirômetro ótico, através de uma janela de vidro com auxílio de um espelho e um prisma. A atmosfera de argônio foi mantida com pressão e vazão constantes de aproximadamente 21 kPa e 1 l/min respectivamente. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram de 20 °C/min.

A Tabela 3.3 apresenta os valores obtidos para a densidade das pastilhas sinterizadas.

TABELA 3.3 - Valores de Diâmetro, Espessura, Massa, Densidade após Sinterização e Porcentagem de Densidade Teórica das Pastilhas de Urânia-Tória com 10,50, 90% de Tória.

% Tória	ϕ (10^{-1} cm)	h (10^{-1} cm)	m (g)	ρ (g/cm ³)	% ρ_T^*
10	8,3 ± 0,1	5,30 ± 0,1	2,954	10,50	95,0 ± 3,1
50	8,4 ± 0,1	5,45 ± 0,1	2,935	9,72	94,2 ± 2,9
50	8,4 ± 0,1	5,45 ± 0,1	2,929	9,70	94,0 ± 2,9
90	8,4 ± 0,1	6,05 ± 0,1	2,940	8,77	89,3 ± 2,6
90	8,4 ± 0,1	6,00 ± 0,1	2,922	8,79	89,5 ± 2,6

* ρ_T = Densidade Teórica Calculada Conforme Apêndice 1.

A Figura 3.1 mostra a relação entre a % da densidade teórica alcançada e a % de ThO₂.

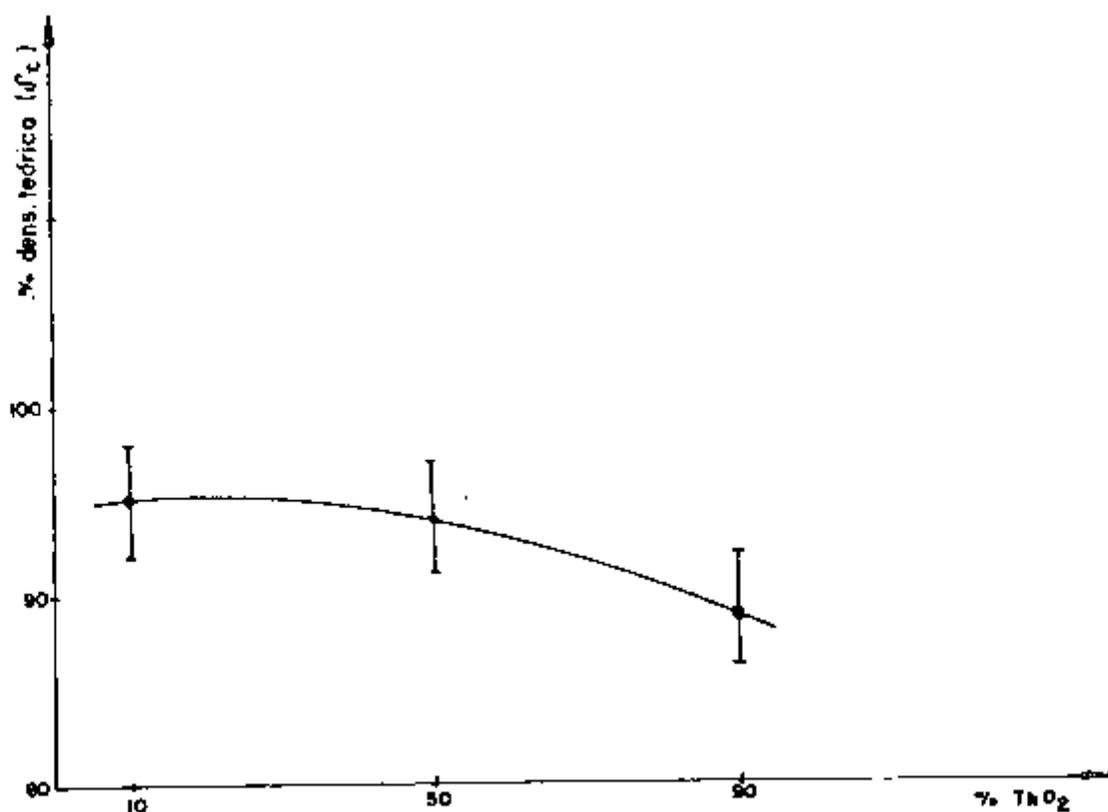


FIGURA 3.1 - Relação entre % ρ_T alcançada e % de ThO₂

3.3 Preparação das Amostras para Ceramografia

Todas as amostras foram preparadas por meio da técnica de embutimento e polimento mecânico.

O embutimento foi feito a quente (-150°C), empregando-se baquelita. Em seguida os corpos de prova embutidos foram polidos, de início mecanicamente utilizando placa de vidro impregnada com carbetto de silício de $400\ \mu\text{m}$, seguindo-se polimento semi-automático em polítriz, com pano de algodão e abrasivo de diamante de $6\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$; o acabamento final foi dado em polítriz automática, com pano de nylon e alumina gama de $0,05\ \mu\text{m}$.

3.4 Recobrimento

As amostras foram recobertas com grafite. Esse recobrimento teve as seguintes finalidades:

- a) Aumentar a condutividade elétrica da amostra cerâmica e prevenir a deflexão do feixe eletrônico por carregamento eletrostático;
- b) Aumentar a condutividade térmica e prevenir um aumento localizado de temperatura na amostra, e uma possível reação da amostra com depósitos de hidrocarbonetos que são resultantes da decomposição do vapor de óleo residual das bombas de difusão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das amostras preparadas para estas medidas, apenas a de composição nominal 90% ThO_2 - 10% UO_2 apresentou heterogeneidades (partículas grandes ou aglomerados) consideráveis. Devido ao método de preparação usado em escala de laboratório, as demais amostras se apresentaram bastante homogêneas.

Como referência de amostra heterogênea foi analisada uma de composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2 * preparada por compactação a quente.

Parte dos dados utilizados neste trabalho foram compilados durante estágio "Europäisches Institut Für Transurane". Nesse laboratório foi utilizada uma microsonda eletrônica Cameca-MS46.

(*) Amostra cedida pelo Dr. C.T. de Freitas.

4.1 Resultados Obtidos por Meio das Imagens de Raios-X

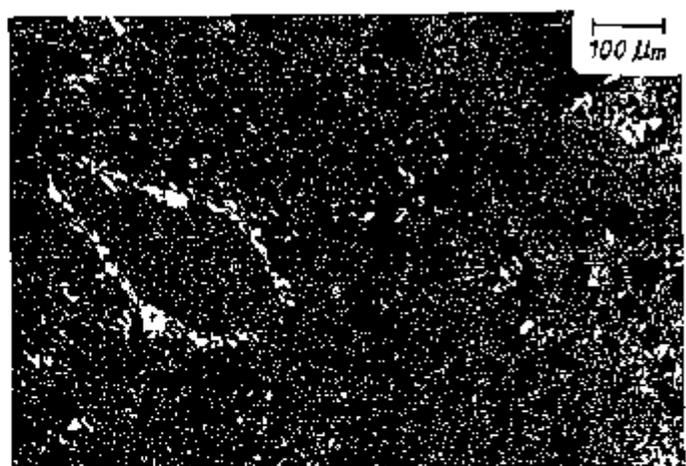
Para estas medidas foi utilizado cristal de difração PET. As linhas consideradas foram M_g de primeira ordem para o urânio, ocorrendo o pico à distância $L^* = 214,75$ mm; e M_{01} de primeira ordem para o tório, ocorrendo o pico à distância $L = 239,26$ mm. A voltagem utilizada foi de 10 kV para as imagens de elétrons absorvidos e 25 kV para as imagens de raios-X.

a) Amostra com composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2

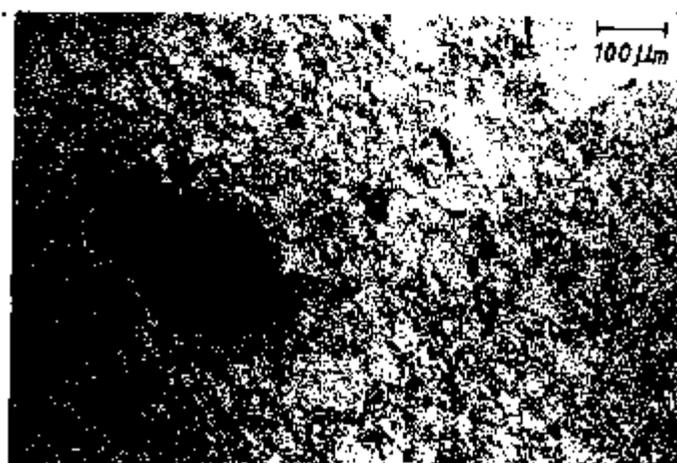
Cinco diferentes regiões foram analisadas e as imagens obtidas são mostradas nas Figuras 4.1 a 4.5.

* $L = R \text{ sen } \theta$ (Conforme Figura 2.6)

$1/2 R = 250$ mm.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.1 - Região I, mostrando heterogeneidades ricas em Th, a maior delas com aproximadamente 400 μm.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (100 x)

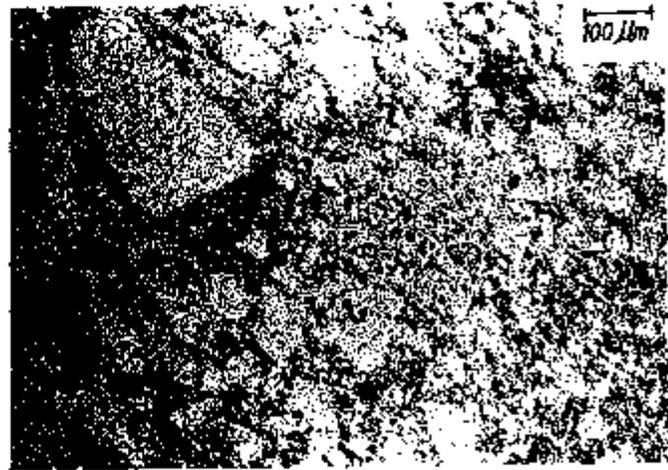
(b) Imagem de R-X U (100 x)

(c) Imagem de R-X Th (100 x)

(a)



(b)



(c)

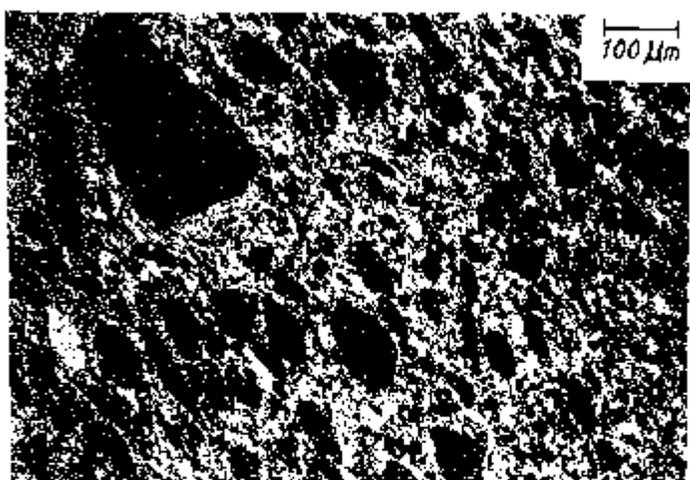
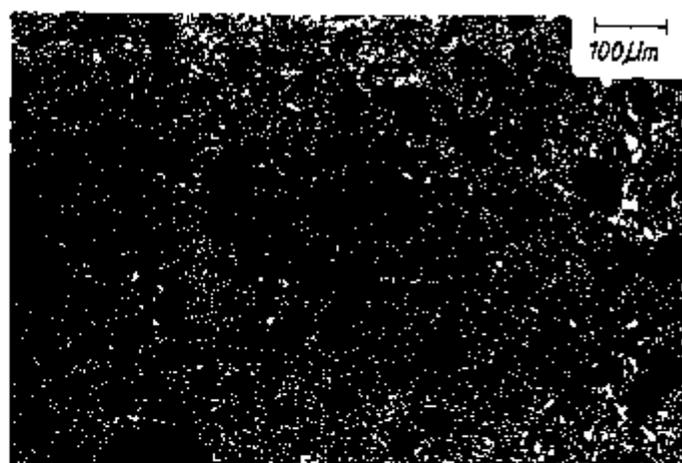
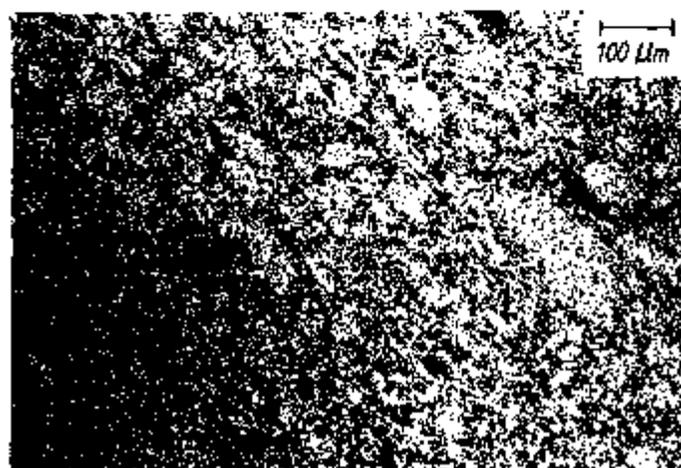


FIGURA 4.2 - Região II, mostrando heterogeneidades ricas em U, a maior delas com aproximadamente 300 μm e heterogeneidades ricas em Th, com cerca de 120 μm .

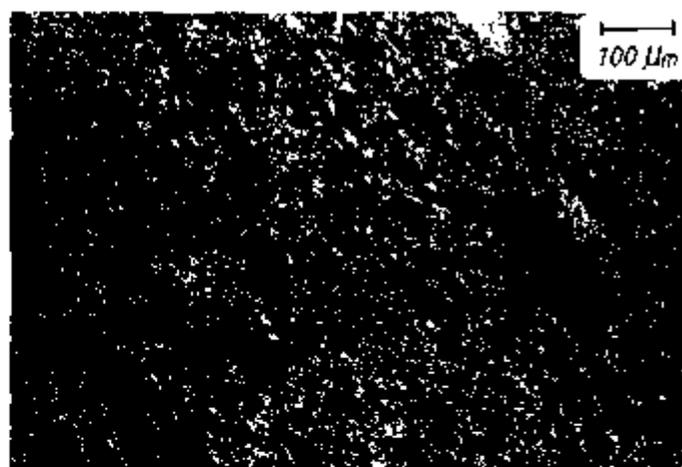
- (a) Imagem de elétrons absorvidos (100 x)
- (b) Imagem de R-X U (100 x)
- (c) Imagem de R-X Th (100 x)



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.3 - Região III, mostrando heterogeneidades ricas em U, notando-se apenas três heterogeneidades ricas em Th, duas delas com cerca de 80 μm . As heterogeneidades são aproximadamente lenticulares e com mesma orientação.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (100 x)

(b) Imagem de R-X U (100 x)

(c) Imagem de R-X Th (100 x)

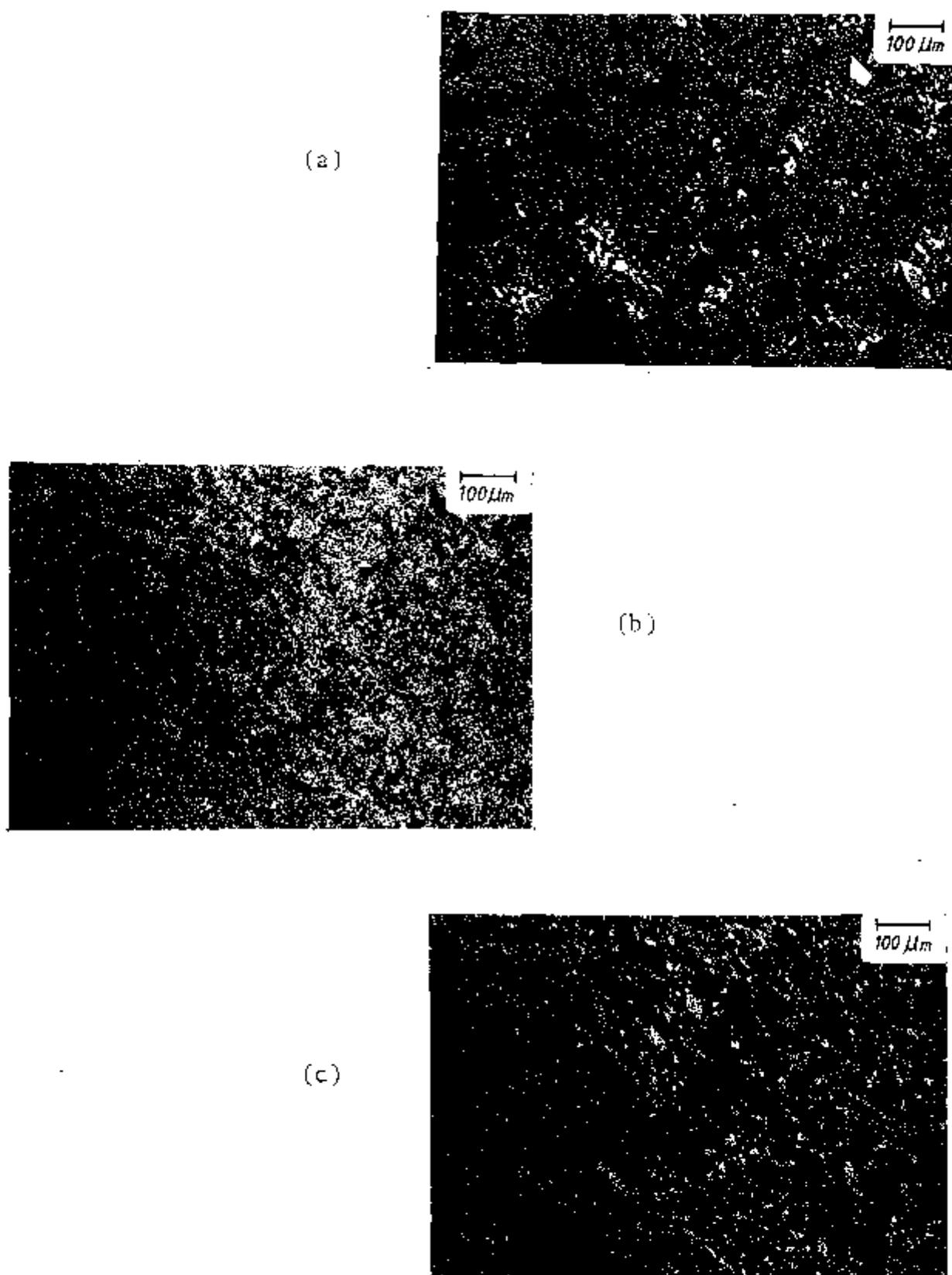
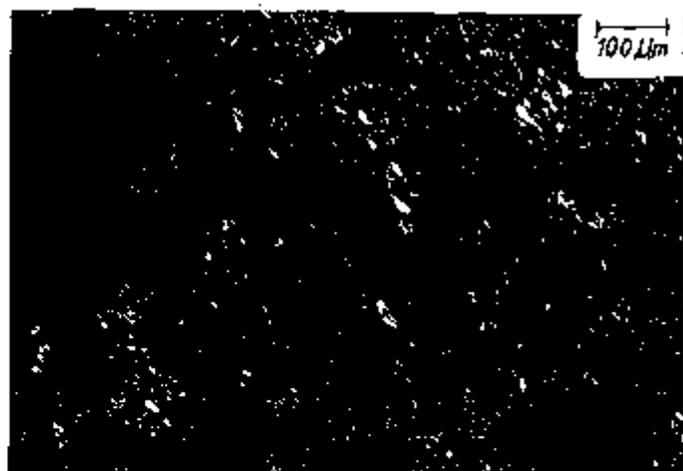


FIGURA 4.4 - Região IV, mostrando heterogeneidade rica em U, com aproximadamente 400 μm, com um lado orientado segundo a direção das demais heterogeneidades de U e Th.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (100 x)

(b) Imagem de R-X U (100 x)

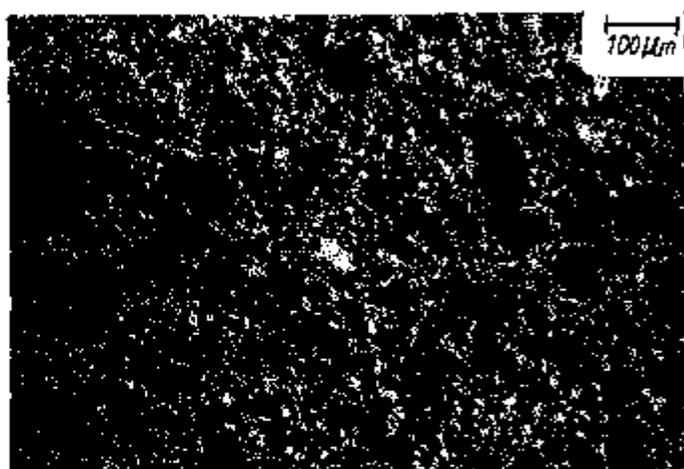
(c) Imagem de R-X Th (100 x)



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.5 - Região V, típica da amostra, mostrando que as heterogeneidades ricas em U são mais abundantes e maiores que aquelas ricas em Th.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (100 x)

(b) Imagem de R-X U (100 x)

(c) Imagem de R-X Th (100 x)

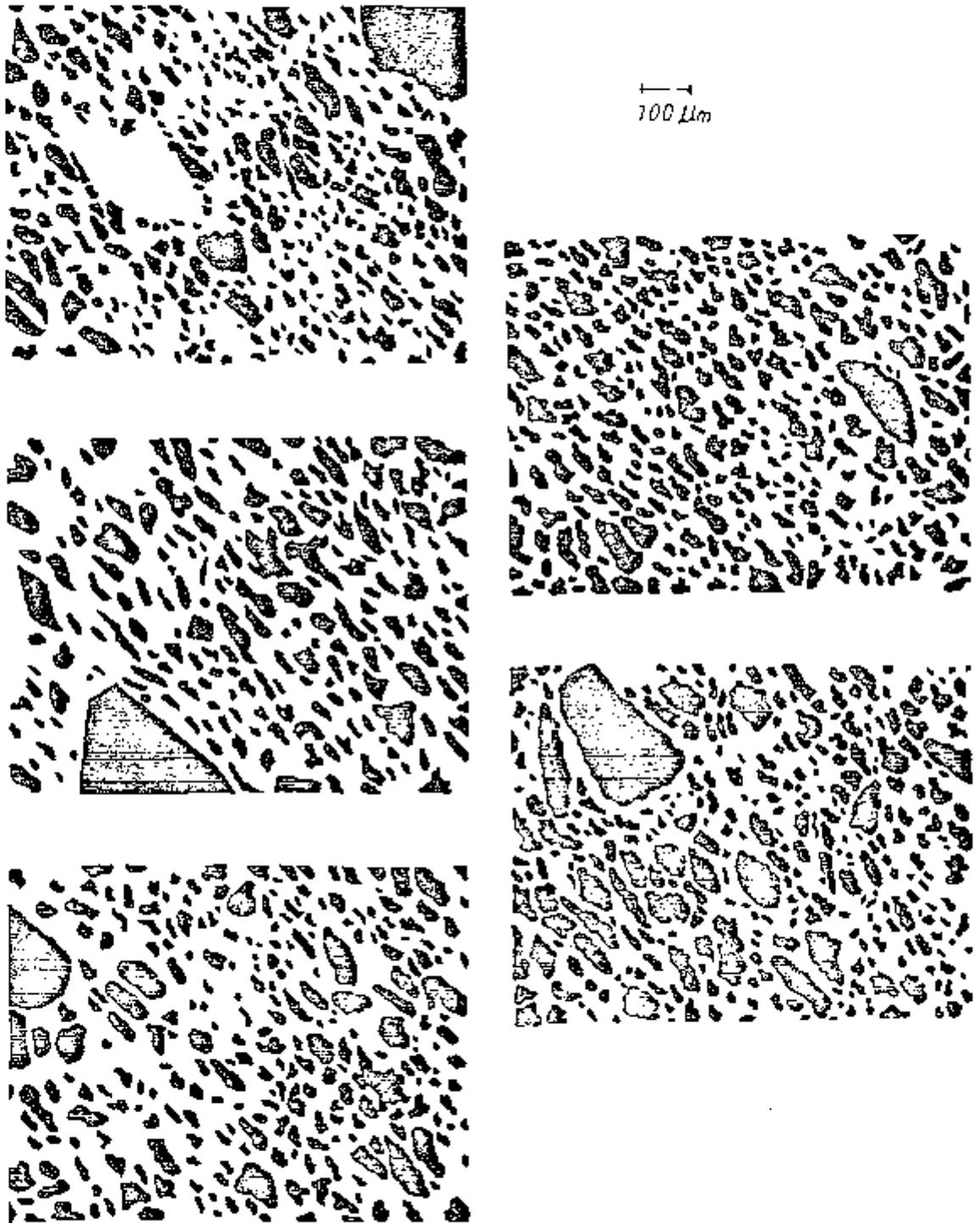


FIGURA 4.6 - Imagens de raios-X de urânio (4,1,2,3,4,5b) amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 nominal.

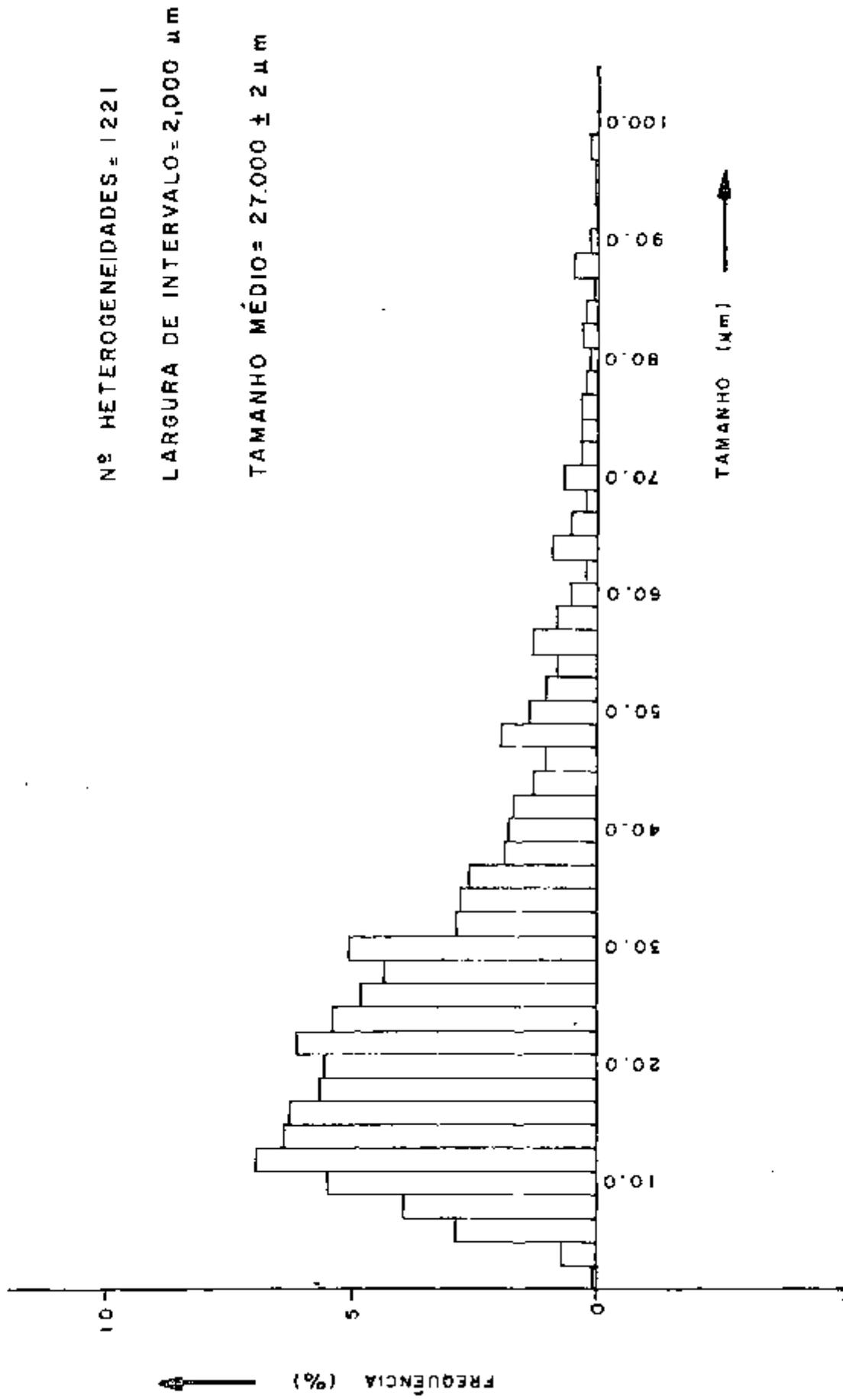
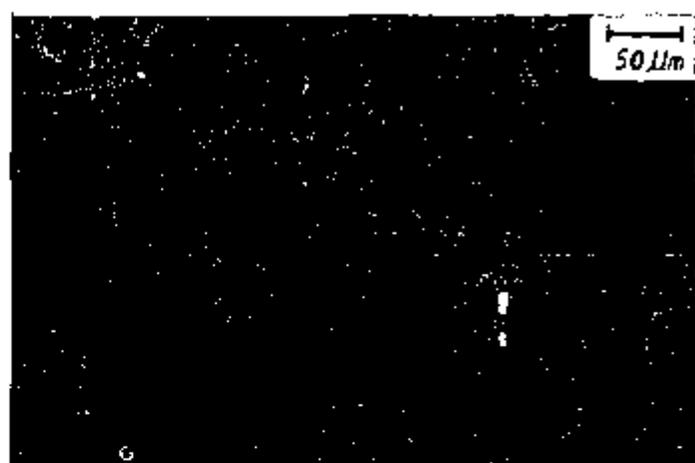


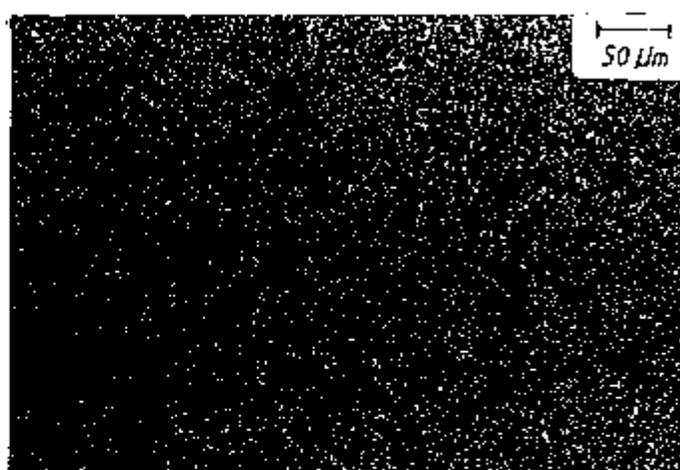
FIGURA 4.7 - Histograma de distribuição das heterogeneidades de UO_2 conforme derivado das imagens de raios-X.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.8 - Região I, mostrando poucas heterogeneidades ricas em U; as regiões brancas na imagem de elétrons absorvidos correspondem a poros.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (200 x)

(b) Imagem de R-X U (200 x)

(c) Imagem de R-X Th (200 x)

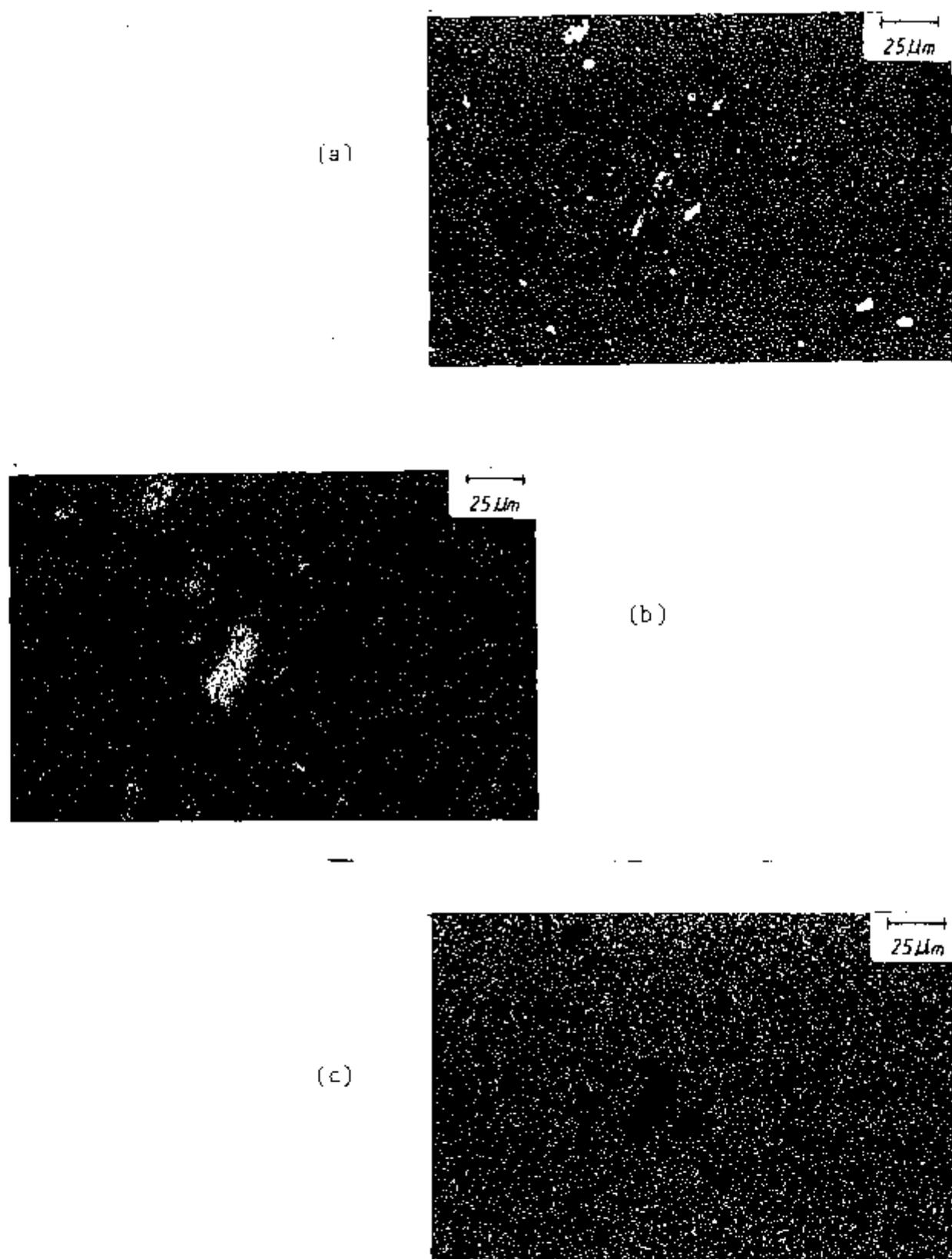
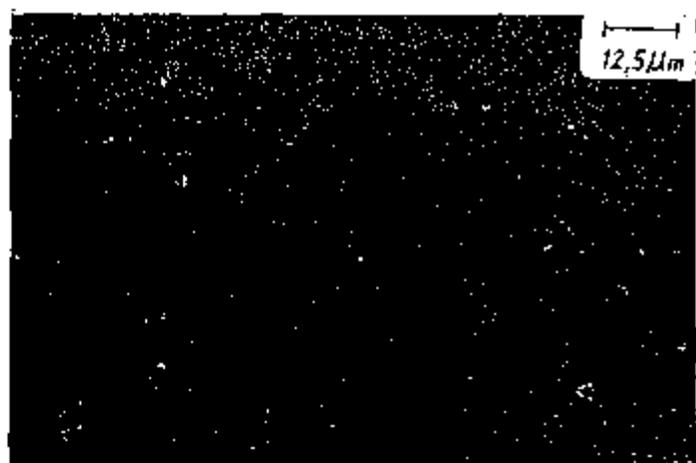
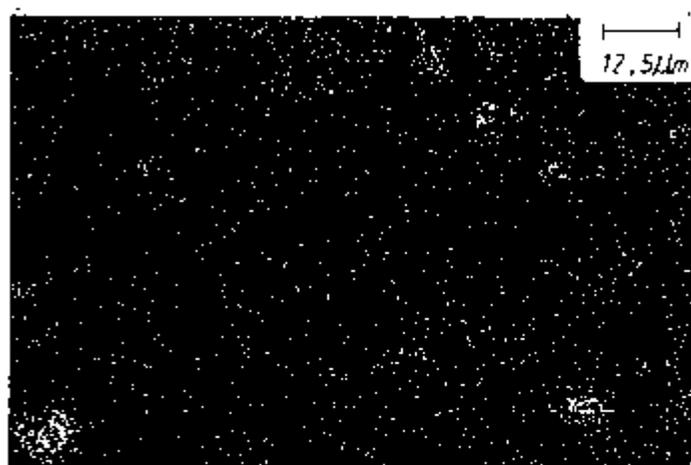


FIGURA 4.9 - Mesma região da Figura anterior com maior aumento, mostrando mais detalhadamente as heterogeneidades ricas em U da ordem de 5 a 20 μ m.

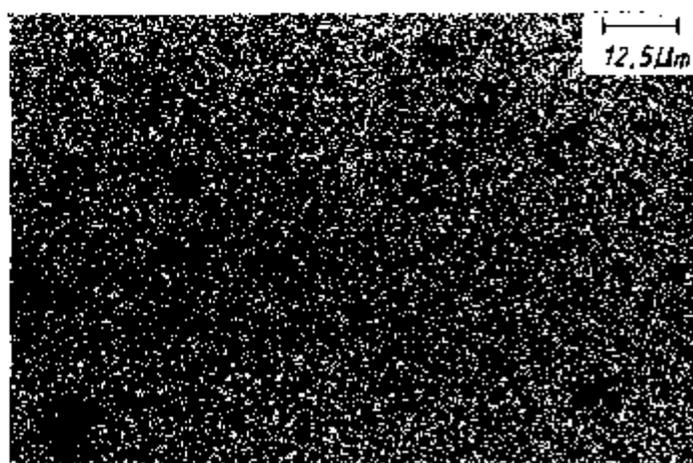
- (a) Imagem de elétrons absorvidos (400 x)
- (b) Imagem de R-X U (400 x)
- (c) Imagem de R-X Th (400 x)



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.10 - Região II, mostrando como na Figura 4.9 poucas heterogeneidades ricas em U, que ocorrem geralmente associadas às regiões porosas.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (800 x)

(b) Imagem de R-X U (800 x)

(c) Imagem de R-X Th (800 x)

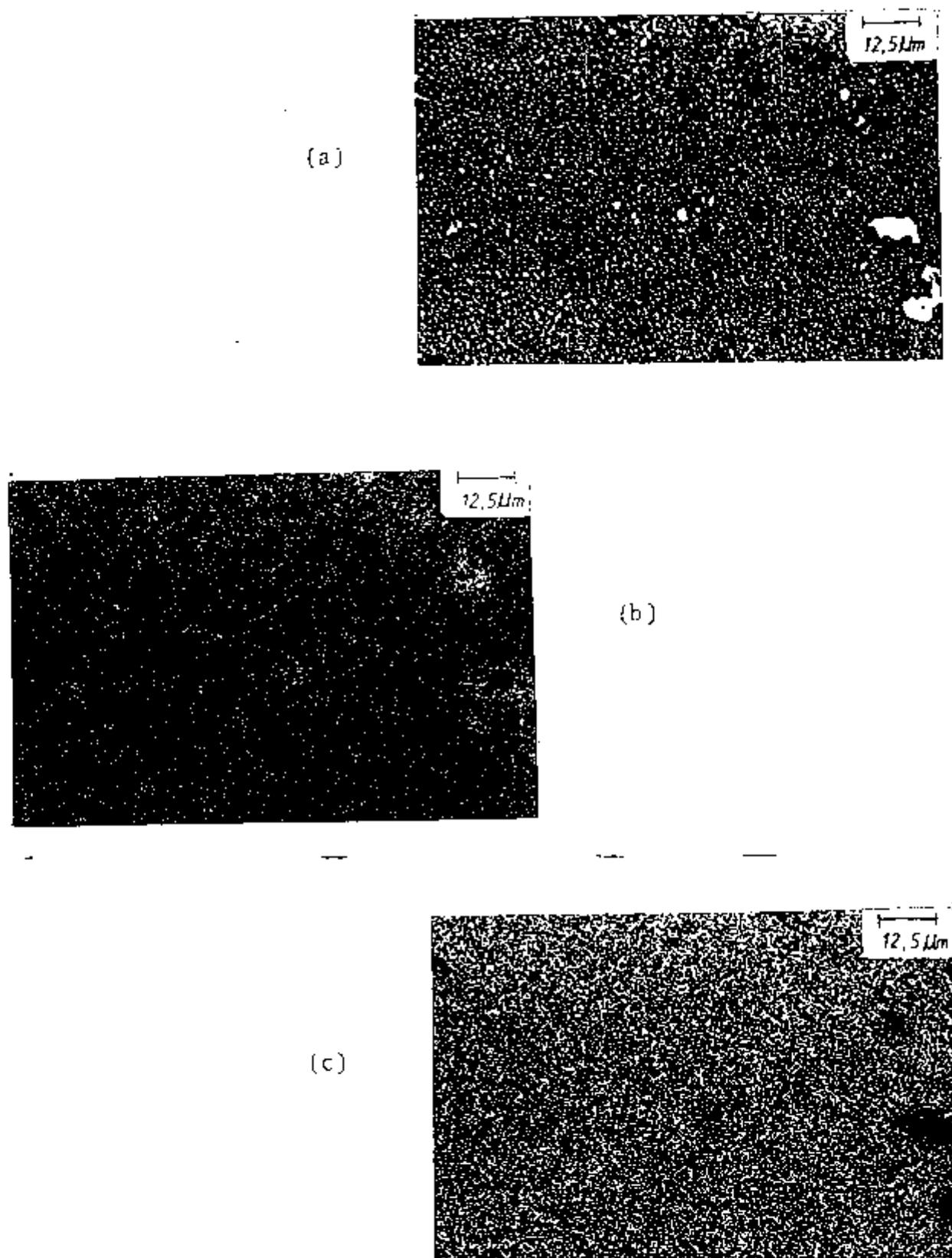


FIGURA 4.11 - Região III, mostrando ser esta amostra mais homogênea que a anterior (80% UO_2 - 20% ThO_2). As poucas heterogeneidades presentes nesta região são da ordem de $10\mu m$.

(a) Imagem de elétrons absorvidos (800 x)

(b) Imagem de R-X U (800 x)

(c) Imagem de R-X Th (800 x)

Com o objetivo de confirmar as medidas efetuadas na microsonda eletrônica, a mesma amostra de composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2 foi observada em um microscópio ótico. Diversas regiões foram analisadas mas apenas uma, que apresentou melhor contraste entre as áreas ricas em UO_2 e ThO_2 foi escolhida referência, Figura 4.12.

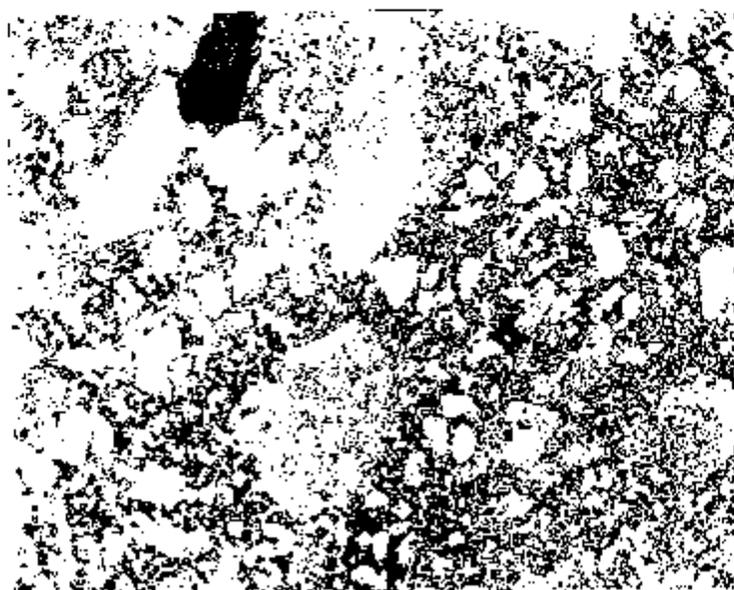


FIGURA 4.12 - Imagem ótica da amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 nominal (160 x)

As regiões claras correspondentes a aglomerados de UO_2 foram transpostas para papel transparente, a fim de melhorar o contraste, Figura 4.13, e subsequentemente classificadas manualmente em um analisador de tamanhos de partículas TG2-3 (Carl Zeiss).



FIGURA 4.13 - Imagem ótica da amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 nominal (160 x)

Efetuada as medidas, o respectivo histograma dos diâmetros equivalentes às áreas foi construído, Figura 4.14.

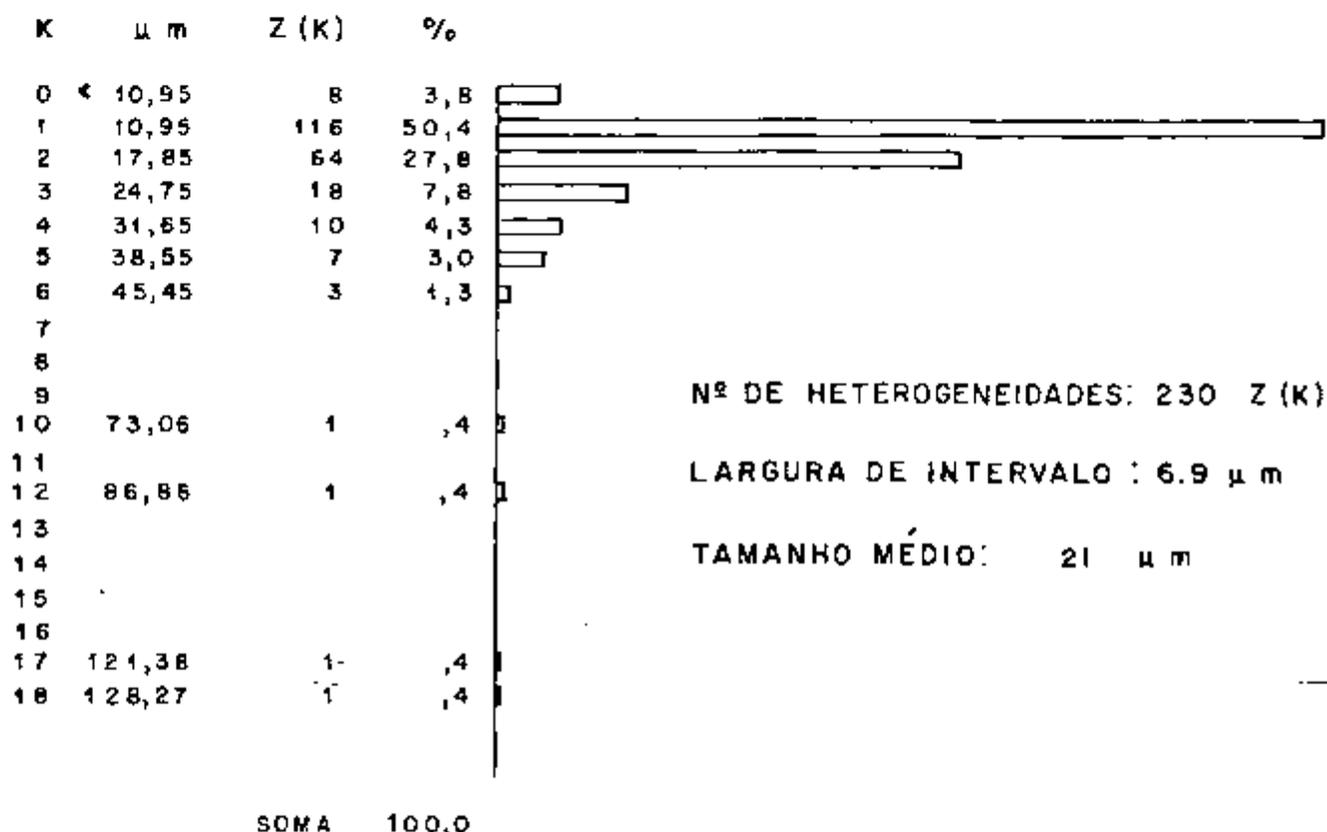


FIGURA 4.14 - Histograma de distribuição das heterogeneidades ricas em urânio derivado da imagem ótica.

Neste histograma observa-se um valor médio das heterogeneidades de aproximadamente 21 μm . O tamanho máximo observado foi de aproximadamente 130 μm .

Tomando-se como base os histogramas de distribuição obtidos por meio das imagens de raios-X, Figura 4.7 e da imagem ótica, Figura 4.14, determinou-se os valores percentuais A_A correspondentes as áreas de heterogeneidades ricas em urânio, relativamente a área total A_T considerada⁽³⁵⁾.

As áreas das heterogeneidades foram calculadas por integração gráfica, sendo ϕ_i o valor médio no intervalo i do histograma e N_i o número de partículas correspondente. Os valores percentuais A_A são dados por:

$$\frac{\sum \phi_i N_i}{A_T} \cdot 100$$

Do histograma de distribuição derivado das imagens de raios-X tem-se:

$$\frac{1,15 \times 10^{-2}}{3,43 \times 10^{-2}} \times 100 = 33,6\%$$

Do histograma de distribuição derivado da imagem ótica tem-se:

$$\frac{1,11 \times 10^{-3}}{2,94 \times 10^{-3}} \times 100 = 37,6\%$$

A área das heterogeneidades ricas em urânio pode ainda ser determinada pelo método de análise linear, L_L . Considerou-se para essa determinação duas imagens, uma obtida por raios-X, Figura 4.15 e outra óticamente, Figura 4.16.



FIGURA 4.15 - Imagem de raios-X de urânio (100 x)
Amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 .



FIGURA 4.16 - Imagem ótica (160 x)
Amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 .

O emprego da análise linear é mais adequado quando as características microestruturais de interesse se apresentam em áreas grandes relativamente à área considerada, e se aplica diretamente as amostras analisadas.

A designação L_L , em análise linear, associa-se ao fato de que comprimentos entre intersecções são medidos ao longo de linhas retas, aleatoriamente traçadas através da microestrutura. Os comprimentos individuais dos correspondentes segmentos interceptados são medidos separadamente, adicionados e comparadas com o comprimento total da linha⁽³⁵⁾.

Os valores L_L medidos para as heterogeneidades ricas em urânio foram:

$$L_L = 36,1\% \text{ (Imagem de raios-X)}$$

$$L_L = 32,8\% \text{ (Imagem ótica)}$$

Em metalografia quantitativa ou ceramografia são válidas as relações^(5,35):

$$L_L = A_A = V_V$$

O desvio percentual relativo a média dos valores A_A calculados é 5,6%. Para os valores L_L medidos o desvio percentual relativo a sua média é 4,8%. A média para os quatro valores obtidos, usando a relação $A_A = L_L$ é $35 \pm 2\%$. Por conseguinte, as heterogeneidades ricas em UO_2 , determinadas por microsonda eletrônica e microscopia ótica, diferem de menos 5%, no nível de aproximadamente 70% de confiança. Em termos de diâmetros médios equivalentes, para as determinações efetuadas sobre a imagem ótica, tem-se:

$$D_1 = 21\mu\text{m} \text{ (determinação a partir do histograma de distribuição na Figura 4.14);}$$

$$D_2 = 25\mu\text{m} \text{ (determinação a partir da área } A_A = 37,6\% \text{ calculada anteriormente); } D_2 = \sqrt{\frac{4A_A}{\pi}};$$

$$D_3 = 23\mu\text{m} \text{ (determinação usando o método das intersecções, } L_L = A_A = 32,8\%); D_3 = \sqrt{\frac{4A_A}{\pi}}.$$

Portanto $\bar{D} = 23 \pm 2 \mu\text{m}$, com um desvio em relação a média de 8,6%. Este resultado é compatível com aqueles normalmente obtidos em trabalhos de pesquisa básica envolvendo metalografia quantitativa⁽⁵⁾. Consequentemente há compatibilidade entre os resultados obtidos e os procedimentos analíticos adotados para análise de imagens.

4.2 Resultados Obtidos por Meio da Análise em uma Linha Correspondente a Varredura Mecânica

Para análise em uma linha correspondente a varredura mecânica foram utilizados cristais de difração de quartzo 1011 nos espectrômetros 1 e 2. O tório foi analisado no espectrômetro 1, considerando-se a linha $M_{\alpha 1}$ de primeira ordem; ocorrendo o pico à distância $L = 309,6\text{mm}$; o urânio no espectrômetro 2, tomando-se a linha M_{β} de primeira ordem, ocorrendo o pico à distância $L = 278,0\text{mm}$. A voltagem utilizada foi 20 kV; com a corrente da amostra igual a 100 nA. Deslocaram-se a amostra e o papel com velocidades respectivamente iguais a 32 $\mu\text{m}/\text{min}$ e 2 cm/min .

Analisando-se os perfis de concentração semi-quantitativos, Figura 4.17, obtidos para a amostra de composição nominal 90% ThO_2 - 10% UO_2 , observou-se um tamanho médio das heterogeneidades ricas em urânio igual a $7 \pm 4 \mu\text{m}$ (considerando-se apenas os picos maiores ou iguais a 2 vezes a amplitude daqueles correspondentes à matriz homogênea). Este tamanho médio das heterogeneidades se encontra em concordância com o constatado nas imagens de raios-X. Foi possível também determinar-se o espaçamento médio entre as heterogeneidades; obteve-se o valor $90 \pm 72 \mu\text{m}$.

A concentração média dos elementos, não consideradas as heterogeneidades, permanece praticamente inalterada ao longo da linha varrida ($\approx 2200 \mu\text{m}$). Analisando-se a linha correspondente à corrente da amostra, observa-se que a superfície se apresenta pouco porosa e que as heterogeneidades presentes ocorrem geralmente associadas às regiões de maior porosidade. Este mesmo comportamento foi verificado anteriormente através das imagens de raios-X. Também não foram observadas regiões com diferenças de densidade, face a constância dos valores de corrente da amostra. Em geral, em qualquer ponto do perfil é possível se obter semi-quantitativamente a concentração dos elementos presentes.

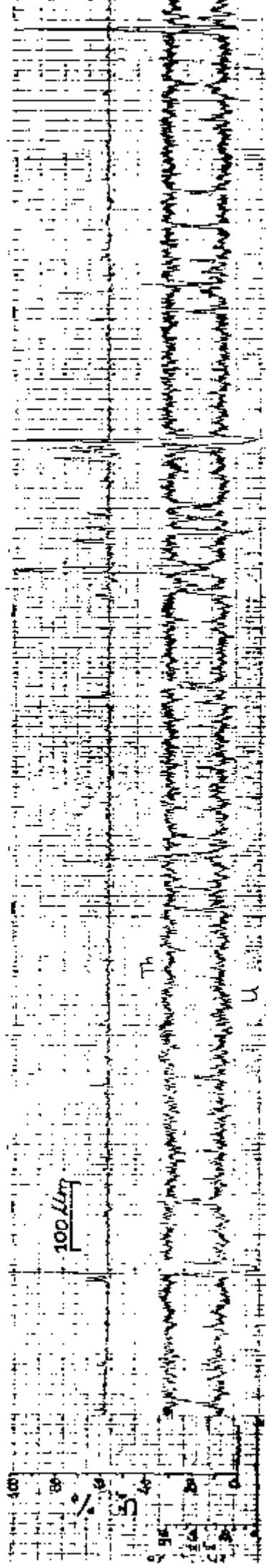


FIGURA 4.17 - perfis de Concentração de Th e U
 (Amostra 90% ThO₂ - UO₂ nominal)

No caso da amostra de composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2 , as condições de análise foram mantidas, conforme descrito em 4.2. Analisando-se os perfis de concentração obtidos, Figuras 4.18 e 4.19, observa-se uma distribuição bem mais variável ao longo da linha varrida (- 2700 μm) do que no caso anterior, Figura 4.17. Um número maior de heterogeneidades foi interceptado, tendo a maior delas uma dimensão com aproximadamente 400 μm , Figura 4.19. Pode-se também observar que, devido à quantidade de heterogeneidades presentes, é bem mais difícil determinar-se semi-quantitativamente a concentração média dos elementos na amostra. Considerando-se a linha correspondente à corrente da amostra, constatou-se que sua superfície se apresenta pouco porosa e que neste caso não se pode associar as regiões porosas às heterogeneidades presentes. Como no caso anterior não foram verificadas regiões com diferenças de densidades.

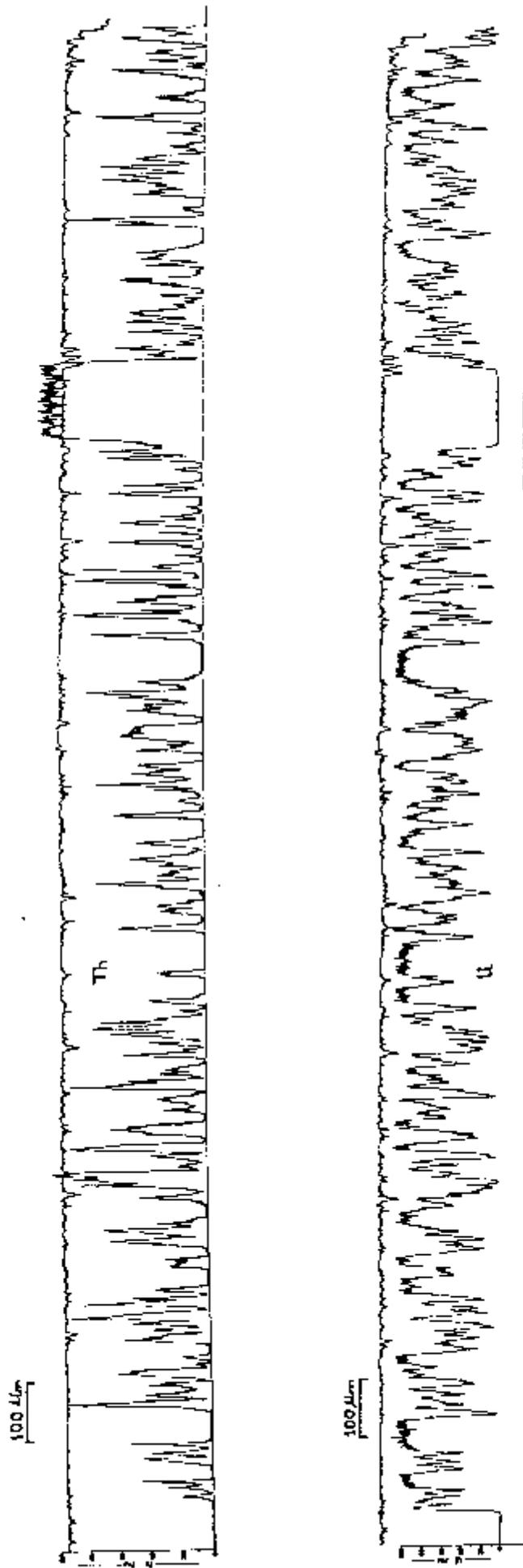


FIGURA 4.18 - Perfis de Concentração de Th e U
(Amostra 80% UO_2 - 20% ThO_2 nominal)

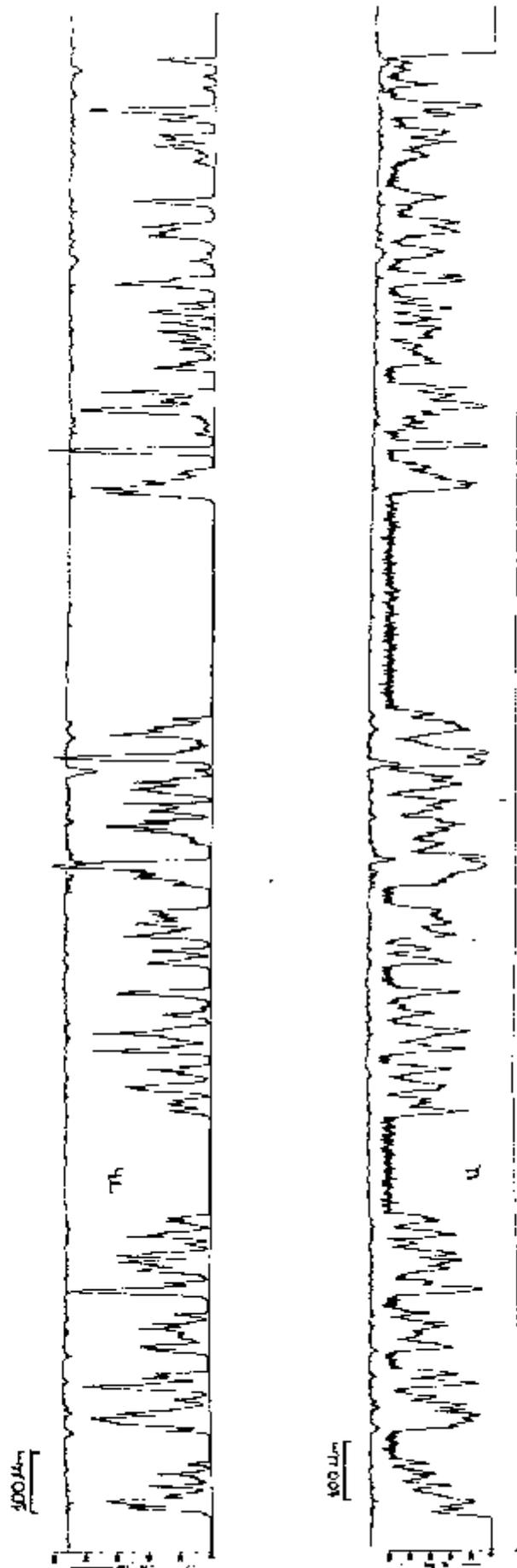


FIGURA 4.19 - Perfis de Concentração de Th e U
(Amostra 80% UO_2 - ThO_2 nominal)

4.3 Resultados Obtidos por Meio da Análise em um Ponto

As determinações foram efetuadas conforme procedimento mencionado em 2.5.3; os padrões utilizados se encontram sob a forma de óxidos e as condições empregadas nas medidas foram as seguintes:

- Padrão ThO_2 : cristal de difração quartzo 10 $\bar{1}$ 1; espectrômetro 1; linha medida $M_{\alpha 1}$ de primeira ordem ocorrendo o pico à distância $L \approx 309,6\text{mm}$; tempo de contagem igual a 10 segundos.
- Padrão UO_2 : cristal de difração quartzo 10 $\bar{1}$ 1; espectrômetro 2; linha medida M_{β} de primeira ordem ocorrendo o pico à distância $L \approx 278,0\text{mm}$; tempo de contagem igual a 10 segundos.

Para as medidas das intensidades de urânio e tório na amostra, as condições foram mantidas exatamente iguais às dos padrões, sendo que apenas o tempo de contagem em cada ponto foi aumentado para 50 segundos.

No caso da amostra de composição nominal 90% ThO_2 - 10% UO_2 , devido a sua menor heterogeneidade, foram efetuadas medidas em 7 pontos aleatoriamente escolhidos na matriz, sendo a contagem em cada ponto feita 5 vezes. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.1.

Para a amostra de composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2 , a escolha de regiões representativas a serem analisadas foi bem mais complexa. Na Figura 4.20 são mostradas as regiões ou pontos onde efetuaram-se medidas.

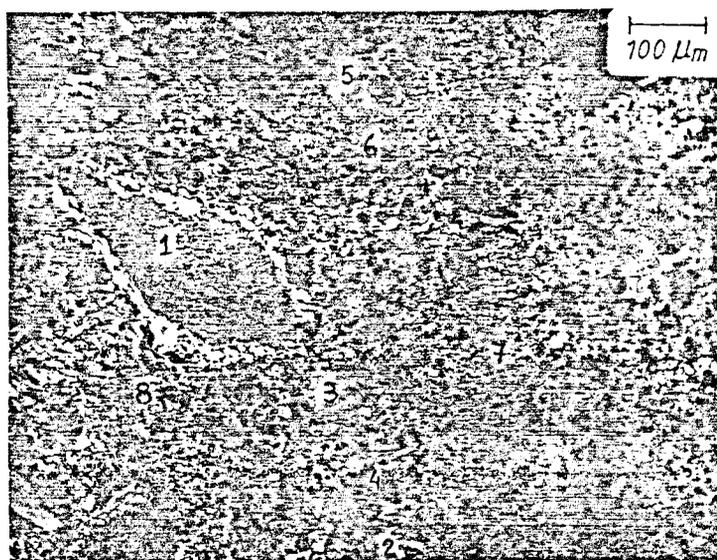


FIGURA 4.20 - Regiões escolhidas para análise quantitativa

Na região 1, localizada sobre uma heterogeneidade rica em ThO_2 , analisaram-se 10 pontos aleatoriamente escolhidos, e cinco pontos nas regiões 2, 3 e 4 respectivamente. Nas regiões 5 e 6, correspondentes à matriz de composição mais uniforme consideraram-se em cada uma 5 pontos. Nas regiões 7 e 8 foram feitas medidas por varredura em áreas pré-selecionadas na imagem de raios-X em zonas menos heterogêneas, utilizando-se um aumento de 8000 x, correspondendo a uma área na amostra de $100 \mu\text{m}^2$.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.2.

TABELA 4.3.1 - Análise quantitativa da amostra de composição nominal 90% ThO₂ - 10% UO₂.

I = intensidade do elemento considerado na amostra

I₀ = intensidade do padrão* - ThO₂ = 40018,69

UO₂ = 39892,50

Th Pontos	I	I/I ₀ (%)	ZAF (%)	Correção Normalizada (%)
1	37944,83	94,817	83,518	91,858
2	37545,16	93,819	82,592	93,928
3	37875,18	94,644	83,300	94,701
4	37415,85	93,495	82,308	93,878
5	39191,00	97,932	86,149	96,479
6	37324,30	93,267	82,083	94,899
7	37860,17	94,606	83,210	97,042
U				
1	1820,67	4,564	7,405	8,142
2	1299,67	3,258	5,339	6,072
3	1130,33	2,833	4,661	5,300
4	1306,80	3,276	5,367	6,121
5	755,33	1,893	3,144	3,521
6	1068,80	2,679	4,412	5,101
7	607,67	1,523	2,536	2,958

* Contagens em 50 segundos.

TABELA 4.5.1 - Análise quantitativa da amostra de composição nominal 80% UO_2 - 20% ThO_2 .

I = intensidade do elemento considerado na amostra

 I_0 = intensidade do padrão* - ThO_2 = 58146,00 UO_2 = 41405,30

Th Pontos	I	I/I_0 (%)	ZAF (%)	Correção Normalizada (%)
1	36764,65	96,379	84,799	95,845
2	55698,49	93,584	82,388	93,826
3	39,50	0,104	0,094	0,106
4	2,33	0,006	0,005	0,006
5	12129,00	31,796	28,478	32,557
6	6426,00	16,846	15,152	17,209
7	8016,40	21,015	18,881	21,323
8	8807,20	23,088	20,729	23,900
U				
1	919,75	2,221	3,677	4,155
2	1208,07	2,918	5,422	6,174
3	41716,92	100,752	88,232	99,894
4	43460,83	104,964	92,531	99,994
5	21491,00	51,904	58,994	67,443
6	29719,50	71,777	72,899	82,791
7	27530,80	66,481	69,665	78,677
8	25586,70	61,796	66,001	76,100

* Contagem em 50 segundos.

Da tabela 4.3.1 calculando-se a concentração em peso média (coluna ZAF), encontramos para tório $85,3 \pm 1,4\%$ e para urânio $4,7 \pm 1,6\%$. As concentrações em peso calculadas da relação estequiométrica são iguais a 79,1% para tório e 8,81% para urânio. A concentração mais baixa de urânio na matriz pode ser explicada pelo fato deste segregar-se nas heterogeneidades, conforme observado por meio das imagens de raios-X e varredura mecânica. Conseqüentemente a diminuição da concentração de urânio na matriz há um aumento na concentração do tório.

Para a amostra com 80% UO_2 - 20% ThO_2 (Tabela 4.3.2) somente as regiões mais uniformes, correspondente aos pontos 6 e 7 apresentam a matriz. Destes obtém-se a concentração em peso média para tório igual a $17,0 \pm 2,6\%$ e para urânio $71,3 \pm 2,3\%$. As concentrações em peso calculadas da estequiometria são iguais a 17,6% para tório e 70,5% para urânio.

Observa-se que as concentrações obtidas na análise por microsonda e da relação estequiométrica se encontram próximas, com um erro de 3% considerando-se o tório e 1% considerando-se o urânio.

5. CONCLUSÕES

1. A microsonda eletrônica se apresenta como alternativa satisfatória para a determinação de heterogeneidades em combustíveis cerâmicos, permitindo evidenciar com clareza regiões ricas em urânio ou tório, em dispersões $UO_2 - ThO_2$, com dimensões de até $3\mu m$.

2. O método de ceramografia ótica usado no estudo das heterogeneidades não teve a mesma clareza de definição mas, aplicado a uma região particular da amostra de composição nominal 80% $UO_2 - 20\% ThO_2$, permitiu verificar coerência dos resultados.

3. Por intermédio das imagens de raios-X da amostra com 80% $UO_2 - 20\% ThO_2$ foi determinado a partir do histograma de distribuição dos diâmetros equivalentes as áreas das heterogeneidades ricas em urânio, um valor médio igual a $27 \pm 2\mu m$.

Pela análise ceramográfica de uma região desta mesma amostra determinou-se, por diferentes métodos, um valor médio de diâmetro das heterogeneidades ricas em urânio igual a $23 \pm 2\mu m$. Este resultado é coerente com aquele obtido por microsonda.

4. Na amostra com composição nominal 90% $ThO_2 - 10\% UO_2$, as imagens de raios-X indicaram que as heterogeneidades presentes, com dimensões inferiores a $20\mu m$, são sempre ricas em urânio, e ocorrem associadas a regiões de maior porosidade. A concentração de heterogeneidades é consideravelmente inferior àquela existente na amostra de 80% $UO_2 - 20\% ThO_2$.

5. Os perfis de concentração de urânio e tório obtidos na microsonda indicaram para a amostra com 90% $ThO_2 - 10\% UO_2$, heterogeneidades ricas em urânio com tamanho médio igual a $7 \pm 4\mu m$ e um espaçamento médio entre elas igual a $90 \pm 72\mu m$. A concentração média dos elementos permaneceu constante ao longo da linha varrida. A amostra é pouco porosa e as heterogeneidades ricas em urânio ocorrem geralmente associadas às regiões de maior porosidade, conforme observado nas imagens de raios-X.

Para a amostra com 80% $UO_2 - 20\% ThO_2$, a concentração de heterogeneidades é muito maior que no caso anterior, alcançando dimensões de até $400\mu m$; a porosidade é menor. Não se pôde associar as regiões porosas às heterogeneidades presentes.

6. Os resultados obtidos por meio de análise quantitativa indicaram para a amostra com 90% ThO_2 - 10% UO_2 uma concentração em peso para urânio, na matriz, inferior à calculada admitindo estequiometria. Isto confirma o fato do urânio segregar-se nas heterogeneidades, com conseqüente diminuição de sua concentração na matriz e acréscimo da concentração de tório.

Para a amostra com 80% UO_2 - 20% ThO_2 apenas regiões com distribuição mais uniforme, previamente escolhidas e analisadas por varredura em área ($100\mu\text{m}^2$), são representativas da matriz. Os respectivos valores das concentrações de urânio e tório se encontram próximos aos calculados da relação estequiométrica, com erro de 3% para tório e 1% para urânio.

APÊNDICE 1

Densidade Teórica

A densidade teórica das pastilhas constituídas pela mistura física dos óxidos ThO_2 e UO_2 foi calculada através da expressão:

$$d_t = \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\text{ThO}_2}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{UO}_2}}}$$

onde: x é a fração em peso de tória na mistura;

$1 - x$ é a fração em peso de urânio na mistura.

ρ_{ThO_2} e ρ_{UO_2} são, respectivamente, as densidades cristalográficas da tória e urânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKUTSU, H.; YOSHIOKA, K.; NAKAMURA, Y. Preparation of lower density UO_2 - PuO_2 pellets. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Plutonium as a reactor fuel: proceedings of a symposium on..., held in Brussels, March 13-17, 1967. Vienna, 1967. p. 335-46.
2. BIRKS, L.S. Electron probe microanalysis. New York, Interscience, 1963.
3. BIRKS, L.S. Electron probe microanalysis. New York, Interscience, 1971. Capítulo 7 p.101-123.
4. CHANDLER, J.A. X-ray microanalysis in the electron microscope practical methods in electron microscopy. Amsterdam, North-Holland, 1977. Capítulo 2, 3 p. 331-374.
5. DeHOFF, R.T. & RHINES, F.N. Quantitative microscopy. New York, MacGraw-Hill, 1968. Capítulo 3,7 p. 45-50; 235-250.
6. FERRAN, G. Análise por microsonda eletrônica. Rev. Bras. Tecnol., 4: 41-67, 1973.
7. FREITAS, C.T. Comunicação pessoal.
8. GREEN, D.R.; RASMUSSEN, D.E.; GRAY, W.H. Autoradiographic measurement of Pu distribution in mixed oxide nuclear fuel. Sem local, 1976. (HEDL-TME 76-53).
9. HAYDT, H.M.; CAPOCCHI, J.D.T.; MORAES, E.; GENTILE, E.P. Sinterização de pastilhas de ThO_2 e de soluções sólidas UO_2 - ThO_2 . São Paulo, 1971. (IEA - Pub. 236).
10. HENOC, J. & MAURICE, F. Practical quantitative analysis of bulk specimens. In: Microanalysis and Scanning Electron Microscopy. Summer School St. Martin-d'H'eres, Sept. 11-16, 1978. Edited by Maurice, F.; Meny, L.; Tixier, R. (1979) p. 281-317.
11. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Utilization of thorium in power reactor; report of a panel on....., held in Vienna, June, 1965. Vienna, 1966. p. 1-9.
12. JEFFS, A.T.; BOUCHER, R.R.; NORLOCK, L.R. Fabrication of UO_2 - PuO_2 and ThO_2 - PuO_2 experimental fuel: In: INTERNATIONAL ATOMIC

- ENERGY AGENCY. Plutonium as a reactor fuel: proceedings of a symposium on..., held in Brussels, March, 13-17, 1967. Vienna 1967. p. 179-88.
13. KARKHANAVALA, M.D. & MOMIN, A.C. The formation of uranium-thoria solid solutions. J. Nucl. Mater., 11: 114-16. 1964.
 14. KAUFMANN, A.R. Nuclear reactors fuel element: metallurgy and fabrication. New York, Interscience, 1962.
 15. LANE, J.A. Economic incentive for thorium reactor development In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Utilization of thorium in power reactor: report of a panel on..., held in Vienna, June 1965. Vienna, 1966. p.199-211.
 16. LOVE, G.; COX, M.G.C.; SCOTT, V.D. Assessment of Bishop's absorption correction model in electron probe microanalysis. J.Phys.D: Appl.Phys., 9: 7-13, 1976.
 17. MAURICE, F. X-Ray emission. In: Microanalysis and Scanning Electron Microscopy. Summer School St.Martin-d'Hères, Sept. 11-16, 1978. Edited by Maurice, F.; Meny, L.; Tixier, R. (1979) p. 169-211.
 18. MATTHEWS, R.B.; DAVIS, N.C. Fabrication of ThO₂ and ThO₂-UO₂ pellets for proliferation resistant fuel. Washington, 1979. (PNL-3210, UC-78).
 19. OOSTERKAMP, W.J. & CORREA, F. Thorium utilization in the Angra dos Reis PWR. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA-Pub. 419).
 20. PHILIBERT, J. & TIXIER, R. Some problems with quantitative electron probe microanalysis. In: Proceedings of the International Symposium held at the Ispra Joint Nuclear Research Center; On electron microprobe analysis of nuclear materials Italy, October 7-9, 1963. p. 13-33.
 21. POPE, J.M. & RADFORD, K.C. Physical properties of some thorium powders and their influence on sinterability. J.Nucl.Mater., 52: 241-54, 1974.
 22. RADFORD, K.C. & BRATTON, R.J. Properties, blending and homogenization of (U,Th)O₂-UO₂ power. J. Nucl. Mater., 57: 287-302, 1975.
 23. RANZETTA, G.V.T. & SCOTT, V.D. Microanalysis of Plutonium-Uranium Ceramic Materials. In: Proceedings of the International Symposium held at the Ispra Joint Nuclear Research

- Center: On electron microprobe analysis of nuclear materials. Italy, October 7-9, 1963. p. 171-185.
24. RAO, S.V.K. Investigation of $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ as nuclear fuel. J. Nucl. Mater., 13: 323-9. 1964.
 25. REED, S.J.B. Electron Microprobe Analyses. Cambridge University Press, 1975. Capítulo 11, 12, 13, 14, 15 e 16.
 26. RENARD, A.; EVRARD, G.; VANHELLEMONT, G. Safety problems related to micro-heterogeneities in physically mixed oxide fuels. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. Fast reactor safety: meeting on..., held in Chicago, 1976. (CONF-761001).
 27. RENARD, A. & MOSTIN, N. Safety aspects microheterogeneities in LWR mixed oxide fuels. J. Nucl. Mater., 81: 31-8, 1979.
 28. ROBERTSON, J.A.L. Irradiation effects in nuclear fuels. New York, N.Y., Gordon and Breach, 1969.
 29. SANTOS, J.C. Thorium cycle possibilities in the Brazilian nuclear power. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Utilization of thorium in power reactor; report of a panel on..., held in Vienna, June 1965. Vienna, 1966. p. 46-54.
 30. SARMIENTO, S.G. & MARAJOFSKY, A. On the specification on the size of inhomogeneities in nuclear fuel pellets. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Calidad en la tecnologia del combustible nuclear: seminário regional sobre..., Buenos Aires, November 19-23, 1979.
 31. STRANIK, D.A.; POWERS, H.G.; LAST, G.A. Evaluation of PuO_2 homogeneity in $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ fast reactor fuel by scanning electron microprobe. Richland, 1970. (KHAN-FR-20).
 32. THEISEN, R. & VOLLATH, D. Plutonium distribution and diffusion in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ ceramics. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Plutonium as a reactor fuel: proceedings of a symposium on..., held in Brussels, 13-17 March, 1967. Vienna, 1967. p.253-64.
 33. TOMASI, R. Estudo da Sinterização e formação de soluções sólidas $(\text{Th,U})\text{O}_2$. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
 34. TREIBS, HEROLD, A. Porosity Characterization of Ceramic Nuclear Fuel. Practical Metallography 14 (1977) p. 583-600.
 35. UNDERWOOD, E.E. Quantitative stereology. New York, Addison-Wesley, 1970. Capítulo 2. p. 23-45.

36. VERNA, R. Homogenization in power compacts of UO_2 - PuO_2 . J. Nucl. Mater., 80: 43-7, 1979.
 37. VOLLATH, D. Methods of characterizing fuel structure. J. Nucl. Mater., 81: 115-34, 1979.
 38. WEISSERT, I.R. & SCHILEO, G. Fabrication of thorium fuel elements. New York, N.Y., American Nuclear Society, 1965.
 39. WINER, R.G. Thorium fuel cycle. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Oak Ridge. Thorium fuel cycle proceedings of a second international symposium on..., held in Gatlinburg, May: 5-6, 1966. Oak Ridge ORNL, 1966.
-