

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

INTERDIFUSÃO CATIONICA NOS SISTEMAS $UO_2 - (U,Pu)O_2$ e $UO_2 - PuO_2$

DIVA GLASSER LEME

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Prof. Dr. Shigueso Watanabe

São Paulo
1985

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INTERDIFUSÃO CATIÔNICA NOS SISTEMAS $UO_2 - (U,Pu)O_2$ e $UO_2 - PuO_2$

Diva Glasser Leme

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de "Doutor na Área
de Concentração em Reactores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear".

Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe



SÃO PAULO
1985

1

•

•

•

•

•

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial:

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe pela iniciação científica, per
manente incentivo e prestímosa orientação;

Ao Dr. Hj. Matzke do European Institute for Transuranium
Elements, Karlsruhe, Alemanha, pela eficiente orientação e pelo interess
se com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ainda:

À Superintendência do Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, à Diretoria e à Gerência do Departamento de Metalurgia Nu-
clear, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades oferecidas, sem
as quais este trabalho não poderia ter sido realizado;

À Direção do European Institute for Transuranium Elements,
Karlsruhe, Alemanha, pela permissão da utilização dos laboratórios;

Aos técnicos V. Meyritz e G. Zeibig do European Institute
for Transuranium Elements, Karlsruhe, pelo auxílio prestado no decorrer
do trabalho experimental;

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelas proveitosas discussões no
decorrer da redação;

Ao Dr. José Octávio A. Paschoal pela colaboração e interesse;

À amiga Refane A. Nogueira pela leitura e discussão do manus-
crito;

Ao Sebastião Barbosa pela colaboração, incentivo e apoio;

Ao Ricardo Watanabe pela confecção das figuras;

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

À Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Coordenação de
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro du-
rante a estada na Alemanha.

Interdifusão Catiônica nos Sistemas $UO_2-(U,Pu)O_2$ e UO_2-PuO_2

Diva Glasser Leme

R E S U M O

A interdifusão catiônica dos íons U e Pu em pastilhas sinterizadas de $UO_{2+x}-(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$ e $UO_{2+x}-PuO_{2-x}$ e em monocristais de $UO_{2+x}-(U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$ foi estudada em função do potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ ou da relação estequiométrica O/M sendo M = metal.

Para medir os perfis dos pares de difusão $UO_2/(U,Pu)O_2$ e UO_2/PuO_2 , para diferentes relações estequiométricas, foi utilizado um espectrômetro α de alta resolução e uma microsonda eletrônica. Foram efetuados recozimentos em atmosferas controladas, empregando-se gases CO e CO_2 em diferentes proporções (que possibilitaram o controle da relação O/M) ou arônio purificado. Para determinação dos coeficientes de interdifusão foram aplicados os métodos de Boltzmann - Matano e de Hall.

Nas pastilhas sinterizadas com até 17% em peso de PuO_2 , foi observada uma pronunciada dependência do coeficiente de interdifusão, \bar{D} , com a relação O/M e também com a concentração de Pu, pois \bar{D} aumenta com o conteúdo de Pu. Nas medidas realizadas na microsonda pode-se constatar que o processo de interdifusão ao longo do contorno de grão foi o mecanismo predominante.

Foram também realizados experimentos em monocristais, para evitar a contribuição ao longo do contorno de

grão e medir somente a interdifusão por volume. Foi verificada uma forte dependência de \bar{D} com a relação estequiométrica ou potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$, semelhantemente ao comportamento dos coeficientes de auto-difusão, determinados utilizando-se traçadores radioativos.

Cation Interdiffusion in the $\text{UO}_2-(\text{U,Pu})\text{O}_2$ and $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ Systems

Diva Glasser Leme

A B S T R A C T

The interdiffusion of U and Pu ions in $\text{UO}_{2+x}-(\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ and $\text{UO}_{2+x}\text{-PuO}_{2-x}$ sintered pellets and $\text{UO}_{2+x}-(\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18})\text{O}_{2+x}$ single crystals has been studied as a function of the oxygen potential $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ or the stoichiometric ratio O/M.

The diffusion profiles of $\text{UO}_2/(\text{U,Pu})\text{O}_2$ and UO_2/PuO_2 couples of different O/M ratios have been measured using high resolution α -spectrometer and microprobe. Thermal annealing of the specimens was performed in controlled atmospheres using either CO-CO_2 gas mixtures for constant O/M ratios or purified argon. The interdiffusion profiles have been analysed by means of the Boltzmann-Matano and Hall methods.

The interdiffusion coefficient \bar{D} increases with increasing Pu content in sintered pellets (up to 17 wt. % PuO_2) showing a strong dependence of \bar{D} on the O/M ratio. The microprobe results show that the interdiffusion along grain boundaries is the main diffusion mechanism in the pellets.

Experiments have also been carried out in single crystals to measure just the bulk-interdiffusion and avoiding effects due to grain boundaries. A marked dependence of \bar{D} on O/M ratio or on oxygen potential $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, similar to the dependence already reported for self diffusion by means of radioactive tracers, has also been observed.

Í N D I C E

	Pag.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	01
I.2. MECANISMOS DE DIFUSÃO.....	11
I.2.A. Mecanismo de Vacância	12
I.2.B. Mecanismo Intersticial.....	13
I.2.C. Mecanismos de Troca Direta e Troca Cíclica.....	14
I.2.D. Mecanismos de Difusão ao longo da Dis cordância, em Contorno de Grão e em Superfície	14
I.3. O COEFICIENTE DE DIFUSÃO	16
I.3.A. Coeficiente de Difusão do Traçador-D.	19
I.3.B. Coeficiente de Difusão Intrínseca-D ⁱ .	19
I.3.C. Coeficiente de Difusão Química ou de Interdifusão-D̄.....	20
I.4. CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	23
I.4.A. Estrutura	23
I.4.B. Ligação.....	24
I.4.C. Defeitos Pontiformes	25
I.4.D. Diagrama de Fase	30
I.4.E. Propriedades Termodinâmicas.....	34
I.5. PROCESSOS DE DIFUSÃO NOS ÓXIDOS: UO ₂ , PuO ₂ e (U,Pu)O ₂	40
I.5.A. Difusão do Ânion.....	40

	Pag.
I.5.B. Difusão do Cátion.....	46
I.5.C. Modelo para o Processo de Difusão....	50
I.5.D. Difusão Química do Oxigênio.....	52*
I.5.E. Interdifusão no sistema UO_2 - PuO_2	55
I.5.F. Interdifusão em Fluoretos de Terras Alcalinas	58
I.6. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO \bar{D}	61
I.6.A. Método de Boltzmann-Matano	61
I.6.B. Método de Hall	64
I.7. OBJETIVOS	66
 CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS..	 67
II.1. MATERIAIS UTILIZADOS	67
II.1.A. Manuseio do Plutônio.....	70
II.2. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS	71
II.2.A. Polimento	73
II.2.B. Recozimento	73
II.2.C. Espectrometria- α	81
II.2.D. Relação Estequiométrica	85
II.2.E. Erros Experimentais	86
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 88
III.1. PASTILHAS DE UO_{2+x} e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$	88
III.2. PASTILHAS DE UO_{2+x} e PuO_{2-x}	119
III.3. MONOCRISTAIS DE UO_{2+x} e $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$	130

	Pag.
III.4. COMENTÁRIOS SOBRE A EQUAÇÃO DE INTERDIFUSÃO.....	142
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	148
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

I - INTRODUÇÃO

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O primeiro reator rápido foi construído nos Estados Unidos em 1946 e, a este seguiram-se os dois reatores do Programa Experimental de Reatores Regeneradores EBR "Experimental Breeder Reactor".

O EBR I, construído em 1951, era um reator com uma potência térmica, igual a 1,2 MWth, com elementos combustíveis de uma liga de urânio-zircônio (enriquecido a 2%) e com encamisamento de aço inoxidável. O fluido refrigerante utilizado era o NaK líquido. Em 1963 este reator foi desativado.

O EBR II, construído em 1963, é um reator rápido de 62,5 MWth, cujo sistema de resfriamento com Na líquido está acoplado a um sistema de geração de 18,4 MWe. O elemento combustível é formado de pinos constituídos da liga de urânio enriquecido a 49,5% com encamisamento de aço inoxidável.

A primeira central geradora de energia elétrica comercial nos EUA, a utilizar um reator rápido, foi a Central Nuclear Enrico Fermi com 61 MWe, construída por uma associação de companhia de eletricidade, a APDA - "Atomic Power

Development Associates, Inc".

Na Grã-Bretanha o primeiro reator rápido foi o Dounreay, que iniciou suas operações em 1962. Este reator possui uma potência térmica de 60 MWth e a potência elétrica gerada pela central é de 14 MWe. O combustível utilizado é o urânio enriquecido a 75%, na forma metálica, encamisado em um tubo de vanádio com aletas externas de nióbio. O fluido refrigerante é o NaK líquido. Da experiência adquirida com este reator foi construído o PFR-Dounreay, operando à uma potência térmica de 600 MWth. As modificações introduzidas foram: a utilização de óxidos mistos de plutônio e urânio como material combustível e, o sódio líquido como fluido refrigerante. Esta central entrou em operação em 1974, gerando 250 MWe.

Na União Soviética foi construído o reator rápido experimental BR-5 (potência: 5MWth; combustível: carbeto de urânio; fluido refrigerante: Na líquido). Após este programa experimental seguiram-se alguns reatores de potência: BOR-60 (potência: 60 MWth; combustível: mistura dos óxidos de U e Pu; fluido refrigerante: Na líquido), o BN-350 (potência: 1000 MWth; combustível: mistura dos óxidos de U e Pu; fluido refrigerante: Na líquido), que entrou em operação em junho de 1972, gerando 350 MWe e finalmente o BN-600 (potência: 1420 MWth; combustível: mistura dos óxidos U e Pu; fluido refrigerante: Na líquido).

Na França o desenvolvimento de reatores rápidos iniciou-se com o reator experimental Rapsodie de 40 MWth (combustível: mistura dos óxidos U-Pu; fluido refrigerante: Na líquido). Em 1973 entrou em operação o reator Phenix com uma potência térmica de 567 MWth e potência elétrica 250 MWe.

O reator Super-Phenix, com uma potência elétrica de 1200 MWe, entrou em operação em 1983 e está sendo planejada a segunda geração, a versão Super Phenix II, para operação em 1990, com uma potência elétrica entre 1450 e 1500 MWe.

Na Tab. I.1 estão enumerados os países que mais contribuíram para o desenvolvimento dos reatores rápidos re generadores refrigerados a metal líquido "LMFBR", bem como os projetos futuros de construção^(1,2). Observando-se essa tabela constata-se que o combustível cerâmico UO_2/PuO_2 é o mais utilizado para os reatores rápidos. Na Tab. I.2. estão enumeradas algumas propriedades⁽³⁾ dos metais U e Pu e dos óxidos UO_2 e PuO_2 .

O interesse pelos materiais cerâmicos combustíveis em energia nuclear, decorre das seguintes vantagens em relação aos combustíveis metálicos:

- alto ponto de fusão podendo resistir à temperatura de operação bastante elevada, o que implica em maior eficiência térmica dos reatores que os utilizam,
- resistência apreciável à corrosão por gases e líquidos,
- os danos provocados por irradiação são menos consideráveis que para os elementos metálicos,
- os materiais cerâmicos não libertam quantidades apreciáveis de material físsil ou produtos de fissão, mesmo na eventualidade de falha de revestimento do elemento combustível.

As desvantagens na utilização do material cerâmico são:

- condutividade térmica bastante inferior à dos metais (vi-

Tab. 1.1 - Resumo dos projetos dos LMPBR e planos futuros de construção

Nome	País	Potência (MW)		Combustível	Refrigerante	Ano de Operação Inicial
		Térmica MW th	Elétrica MW e			
EBR-1	E. U. A.	1,2	0,2	U-metálico	NaK	1951
BR-5/BR-10	URSS	5/10	--	UO ₂	Na	1958/1973
Dounreay	Grã-Bretanha	60	14	U-metálico	NaK	1962
EBR-2	E. U. A.	62,5	18,5	U-metálico	Na	1963
Fermi-1	E. U. A.	300	61	U+10% MO	Na	1963
Rapsodie	Franga	40	24	PuO ₂ /UO ₂	Na	1967
DOR-60	URSS	60	12	PuO ₂ /UO ₂	Na	1969
KNK-1/KNK-2	Alemanha	58	20	PuO ₂ /UO ₂	Na	1971/1977
BN-350	URSS	1000	350	UO ₂ enriquecido	Ka	1972
Phenix	Franga	567	250	PuO ₂ /UO ₂	Na	1973
PFR-Dounreay	Grã-Bretanha	600	250	PuO ₂ /UO ₂	Na	1974
Joyo	Japão	100	--	PuO ₂ /UO ₂	Na	1974
FFTF	E. U. A.	400	--	PuO ₂ /UO ₂	Na	1980
BN-600	URSS	1420	600	PuO ₂ /UO ₂	Na	1980
PEC	Itália	135	--	UO ₂	Na	1981
SNR-300	Alemanha	736	312	PuO ₂ /UO ₂	Na	1981
Super Phenix	Franga	2900	1206	PuO ₂ /UO ₂	Na	1983
CRBRP	E. U. A.	975	350	PuO ₂ /UO ₂	Na	1985
Monju	Japão	714	300	PuO ₂ /UO ₂	Na	1986

Em projeto

CDFR	Grã Bretanha	3250	1320	
SNR-2	Alemanha	3750	1300-1500	
PLBR	E. U. A.	2980	1000	
BN-1600	URSS	--	1600	
Super Phenix II	Franga	--	1450-1500	

Tab. I.2 - Propriedades dos Metais U e Pu e dos Óxidos
 UO_2 e PuO_2

	Metal		Óxido	
	U	Pu	UO_2	PuO_2
Temperatura de Fusão ($^{\circ}C$)	1132	640	2878	2397
Densidade Teórica à Temperatura ambiente (g/cm^3)	19,05	19,86	10,96	11,46
Densidade do átomo pesado e do seu óxi- do à temperatura am- biente (g/cm^3)	19,05	19,86	9,66	10,11
Condutividade Térmica a $500^{\circ}C$ ($W/cm^{\circ}C$)	0,3	0,3	0,047	0,047
Condutividade Térmica a $1500^{\circ}C$ ($W/cm^{\circ}C$)			0,025	0,025
Calor específico a $1500^{\circ}C$ ($cal/g^{\circ}C$)	0,04	0,044	0,081	0,084

O ponto de fusão do $UO_2 - 20\% PuO_2$ é aproximadamente
igual a $2690^{\circ}C$

de Tab. I.2.),

- as densidades dos materiais cerâmicos são, em geral, menores do que a dos metais nele contidos e, por conseguinte, a quantidade de urânio por unidade de volume é inferior à das ligas normalmente utilizadas como combustível,
- os materiais cerâmicos são bastante sensíveis a defeitos superficiais, trincas internas e tensões residuais,
- os materiais cerâmicos, às temperaturas usuais, são duros e frágeis e, contrariamente aos metais, sua fragilidade não pode ser diminuída por tratamentos térmicos.

A condutividade térmica por si, não é o único parâmetro necessário para estabelecer a taxa com que o calor pode ser retirado de uma quantidade unitária de combustível. Na verdade, o fluxo de calor é governado pela condutividade térmica integrada, que é o produto entre a condutividade térmica e o gradiente de temperatura, para uma dada geometria. A condutividade térmica do combustível depende de alguns parâmetros, que incluem a relação estequiométrica, a porosidade (por conseguinte a densidade), bem como a relação entre as concentrações de urânio e plutônio.

O elemento combustível do LMFBR é constituído de um conjunto de varetas de aço inoxidável arranjadas numa estrutura hexagonal. As varetas contêm em seu interior pastilhas de óxido misto de urânio e plutônio, em geral na proporção de 20% em peso de PuO_2 para 80% em peso de UO_2 , e na parte superior e inferior pastilhas de UO_2 .

de O óxido misto $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ é um material de baixa condutividade térmica⁽⁴⁾ e, devido a este fato, forma-se du

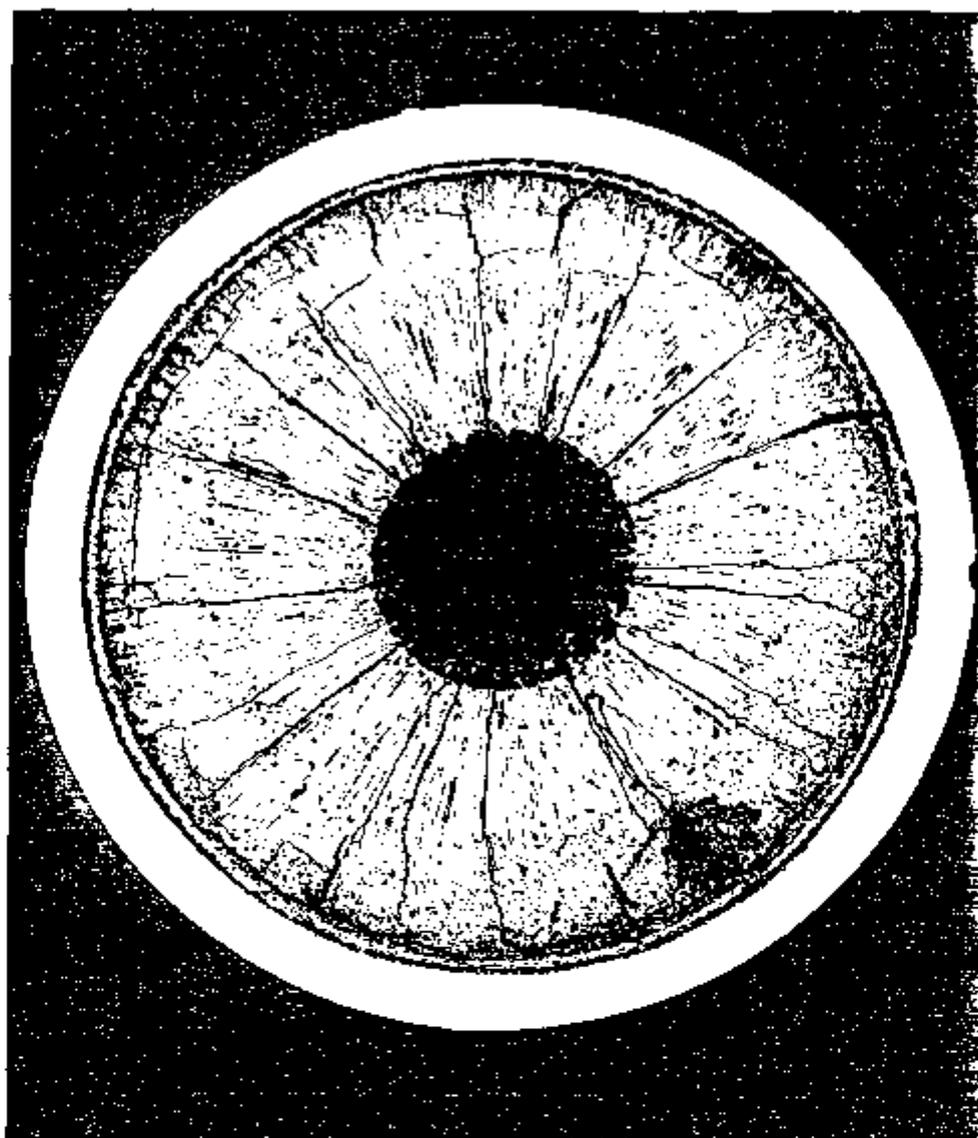
rante a irradiação neutrônica, um enorme gradiente térmico radial e axial que pode alcançar valores da ordem de $6000^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. A formação de um gradiente térmico promove transporte de material ao longo do combustível, acarretando uma redistribuição de urânio, plutônio e oxigênio. Além disto, o gradiente térmico, provoca numerosas modificações no combustível, tais como, alteração da microestrutura, formação de trinças, migração da porosidade para o centro da pastilha, etc.

A Fig. I.1, apresenta uma seção transversal de uma vareta de combustível irradiada, onde se podem distinguir:

- uma cavidade central, normalmente designada canal central, formada pela migração de poros para o centro devido ao gradiente térmico;
- uma região de grãos colunares, adjacentes ao canal central, contendo trinças radiais provenientes de tensões térmicas;
- uma camada externa cuja microestrutura permanece semelhante àquela inicial.

Além destas modificações deve-se considerar também a formação de novos elementos químicos, chamados produtos de fissão, para compreensão da complexidade de fenômenos que ocorrem simultaneamente no combustível durante a irradiação neutrônica. Os produtos de fissão produzidos durante a reação de fissão também não são uniformemente distribuídos. A concentração dos produtos de fissão aumenta com a taxa de queima e, sob intenso gradiente térmico, também, participam dos processos de transporte através do combustível.

Os processos envolvidos na redistribuição do com-



1 mm

Fig. I.1 Seção transversal de uma vareta de combustível de $(U_{0,7} Pu_{0,3})O_{1,985}$ irradiada no DFR Dounreay, do projeto de Reatores Rápidos desenvolvido no Kernforschungszentrum em Karlsruhe.

Densidade = 85-86 % da densidade teórica

Enriquecimento = 65 % de ^{235}U

Potência máxima = 490 W/cm

Taxa de queima = 5 %

bustível estão relacionados com o processo de difusão no estado sólido. A auto-difusão de traçadores em UO_2 e $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ foi detalhadamente estudada^(5,6,7) e, em contraste, poucos trabalhos têm sido feitos sobre a interdifusão no sistema UO_2 - PuO_2 . Foi demonstrado em trabalhos anteriores^(6,7) que a difusão do íon ^{238}Pu na mistura $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ depende, fortemente, da pressão parcial de oxigênio, da relação estequiométrica O/M (sendo O = oxigênio e M = U+Pu) e é mínima para a relação O/M -1,98 a 1500°C. Esta composição é similar à relação O/M especificada para o combustível LMFBR, onde a composição hipostequiométrica é utilizada para minimizar a corrosão do material encamisante⁽⁸⁾. A partir deste resultado, é provável que a formação de uma solução sólida e a homogeneização entre os pós de UO_2 e PuO_2 , mecanicamente misturados e submetidos a tratamentos térmicos, sejam lentas para O/M -1,98.

A auto-difusão do oxigênio nos óxidos UO_2 e $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ é muito mais rápida do que a difusão do íon de metal (por exemplo $D_{\text{oxigênio}}/D_{\text{metal}} \sim 10^6$ no UO_2 a 1400°C). Devido a este fato, o estudo do processo de difusão do íon metal é muito importante, pois este controla a cinética da maior parte dos processos de transporte de matéria a alta temperatura tais como: sinterização, homogeneização e formação de solução sólida durante tratamentos térmicos de pós mecanicamente misturados, crescimento de grão, deformação plástica e fluência.

A interdifusão, por consequência, a difusão sob um gradiente químico, é um requisito muito importante para

o processo de homogeneização. O estudo da formação da solução sólida de $(U,Pu)O_2$ é essencial por diversas razões, sendo a mais importante a cinética de dissolução do óxido em ácido nítrico. O PuO_2 não é facilmente dissolvido em HNO_3 e, esta dissolução é o primeiro passo no reprocessamento do combustível irradiado, por consequência, a homogeneização é necessária para evitar dificuldades no ciclo do combustível.

Tendo em vista o exposto, foi realizado um estudo do processo de interdifusão entre $1500^\circ C$ e $1600^\circ C$, em função do potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ ou da relação estequiométrica e do conteúdo de Pu, com o objetivo de se encontrarem as melhores condições para uma rápida homogeneização. Foram analisadas pastilhas sinterizadas de UO_2 , $(U,Pu)O_2$ e PuO_2 . Como em trabalhos anteriores sobre interdifusão no sistema UO_2/PuO_2 , pode-se constatar que o mecanismo predominante é o processo de interdifusão ao longo do contorno de grão^(9,10), foram, também, determinados os coeficientes de interdifusão para monocristais de UO_2 e $(U,Pu)O_2$.

A seguir serão abordados assuntos sobre os mecanismos e os coeficientes de difusão, características e processos de difusão em materiais de interesse para este trabalho e métodos utilizados para a determinação dos coeficientes de interdifusão.

I.2. MECANISMOS DE DIFUSÃO

Os estudos de difusão nos sólidos conduzem diretamente ao estudo da migração dos átomos, migração esta que é analisada em termos de sequências de saltos dos átomos para diferentes posições na rede cristalina. O estudo deste processo, ou seja, dos diversos mecanismos (11,12,13), está ligado aos defeitos cristalinos, que deles participam, em particular, dos defeitos puntiformes como as vacâncias e os intersticiais. O movimento de defeitos puntiformes e a presença de diferentes tipos de defeitos dá origem a diferentes mecanismos de difusão, que estão esquematicamente ilustrados na Fig. I.2. Os estudos de difusão dão informações so-

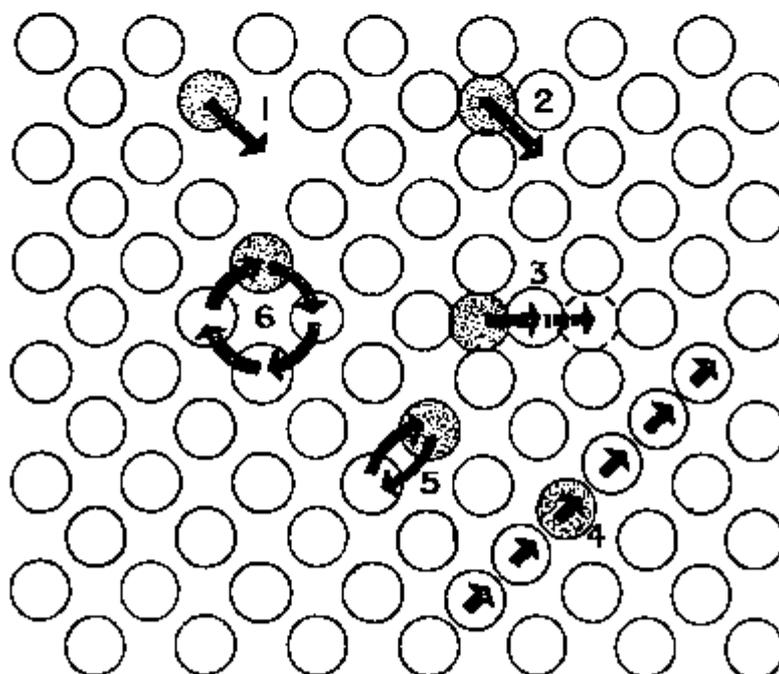


Fig. I.2. Esquema dos principais mecanismos de difusão:

- | | |
|----------------------|------------------|
| 1) Vacância | 4) "Crowdion" |
| 2) Intersticial | 5) Troca Direta |
| 3) Intersticialidade | 6) Troca Cíclica |

bre as propriedades destes defeitos, particularmente no que concerne às suas propriedades termodinâmicas, como energia de formação e de migração.

I.2.A) Mecanismo de Vacância

Em equilíbrio térmico em temperaturas acima do zero absoluto, o cristal conterá uma concentração de posições vazias na rede (vacâncias) e átomos (íons) adjacentes que podem saltar para estas vacâncias, permitindo assim a sua difusão no cristal. No cristal iônico, tanto pode ocorrer difusão de vacâncias na sub-rede aniônica como na catiônica. As vacâncias podem ser criadas no cristal iônico pela introdução de impurezas ou pelo desvio da estequiometria da composição. O mecanismo de vacância ocorre predominantemente em metais CFC (como por exemplo cobre⁽¹⁴⁾ e prata^(15,16)) e de uma forma menos acentuada em alguns metais CCC e HC.

O mecanismo de divacância ocorre em temperaturas elevadas, pois este tipo de defeito é formado em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Nos cristais iônicos, as vacâncias aniônicas e catiônicas têm carga positiva e negativa respectivamente, e, em algumas circunstâncias elas podem associar-se formando pares vacância aniônica - vacância catiônica em posições vizinhas. A difusão deste par se processa por meio de saltos dos íons adjacentes, de tal forma, que ocasionará uma mudança de orientação do complexo na re-

de. Deste modo o par de vacâncias pode-se mover no cristal, com as vacâncias permanecendo juntas. O processo de auto-difusão na prata^(15,16) é um exemplo deste mecanismo.

1.2.B) Mecanismo Intersticial

Neste mecanismo os átomos, que ocupam posições intersticiais, no cristal, saltam para outras posições intersticiais adjacentes. Este movimento ou salto do átomo intersticial envolve considerável distorção da rede e este mecanismo ocorre quando o átomo intersticial é bem menor que os átomos da rede normal, como por exemplo, no caso do C no ferro- α ⁽¹⁷⁾.

Quando a distorção na rede, provocada pelo mecanismo intersticial, for muito grande, tornando-o inviável, ocorrerá o mecanismo de intersticialidade. Neste caso, o átomo em posição intersticial "empurra" um dos seus átomos primeiros vizinhos da rede para a posição intersticial e, ocupa a posição normal da rede previamente ocupada pelo átomo deslocado. A distorção provocada por este deslocamento é pequena e, conseqüentemente, este mecanismo pode ocorrer com relativa facilidade. Este mecanismo é predominante, como por exemplo, no processo de auto-difusão do oxigênio no UO_2 ⁽¹⁸⁾ hiperestequiométrico e da prata no $AgBr$ ⁽¹⁹⁾.

O mecanismo de difusão, por meio de um "Crowdion"⁽²⁰⁾, é uma outra variante do mecanismo intersticial, em que um

átomo extra ao ser introduzido numa linha de átomos provoca um deslocamento de vários deles, ao longo desta mesma linha, tirando-os portanto de suas posições de equilíbrio.

I.2.C) Mecanismos de Troca Direta e Troca Cíclica

O mecanismo de troca direta se processa quando dois átomos vizinhos mudam de posição diretamente, e não é muito operante nos processos de difusão, pois, exige uma alta energia de ativação.

O mecanismo de troca cíclica engloba um maior número de átomos, dispostos em círculo, que se movem, simultaneamente, para posições adjacentes na rede, em torno de um centro comum. Neste caso a energia de ativação é suficientemente pequena, permitindo que este seja o mecanismo operante em algumas situações, de modo a explicar algumas observações experimentais, como por exemplo, no processo de autodifusão do cobre⁽²¹⁾.

I.2.D) Mecanismos de Difusão ao longo da Discordância, em Contorno de Grão e em Superfície

Nos tópicos anteriores, foram mencionados os mecanismos de difusão em volume devidos a defeitos puntiformes

na rede cristalina. Pode ocorrer, também, difusão ao longo das discordâncias⁽²²⁾, dos contornos de grão⁽²³⁾ e nas superfícies⁽²⁴⁾ e, em geral, estes processos são mais rápidos que os processos de difusão na rede⁽²⁵⁾, verificando-se a relação:

$$D_{\text{superfície}} \geq D_{\text{contorno de grão}} \geq D_{\text{volume}}$$

onde D indica o coeficiente de difusão

e as energias de ativação dos processos correspondentes:

$$Q_{\text{volume}} \geq Q_{\text{contorno de grão}} \geq Q_{\text{superfície}}$$

Q sendo a energia de ativação.

Os mecanismos ao longo da discordância e em superfície são, relativamente, importantes em baixas temperaturas, já não acontecendo o mesmo em altas temperaturas, onde a relevância maior é dos mecanismos de difusão em volume. De fato, este comportamento pode ser esperado, pois, esses defeitos ou mecanismos são menos independentes da temperatura do que os mecanismos, que envolvem os defeitos puntiformes (vacâncias e átomos intersticiais), cuja concentração aumenta com a temperatura.

I.3. O COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Durante o aquecimento de um sólido heterogêneo de uma única fase, a matéria flui de tal forma a decrescer o gradiente de concentração. Se a amostra for aquecida por um tempo longo, ela ficará homogênea e o fluxo de matéria cessará. Admite-se que, o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração por analogia com a lei de Fourier para condução de calor, ou com a lei de Ohm para condução elétrica. Escreve-se portanto, a primeira equação de Fick⁽²⁶⁾, considerando-se a difusão somente na direção x :

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (\text{I.1})$$

onde J = o fluxo de átomos ou a razão de transferência de átomos de um constituinte particular do sistema, que se difunde na unidade de tempo, através de um plano de área unitária, perpendicular à direção de difusão x ;

D = o coeficiente de difusão;

$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t$ = o gradiente da concentração da substância que se difunde.

O sinal menos significa que o fluxo caminha de regiões de alta para baixa concentração. Para $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ teremos

$J = 0$, que satisfaz o requisito acima, isto é, não há fluxo de átomos no sistema homogêneo.

O fluxo de matéria J tem a dimensão de massa dividida pelo produto do (comprimento)² pelo tempo e, o gradiente da concentração $\frac{\partial c}{\partial x}$, massa por volume dividida pelo comprimento, de modo que:

$$[D] = L^2 t^{-1}$$

O coeficiente de difusão geralmente é medido em (cm^2/s) .

Se o estado não for estacionário, isto é, se a concentração em algum ponto variar com o tempo, pode-se deduzir uma segunda equação diferencial do processo de difusão, considerando-se que num volume há conservação de matéria.

Para a dedução da 2a. lei de Fick considera-se um cilindro paralelo ao eixo de difusão e de secção unitária⁽²⁷⁾, com um volume pequeno limitado pelos planos P e P' de abscissas x e $x+dx$ (Fig.I.3). O fluxo através de P, $J(x)$, e o fluxo através de P', $J(x+dx)$, são dirigidos da esquerda para a direita. A quantidade de matéria acumulada,

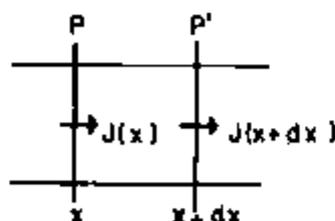


Fig. I.3 - Elemento de volume limitado pelos planos P e P' e abscissas x e $x+dx$.

por unidade de tempo, num volume dx , é igual à diferença entre o fluxo de entrada $J(x)$ e o fluxo de saída $J(x+dx)$. Durante o intervalo de tempo dt , haverá um aumento do número de átomos dado por:

$$[J(x) - J(x+dx)] dt \cong - \frac{\partial J}{\partial x} dx dt$$

Esta equação é igual à variação do número de átomos num volume dx , ou melhor, $dc dx$, se dc designar a variação da concentração no intervalo de tempo dt . Conseqüentemente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

A equação acima é chamada equação da conservação. Combinando-se com a equação I.1 tem-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (I.2)$$

Se D for independente de $c(x,t)$,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (I.3)$$

A equação (I.2) é chamada segunda lei de difusão de Fick. Estas equações podem ser resolvidas, analiticamente, sujeitas a certas condições de contorno, próximas às condições experimentais (25,27-33).

Hã três tipos de coeficientes de difusão, que podem ser definidos pela equação (I.1)⁽³⁴⁾: traçador, intrínseco e interdifusão.

I.3.A) Coefficiente de Difusão do Traçador - D

A técnica de traçadores é, geralmente, empregada para determinação do coeficiente de difusão. Neste caso, é utilizado um traçador de radioisótopo (em concentração bastante diluída) na superfície de um cristal homogêneo, que é submetido a diferentes recozimentos. Após subseqüentes tratamentos térmicos, determina-se a atividade do elemento difusor em função da distância ao plano da superfície. Não há forças motoras e, somente, um fator permite o fluxo de átomos traçadores, que é o gradiente da concentração do próprio traçador.

O coeficiente de auto-difusão é um caso especial, em que os átomos traçadores são do mesmo elemento da matriz no sólido.

I.3.B) Coefficiente de Difusão Intrínseca - Dⁱ

Num par de difusão composto por dois metais A e B, os átomos dos componentes se movem com diferentes veloci

dades, e o fluxo dos átomos na seção transversal definida pelos marcadores não é o mesmo para os dois tipos de átomos (Efeito Kirkendall) ⁽³⁵⁾. Neste caso, são definidos os coeficientes de difusão intrínsecos D_A^i e D_B^i para os dois metais, correspondentes aos movimentos desses átomos, que dependem da composição. Esses coeficientes são parâmetros importantes porque permitem a determinação das velocidades atômicas individuais durante o processo de difusão.

I.3.C) Coefficiente de Difusão Química ou de Interdifusão - \tilde{D}

A difusão química é importante na determinação do tempo de homogeneização, motivo pelo qual é relevante para a caracterização do material, para a cinética de sinterização de corpos cerâmicos e metálicos, para os processos de transporte durante a oxidação ou redução e, para alguns outros processos, que envolvem transporte por difusão sob um gradiente de potencial químico. O termo do coeficiente de difusão química (\tilde{D}) é empregado para descrever o processo de homogeneização, quando um cristal binário muda de uma composição não estequiométrica para outra, como por exemplo, no processo de difusão química do oxigênio no UO_2 , que será discutido posteriormente.

No processo de interdifusão, dois sólidos de composição diferente são colocados em contacto, para que ocorra a homogeneização por uma difusão mútua das espécies atra

vés de uma fronteira comum. Embora tipos diferentes de átomos possam estar se difundindo, somente um coeficiente de interdifusão (\tilde{D}) é medido.

Para os óxidos UO_2 e PuO_2 puros ou em solução sólida de $(U,Pu)O_2$ e, por consequência, em materiais quimicamente homogêneos e na ausência de um gradiente químico, o transporte do metal é descrito por dois coeficientes de auto-difusão: um, D_U , para o urânio e outro, D_{Pu} , para o plutônio.

Considerando-se o movimento combinado de U e Pu sob um gradiente de potencial químico, a solução geral de \tilde{D} (para relacionar D_U e D_{Pu}), desenvolvida por Cooper e Heasley⁽³⁶⁾, para sistemas iônicos binários com cátions e um ânion comum, é:

$$\tilde{D} = \left[\frac{Z_2 N_{23} D_1 (Z_3 D_3 - Z_2 D_2) + Z_1 N_{13} D_2 (Z_3 D_3 - Z_1 D_1)}{Z_1 Z_3 N_{13} D_3 - Z_1^2 N_{13} D_1 + Z_2 Z_3 N_{23} D_3 - Z_2^2 N_{23} D_2} \right] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{13}}{d \ln N_{13}} \right) \quad (I.4)$$

onde Z_i = valência do íon i ($i = 1, 2$ ou 3),
 D_i = coeficiente de auto-difusão do íon i ($i=1,2$ ou 3),
 N_{13} = fração molar } os índices 1 e 2 indicam os cátions e o 3 o ânion
 N_{23} = fração molar }
 γ_{13} = coeficiente de atividade do componente 13 na solução.

O coeficiente de atividade é definido, no caso geral, por:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

onde a_i = atividade do constituinte i , relacionada com o potencial químico do átomo pela equação⁽²⁵⁾:

$$\mu_i = \mu_{i0} + R T \ln a_i \quad (I.5)$$

μ_{i0} sendo o potencial químico no estado de referência (substância pura).

Para uma solução ideal, $\gamma_i = 1$, pois, $a_i = N_i$.

Para os óxidos em consideração UO_2 e PuO_2 , $D_1 \approx D_2 \ll D_3$ ^(6,7). Sendo $Z_1=Z_2=4$ e $Z_3 = -2$ obtêm-se a equação de Darken⁽³⁷⁾, estritamente válida para ligas binárias:

$$\tilde{D} = (N_{UO_2} D_{Pu} + N_{PuO_2} D_U) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{UO_2}}{d \ln N_{UO_2}} \right) \quad (I.6)$$

Assim, para $N_{UO_2} \approx 0$, isto é, quase PuO_2 puro, $\tilde{D} \approx D_U$ e

para $N_{PuO_2} \approx 0$, isto é, quase UO_2 puro, $\tilde{D} \approx D_{Pu}$.

O coeficiente de interdifusão está relacionado com os coeficientes intrínsecos por meio da seguinte equação de Darken:

$$\tilde{D} = N_{UO_2} D_{Pu}^i + N_{PuO_2} D_U^i \quad (I.7)$$

I.4. CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL

I.4.A) Estrutura

Os óxidos actinídicos UO_2 e PuO_2 têm a estrutura da fluorita, que é também a estrutura do óxido misto $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, onde os íons de urânio são substituídos pelos de plutônio. Na estrutura fluorita UO_2 , cada metal U é cercado por 8 átomos primeiros vizinhos equivalentes de O, que, por sua vez, é cercado por um tetraedro de quatro átomos equivalentes U (Fig. I.4). Uma característica típica da estrutura fluorita

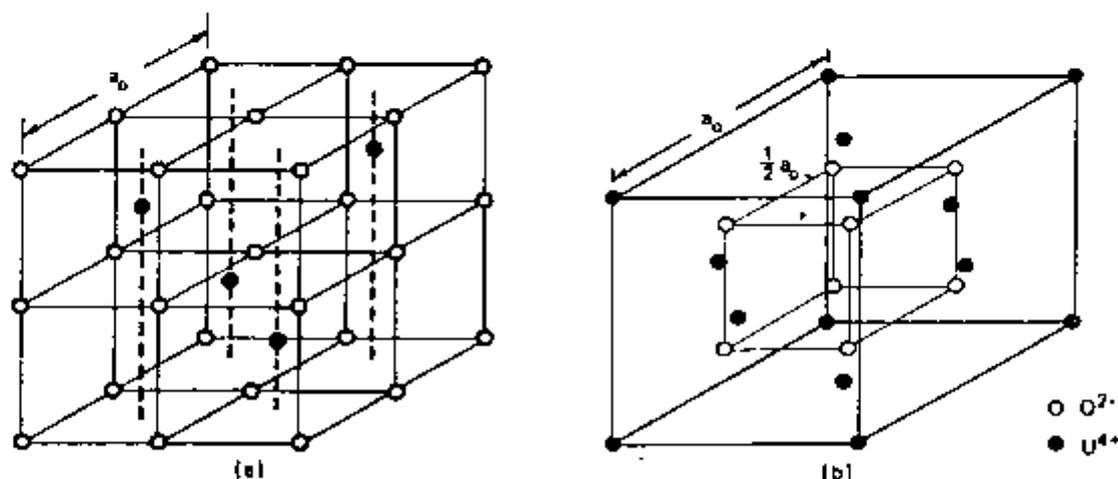


Fig. I.4. Estrutura fluorita: UO_2

- a) Estrutura cúbica simples da sub-rede aniônica
- b) Estrutura fcc da sub-rede catiônica

são os grandes vazios $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, nos quais podem ser acomodados os íons intersticiais.

No óxido misto de urânio e plutônio $(U, Pu)O_2$, um aumento da concentração do óxido de plutônio implicará num decréscimo do parâmetro da rede⁽³⁸⁾ (Fig. I.5). Para uma concentração constante de óxido de plutônio, variando-se a relação estequiométrica, isto é, aumentando-se o valor x no $(U, Pu)O_{2+x}$, haverá um acréscimo no parâmetro da rede.

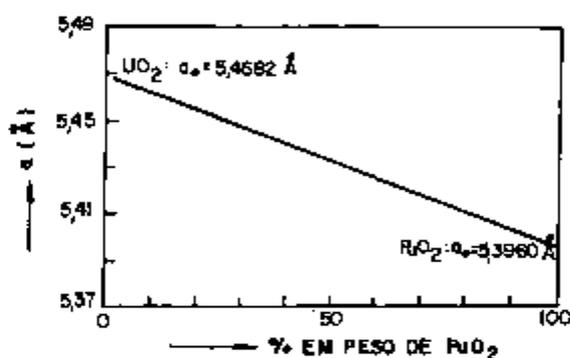


Fig. I.5. Dependência do parâmetro da rede com a concentração de PuO₂ no óxido misto $(U, Pu)O_2$ ⁽³⁸⁾

I.4.B) Ligação

Catlow e Lidíard⁽³⁹⁾ fizeram cálculos teóricos extensivos, baseados nas propriedades termodinâmicas e defeitos puntiformes do UO₂ e no método de simulação computacional de Norgett⁽⁴⁰⁾ para cristais fortemente iônicos. Estes cálculos foram bem sucedidos e a energia de ligação calculada no modelo iônico estava em concordância com as experiên-

cias, indicando que a ligação é principalmente iônica e com uma pequena contribuição covalente. Blank^(41,42,43) afirmou que há uma contribuição significativa da ligação covalente, e que, apesar da alta ionicidade da ligação metal-oxigênio, o raio do cristal covalente precisa ser utilizado para descrever a estrutura. Como consequência da pronunciada contribuição da ligação covalente, foi proposto o modelo compacto para o MO_{2-x} ⁽⁴⁴⁾, sendo $M = U+Pu$, com a formação de aglomerados de até quatro vacâncias de oxigênio.

Neste contexto, pode-se afirmar que, nos dióxidos actinídeos, apesar da ligação ser em grande parte iônica, é muito importante em alguns aspectos a contribuição covalente.

1.4.C) Defeitos Puntiformes

Os defeitos básicos numa rede de cristal iônico que são importantes para o processo de difusão são as vacâncias e os intersticiais. Todos os cristais acima da temperatura de zero absoluto contêm defeitos, e é a presença destes defeitos que dá origem ao processo de difusão. Nos cristais iônicos, a condição de neutralidade da carga total conduz à criação de pares de defeitos puntiformes, pois, a produção de defeitos carregados positivamente é balanceada pela produção de um número equivalente de defeitos carregados negativamente.

Para descrever a concentração destes defeitos será utilizada a notação de Kröger e Vink^(45,46) em que, o tipo de imperfeição é indicado por uma letra maiúscula e, a posição que ocupa por um índice inferior. As concentrações de vacâncias ou intersticiais no óxido são assim descritas:

$[V_O]$ = concentração de equilíbrio das vacâncias aniônicas (oxigênio),

$[V_M]$ = concentração de equilíbrio das vacâncias catiônicas (metal),

$[O_i]$ = concentração de equilíbrio dos intersticiais aniônicos (oxigênio),

$[M_i]$ = concentração de equilíbrio dos intersticiais catiônicos (metal).

Há dois tipos principais de defeitos, que podem ocorrer num cristal iônico: Frenkel e Schottky.

Defeito Frenkel - neste caso o íon da rede é deslocado da sua posição normal para a posição intersticial. Dependendo do cristal e das condições energéticas mais favoráveis podem ocorrer defeitos devido ao cátion (Frenkel) ou ao ânion (anti-Frenkel). As concentrações destes defeitos estão relacionadas com suas energias livres de formação pelas seguintes relações:

$$[V_M] [M_i] = \exp \left(- \frac{\Delta G_{FM}}{kT} \right) \quad \text{Defeito Frenkel (I.8),}$$

$$[V_O] [O_i] = \exp \left(- \frac{\Delta G_{FO}}{kT} \right) \quad \text{Defeito Anti-Frenkel (I.9).}$$

ΔG_{FM} = energia livre de formação para o defeito Frenkel,

ΔG_{FO} = energia livre de formação para o defeito anti-Frenkel,

k = constante de Boltzmann,

T = temperatura absoluta em K.

Defeito Schottky - neste caso o íon é deslocado de sua posição normal na rede para a superfície do cristal. Para preservar a neutralidade da carga são formados números equivalentes de vacâncias aniônicas e catiônicas. No caso de UO_2 , PuO_2 ou $(U,Pu)O_2$, a produção de uma vacância catiônica na rede é acompanhada pela produção de duas vacâncias aniônicas e, esta configuração é chamada trio-Schottky. As concentrações destes defeitos estão relacionadas com a energia livre de formação pela seguinte relação:

$$[V_M] [V_O]^2 = \exp \left(- \frac{\Delta G_S}{k T} \right) \quad (I.10)$$

ΔG_S = energia livre de formação do trio Schottky.

Os defeitos predominantes nos óxidos de estrutura fluorita são as vacâncias e os intersticiais aniônicos. Os defeitos catiônicos ocorrem em menor proporção e têm menor mobilidade, mas, há um grande interesse tecnológico no seu estudo para o controle da cinética da maior parte dos processos de transporte de matéria a alta temperatura.

O modelo termodinâmico de defeitos para materiais com estrutura fluorita^(18,47,48) é baseado na suposição de que, os defeitos são distribuídos aleatoriamente e que a ligação é iônica. Prediz uma inter-relação entre os vários

defeitos: Frenkel, anti-Frenkel e trio Schottky, de maneira que as equações I.8, I.9, e I.10 são combinadas para a obtenção das concentrações de defeitos individuais e das energias de ativação no processo de difusão, nos óxidos de urânio e nos óxidos mistos de urânio e plutônio, tanto para os estequiométricos como para os hiperestequiométricos e hipostequiométricos. Admitindo que a desordem predominante é a do tipo anti-Frenkel, desde que,

$$\Delta G_{FM} > \Delta G_{FO}$$

$$\Delta G_S > \Delta G_{FO}$$

as concentrações de defeitos previstas são:

1) no MO_2 (Óxido Estequiométrico),

$$[O_i] = 2 [V_O] = \sqrt{2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_{FO})}{2 kT} \right\} ,$$

$$[V_M] = 2 \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_S - \Delta G_{FO})}{kT} \right\} ,$$

$$[M_i] = \frac{1}{2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_{FM} + \Delta G_{FO} - \Delta G_S)}{kT} \right\} ,$$

2) no MO_{2+x} (Óxido Hiperestequiométrico),

$$[O_i] \sim x, \text{ assumindo } x \gg [O_i] \text{ térmico,}$$

$$[V_O] = \frac{1}{x} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{FO}}{kT} \right\} ,$$

$$\begin{aligned} [V_M] &= x^2 \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_S - 2\Delta G_{FO})}{kT} \right\} , \\ [M_i] &= \frac{1}{x^2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_{FM} + 2\Delta G_{FO} - \Delta G_S)}{kT} \right\} , \end{aligned}$$

3) No MO_{2-y} (Óxido Hipoestequiométrico),

$$[V_O] = \frac{y}{2} \text{ assumindo } \frac{y}{2} \gg [V_O]_{\text{térmico}} ,$$

$$[O_i] = \frac{2}{y} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{FO}}{kT} \right\} ,$$

$$[V_M] = \frac{4}{y^2} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_S}{kT} \right\} ,$$

$$[M_i] = \frac{y^2}{4} \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_{FM} - \Delta G_S)}{kT} \right\} .$$

As concentrações de defeitos previstas por este modelo à temperatura de 1600°C , podem ser determinadas substituindo-se os seguintes valores⁽¹⁸⁾ $\Delta G_{FO} = 3,0 \text{ eV}$, $\Delta G_S = 6,4 \text{ eV}$ e $\Delta G_{FM} = 9,5 \text{ eV}$ nas equações acima. Estes valores, para as energias de formação, são provenientes de cálculos teóricos e medidas experimentais realizadas no processo de auto-difusão no UO_2 e UO_{2+x} ⁽⁴⁹⁾. Pode-se constatar, por meio da Fig. 1.6, as mudanças acentuadas, que podem ocorrer na concentração de defeitos em função da estequiometria, tanto para defeitos catiônicos como aniônicos.

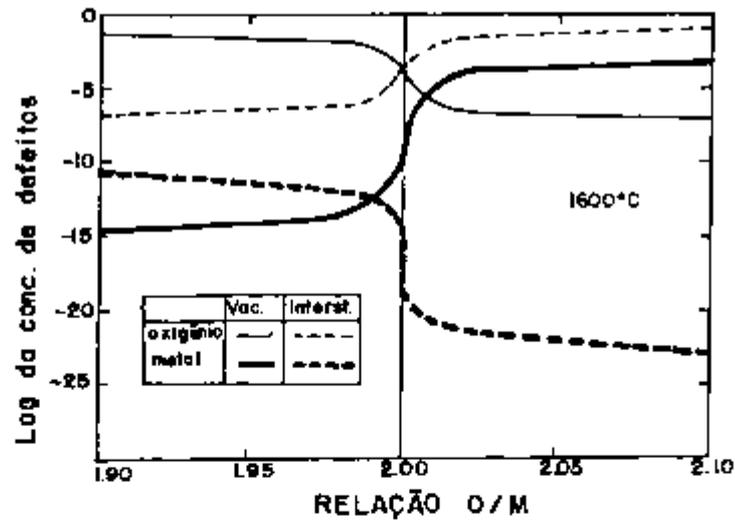


Fig. I.6. Concentração de defeitos prevista no UO_2 , em 1600°C , em função da relação estequiométrica O/M (ref. 6)

I.4.D) Diagrama de Fase

Na Fig. I.7 está representada uma parte do diagrama de equilíbrio do sistema urânio-oxigênio⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. O composto mais estável é o UO_2 , que aparece no diagrama para relação O/U = 2,0. Adicionando-se oxigênio, cujos átomos ficarão nas posições intersticiais da rede de estrutura fluorita, haverá formação do U_4O_9 (O/U = 2,25), que é estável até 1123°C . Adicionando-se mais oxigênio podem-se formar U_5O_{13} , U_3O_8 e UO_3 .

As áreas hachuradas e assinaladas com cruces na

Fig. I.7 indicam regiões monofásicas de óxidos não estequiométricos UO_{2+x} e U_4O_9-y . Os óxidos hipostequiométricos UO_{2-x} ocorrem, somente, em temperaturas elevadas. Para baixas temperaturas, o material com $O/U < 2,0$ é uma mistura de urânio metálico e óxido de urânio (UO_2).

Na Fig. I.8 está representado o diagrama de fase do sistema plutônio-oxigênio (50,53-57). Neste caso podem-se formar quatro compostos: Pu_2O_3 , $PuO_{1,52}$, $PuO_{1,61}$ e PuO_2 . Abaixo de $2000^\circ C$ não se constatou a presença do óxido de plutônio hiperestequiométrico e, há um grande domínio monofásico hipostequiométrico do PuO_{2-x} .

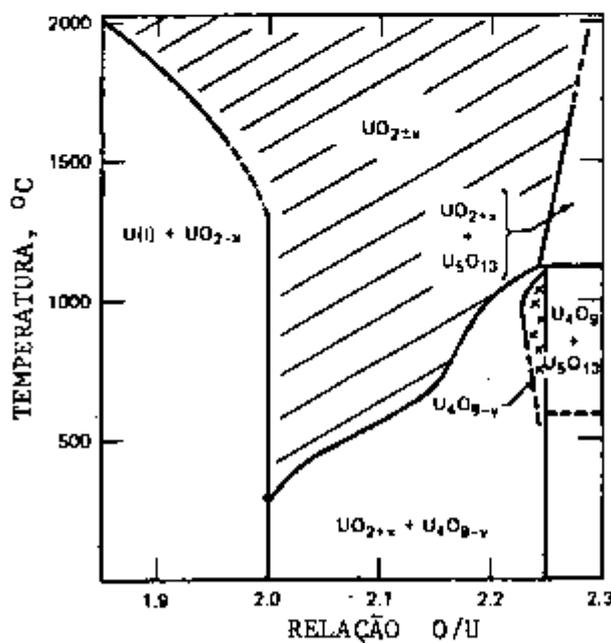


Fig. I.7 Diagrama de equilíbrio do sistema urânio-oxigênio (50)

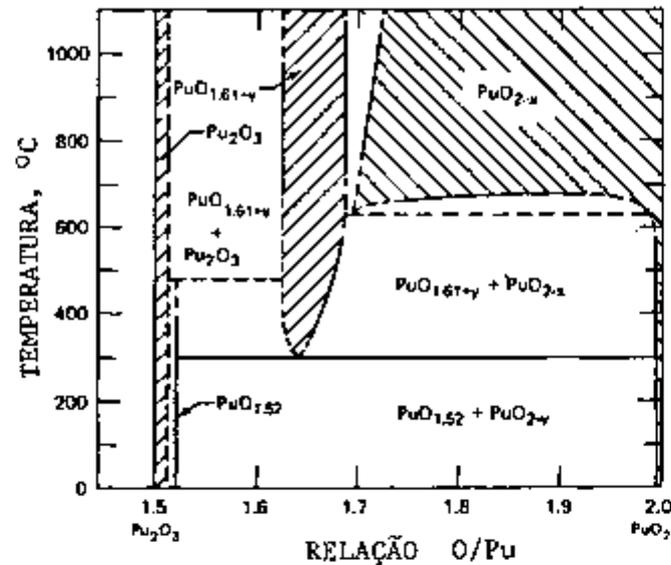


Fig. I.8 Diagrama de fase do sistema plutônio-oxigênio⁽⁵⁰⁾

Nos óxidos estequiométricos $UO_{2,00}$ e $PuO_{2,00}$, os íons de metal têm carga 4+. Quando íons de oxigênio são adicionados ou removidos, há mudança de valência dos cátions para que seja mantida a neutralidade de carga. Os estados de valência⁽⁵⁰⁾ mais estáveis para o urânio são U^{4+} , U^{5+} e U^{6+} , enquanto que para o plutônio, os estados Pu^{3+} e Pu^{4+} ocorrem mais freqüentemente. Para o óxido de urânio hiperequiométrico UO_{2+x} , há uma mistura de U^{4+} e U^{5+} (ou possivelmente U^{4+} e U^{6+}), pois, a adição do íon O^{2-} requer que dois íons de U^{4+} sejam convertidos em íons U^{5+} e, a fração total de urânio no estado de valência 5+ no UO_{2+x} é igual a $2x$. Nos óxidos de plutônio hipostequiométrico PuO_{2-x} , para que seja mantida a neutralidade de carga, a fração do plutônio no estado de valência 3+ é igual a $2x$.

No caso do óxido misto hiperestequiométrico

$(U,Pu)O_{2+x}$, o excesso de carga introduzida para a adição dos íons de oxigênio é compensado pela oxidação do urânio para os estados de valência 5+ e 6+, enquanto que o plutônio permanece no estado 4+. Analogamente, para o óxido misto hipoestequiométrico $(U,Pu)O_{2-x}$, o urânio permanece no estado de valência 4+ e há uma mistura do Pu^{3+} e Pu^{4+} .

A fórmula química do óxido misto não estequiométrico é $(U_{1-q}Pu_q)O_{2+x}$ onde:

$$q = \frac{\text{átomos de Pu}}{\text{conteúdo total de átomos do metal}} = \frac{Pu}{U+Pu}$$

$$x = \frac{\text{átomos de oxigênio em excesso ou em deficiência}}{\text{conteúdo total de átomos do metal}}$$

As valências médias dos íons de plutônio e urânio podem ser determinadas para cada composição como segue:

Hipoestequiométrico $(U_{1-q}Pu_q)O_{2-x}$,

$$\begin{aligned} v_U &= 4, \\ v_{Pu} &= 4 - \frac{2x}{q}, \end{aligned} \quad (I.11)$$

Hiperestequiométrico $(U_{1-q}Pu_q)O_{2+x}$,

$$\begin{aligned} v_U &= 4 + \frac{2x}{(1-q)}, \\ v_{Pu} &= 4, \end{aligned} \quad (I.12)$$

onde x é sempre positivo nas equações I.11 e I.12.

Na Fig. I.9 está representada uma parte do diagrama de fase do sistema ternário urânio-plutônio-oxigênio^(50,56-59) à temperatura de 800°C. Há uma grande região monofásica pa-

ra todas as proporções de urânio/plutônio. Como este óxido misto é formado por uma solução sólida de UO_2 e PuO_2 podem ocorrer grandes desvios de estequiometria, tanto na região hipostequiométrica como na hiperestequiométrica.

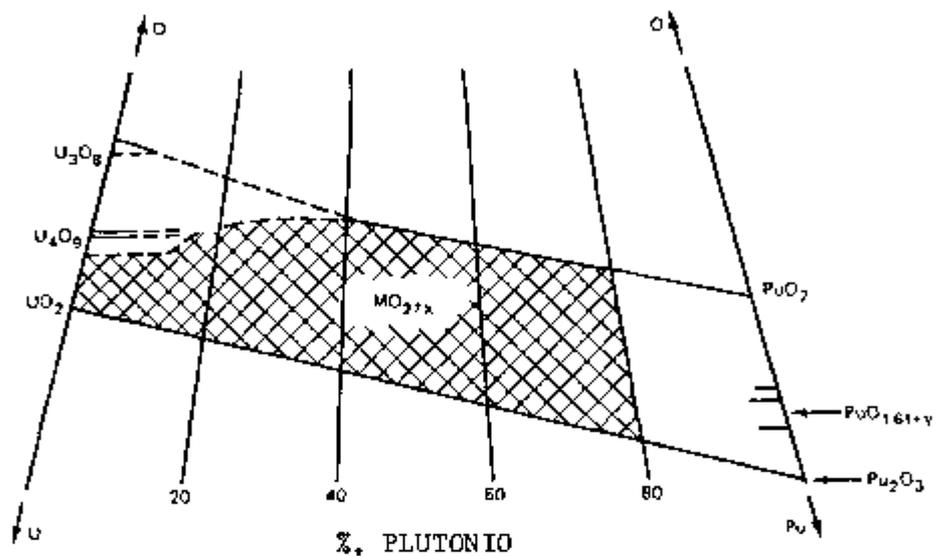


Fig. I.9 Diagrama de fase ternário do sistema U-Pu-O à temperatura de $800^{\circ}C$ (50)

I.4.E) Propriedades Termodinâmicas

Nos óxidos de urânio UO_2 , de plutônio PuO_2 e misto de urânio-plutônio $(U,Pu)O_2$, para se fixar uma relação estequiométrica é necessário conhecer a pressão parcial do oxigênio $p(O_2)$, que deve ser mantida durante o tratamento térmico. Vários trabalhos, tanto experimentais como teóricos, têm sido realizados com estes óxidos UO_{2+x} (51,60-78), PuO_{2-x} (54,56,63,72,79,80) e $(U,Pu)O_{2+x}$ (63,71,80-98),

para se determinarem os potenciais de oxigênio, $\Delta\bar{G}(O_2) = RT \ln p(O_2)$.

Os potenciais de oxigênio têm sido, geralmente, determinados aquecendo-se as amostras em uma atmosfera conhecida, utilizando-se ou uma célula galvânica para baixas temperaturas (tipicamente de 700 a 1100°C), ou medidas de equilíbrio termogravimétrico em temperaturas intermediárias (tipicamente de 900 a 1400°C), ou o método de transpiração (freqüentemente utilizado para temperaturas superiores a 1900°C). Após o recozimento, a relação estequiométrica da amostra é controlada ou por análise química, ou por medidas do parâmetro da rede.

Na Fig. I.10 tem-se os valores da energia livre parcial de oxigênio, $\Delta\bar{G}(O_2)$, para UO_{2+x} e $(U,Pu)O_{2+x}$, em função da temperatura. As relações O/U e O/M ($M=U+Pu$), tal como deduzidas da literatura^(62,71,90,91), e as razões das misturas de gases $CO:CO_2$ utilizadas em diferentes proporções para os diversos tratamentos térmicos, estão também assinaladas na Fig. I.10.

Markin e McIver⁽⁸¹⁾ demonstraram que a pressão parcial de oxigênio é dependente da valência do urânio (para o $(U,Pu)O_{2+x}$) ou plutônio (para $(U,Pu)O_{2-x}$) e, independente da concentração do plutônio no intervalo de 0 a 30% de PuO_2 . Entretanto, Chilton e Kirkham⁽⁸⁹⁾ constataram que os potenciais de oxigênio para uma dada valência de urânio no $(U,Pu)O_{2+x}$ dependiam da concentração de urânio e plutônio e, se tornavam menos negativas com o aumento da concentração de PuO_2 . Nos diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais com óxidos mistos, não foram empregadas

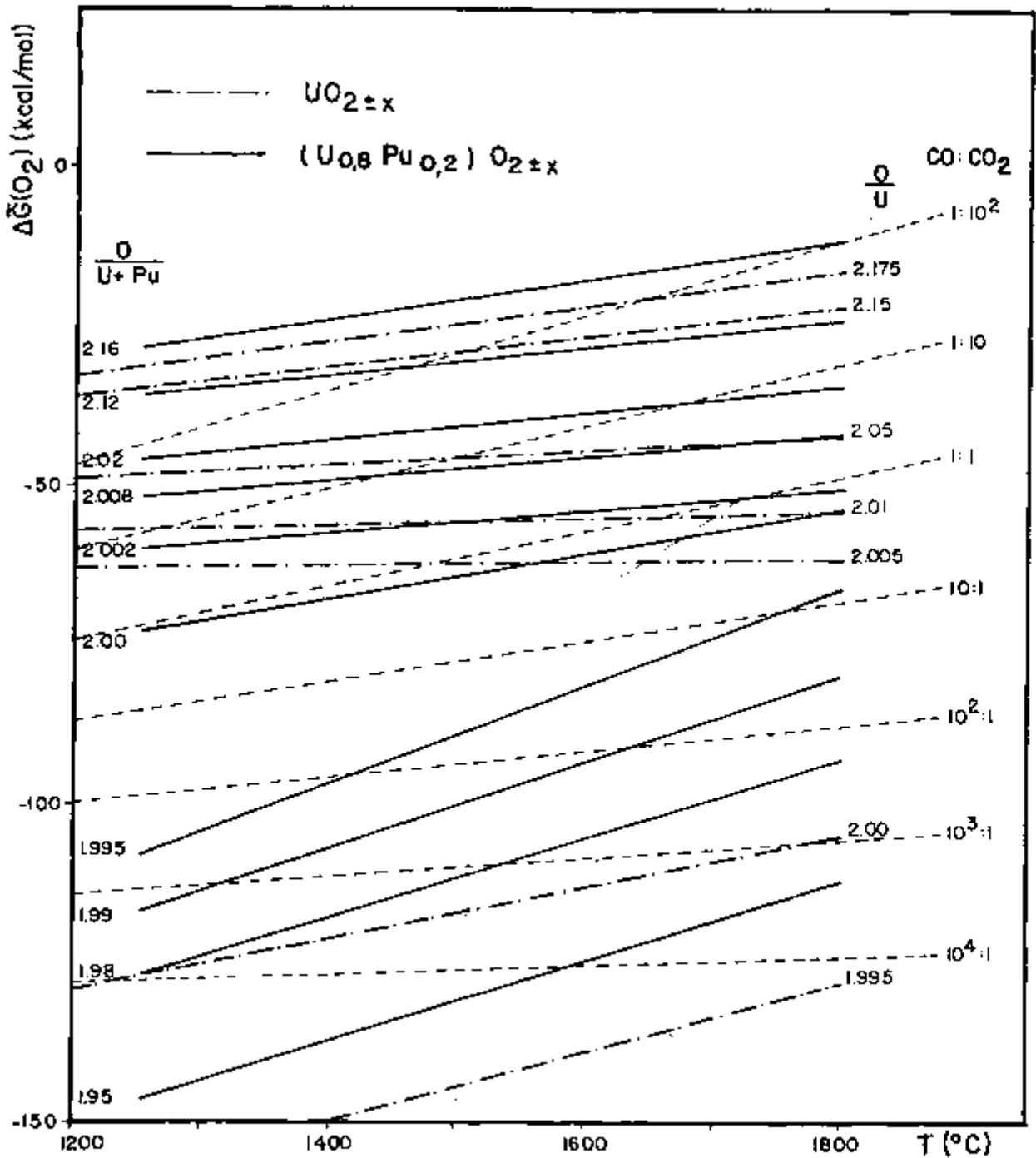


Fig. I.10 Diagrama de Ellingham para o $UO_{2\pm x}$ e $(U,Pu)O_{2\pm x}$ mostrando a dependência entre o potencial de oxigênio, a temperatura e a relação estequiométrica. (Ref. 62,71,90,91).

concentrações de 18% de PuO_2 , iguais às utilizadas neste trabalho.

Na literatura têm-se, geralmente, valores para o potencial de oxigênio e a relação estequiométrica para baixa temperatura (tipicamente entre 700°C a 1000°C) e para alta temperatura (usualmente superior a 2000°C), entretanto, no intervalo de temperatura de interesse para este trabalho (1500°C a 1600°C) tem sido menos frequentes. Extrapolações no intervalo de 300°C a 500°C , freqüentemente, ocasionam erros na relação estequiométrica^(5,99). Há uma considerável discordância na determinação da relação estequiométrica no $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2-x}$, com uma variação de 0,03, para os valores mais negativos do potencial de oxigênio e foi, também, constatada uma discordância menos acentuada⁽⁵⁾ para o $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2+x}$.

A determinação experimental da relação O/M não é trivial, pois, durante o resfriamento as amostras podem facilmente oxidar-se, devido à rápida difusão do íon de oxigênio. Este erro poderá ser evitado, utilizando-se uma balança térmica, que permite a medida do peso da amostra durante o recozimento. A relação O/M também varia em temperatura ambiente, ocorrendo a oxidação do $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ e esta mudança dependerá da atmosfera, da geometria e da porosidade da amostra⁽¹⁰⁰⁾; assim sendo, estes óxidos não podem ficar armazenados por muito tempo antes da determinação da relação O/M. A análise química pode, também, acarretar erros na determinação da relação estequiométrica. A duração do recozimento é importante, pois, uma amostra com densidade baixa re

quer um tempo menor de recozimento para atingir uma estequiometria pré-determinada do que uma amostra de densidade alta.

Atlas e Schlehmann⁽⁷⁹⁾ mediram as variações do teor de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio $p(O_2)$ para o PuO_{2-x} , no intervalo de temperatura entre 1045 e 1545°C. Na Fig. I.11, tem-se o gráfico da energia livre molar parcial relativa de oxigênio em função do logaritmo da variação de estequiometria ($\log x$) para diversas temperaturas. Para a temperatura de 1545°C (de maior interesse para este trabalho), Atlas e Schlehmann⁽⁷⁹⁾ obtiveram para os pontos experimentais a seguinte equação:

$$\log x = A + B \log p(O_2)$$

onde $A = -4,20 \pm 0,23$,

$B = -0,277 \pm 0,021$,

$p(O_2)$ encontra-se no intervalo de 3×10^{-13} atm. \leq
 $\leq p(O_2) \leq 2 \times 10^{-10}$ atm.

Markin e Rand⁽⁵⁴⁾ (Cf. Fig. I.12) determinaram os valores das constantes termodinâmicas para o óxido de plutônio no intervalo de temperatura entre 700 e 1140°C e, com uma variação da relação estequiométrica de $1,53 \leq O/Pu \leq 2,0$.

Infelizmente para o PuO_2 não há resultados na literatura a 1600°C e, portanto, os valores de O/Pu foram extrapolados utilizando-se os trabalhos citados acima^(54,79).

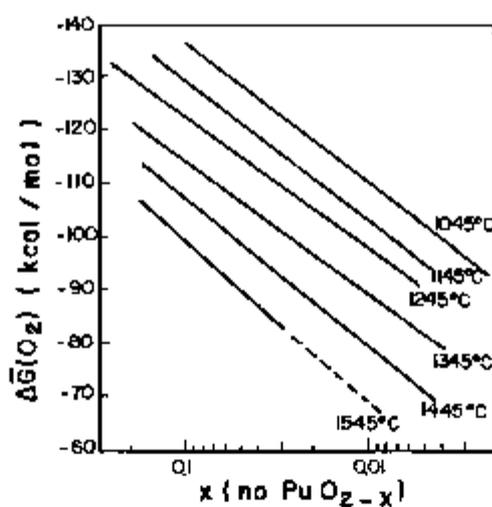


Fig. I.11 Dependência da composição com a energia livre molar parcial relativa do oxigênio no PuO_{2-x} (79)

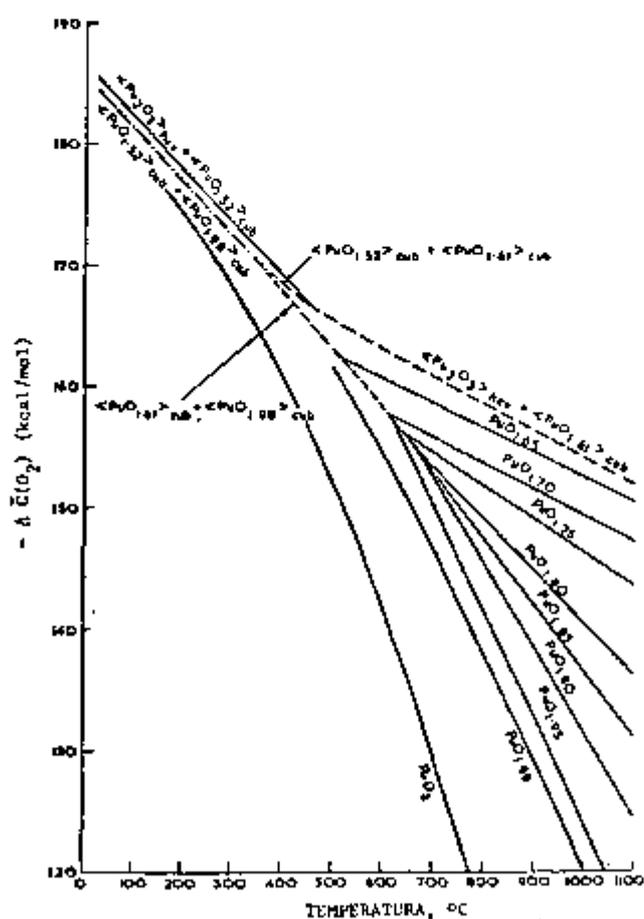


Fig. I.12 Diagrama da energia livre molar parcial no PuO_{2-x} em função da temperatura (54)

I.5. PROCESSOS DE DIFUSÃO NOS ÓXIDOS: UO_2 , PuO_2 e $(U,Pu)O_2$

O conhecimento dos vários fenômenos de transporte é fundamental para a utilização dos combustíveis nucleares. Para analisar os fenômenos de transporte é essencial o conhecimento das teorias sobre a cinética de difusão. O objetivo deste tópico é agrupar os resultados obtidos, por vários autores, no estudo da auto-difusão e interdifusão, ou difusão química, nos óxidos de interesse para este trabalho e, também, em fluoretos de terras alcalinas. A dependência dos coeficientes de difusão com a variação da estequiometria e, os diversos modelos propostos para estes materiais foram discutidos em quatro publicações recentes.^(5,6,101,102)

I.5.A) Difusão do Ânion

O entendimento dos fenômenos controlados pela difusão do íon de oxigênio, assim como, a redistribuição do oxigênio e reações de oxidação é uma das etapas para a avaliação de óxidos nucleares como combustíveis. Algumas publicações relacionadas ao estudo da auto-difusão do íon oxigênio nos óxidos de interesse para este trabalho estão nas referências bibliográficas de (103) a (112) para UO_2 e UO_{2+x} , (113) para PuO_2 e (114) para PuO_{2-x} .

Os defeitos predominantes nos dióxidos actinídeos de estrutura fluorita são vacâncias e intersticiais de oxigênio (ou aglomerados entre eles), nos óxidos hipostequiométricos e hiperestequiométricos, respectivamente, e a auto-difusão do íon de oxigênio, nestes materiais, é maior do que nos óxidos estequiométricos.

Nos óxidos hiperestequiométricos, os íons de oxigênio em posições intersticiais controlam a difusão do oxigênio e, predomina o mecanismo de intersticialidade enquanto que, nos óxidos hipostequiométricos prevalece o mecanismo de vacância.

Para determinar os coeficientes de auto-difusão do oxigênio, o ^{18}O é o mais utilizado, pois não existe traçador radioativo de oxigênio. Após os tratamentos térmicos para que ocorra o processo de difusão, os átomos de ^{18}O são detetados, tanto por espectrometria de massa, como por reações nucleares, tais como, $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ou $^{18}\text{O}(p,\gamma)^{19}\text{F}$.

Na Fig. I.13. têm-se os resultados obtidos por vários autores, para os coeficientes de auto-difusão do oxigênio em função da temperatura para UO_2 , UO_{2+x} , PuO_2 e PuO_{2-x} . A relação estequiométrica é o parâmetro das retas, como citado pelos autores. Nestes valores há usualmente incertezas de aproximadamente $\pm 0,005$.

Na Fig. I.13 pode-se observar que para uma dada temperatura T , o coeficiente de auto-difusão do oxigênio D_0 nos óxidos de urânio, aumenta com o desvio da estequiometria (x). O D_0 para o óxido de urânio quase estequiométrico é algumas ordens de grandeza menor que para o hiperestequiométrico (UO_{2+x}) e esta diferença diminui com o aumento da temperatura.

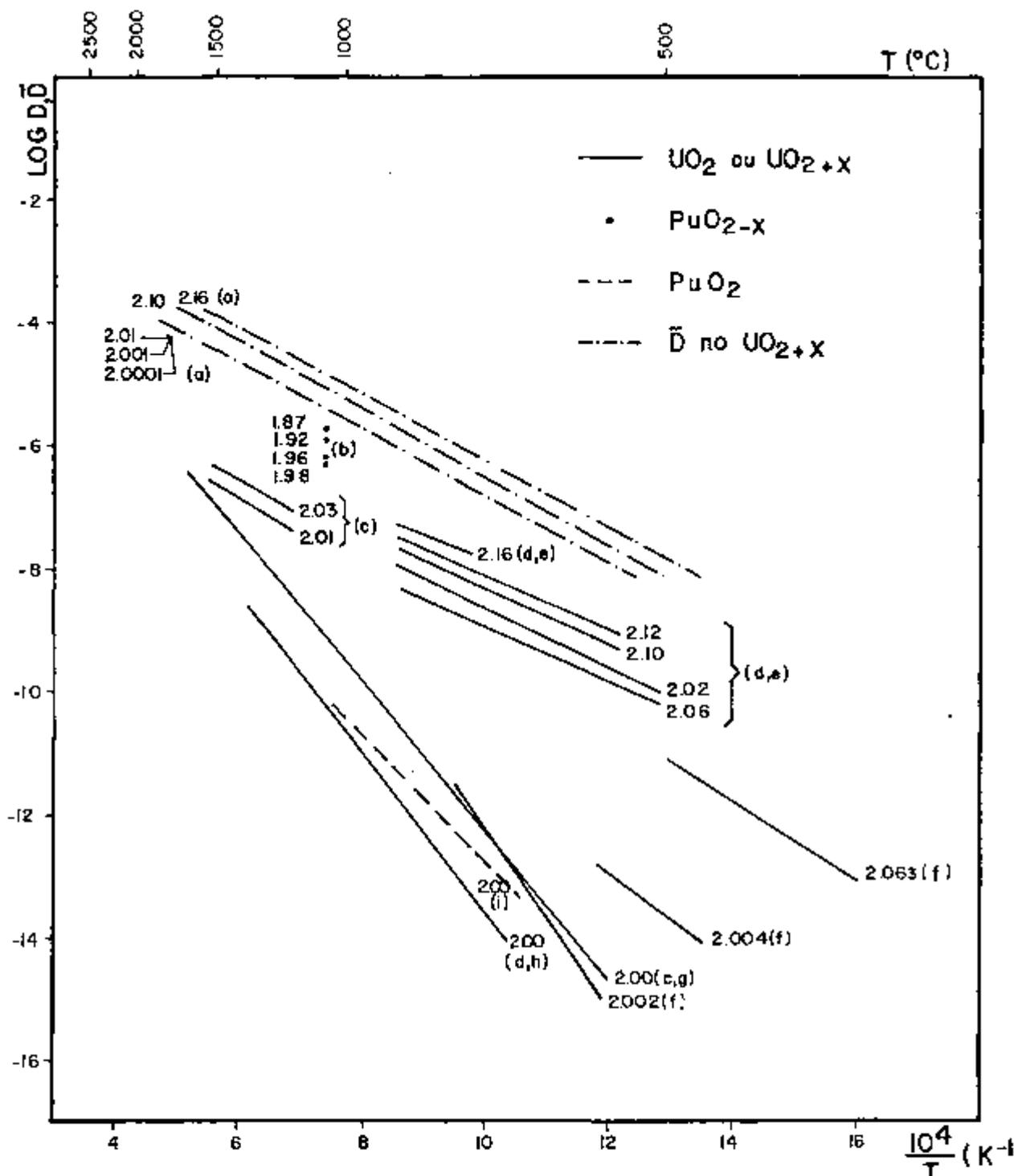


Fig. I.13 Coeficientes de auto-difusão do íon de oxigênio no UO_2 , UO_{2+x} , PuO_2 e PuO_{2-x} , e coeficientes de difusão química \bar{D} no UO_{2+x} , em função da temperatura. Os parâmetros das retas são as relações estequiométricas e as letras entre-parêntesis indicam as citações bibliográficas:

(a) - 101	(c) - 106	(e) - 112	(g) - 107
(b) - 114	(d) - 111	(f) - 103	(h) - 108
			(i) - 113

Pode-se dar uma explicação razoável para este comportamento⁽¹⁰¹⁾, considerando-se a superposição de intersticiais de oxigênio estruturais e térmicos. No UO_{2+x} os intersticiais criados pela adição dos íons de oxigênio (intersticiais estruturais) dominam sobre os intersticiais térmicos. Com o acréscimo da temperatura no UO_{2+x} e mantendo-se constante a relação estequiométrica, os íons de oxigênio em posições intersticiais, que estão presentes em um número fixo, adquirem maior mobilidade. A energia de ativação da difusão do oxigênio no UO_{2+x} é igual à energia de migração dos íons de oxigênio intersticiais.

Nos óxidos de urânio quase estequiométricos, em que os defeitos térmicos dominam sobre os defeitos estruturais, um acréscimo na temperatura causa um aumento na concentração dos defeitos térmicos. Neste caso, a energia de ativação para a auto-difusão do oxigênio é a soma das energias de formação e de migração dos defeitos de oxigênio.

Na região de temperaturas onde $D_{\text{O}}(\text{UO}_{2+x})$ converge para $D_{\text{O}}(\text{UO}_2)$, as concentrações de defeitos térmicos e de defeitos estruturais adquiriram a mesma ordem de grandeza. Para temperaturas bem mais elevadas, a concentração dos defeitos estruturais pode ser desprezada em comparação com a concentração dos defeitos térmicos.

Os resultados considerados mais representativos para o D_{O} no UO_2 ⁽⁵⁾, são os de Marin e Contamin⁽¹⁰⁸⁾, que indicam uma boa correlação com os resultados obtidos no processo de auto-difusão do ânion, em outros materiais de estrutura fluorita, tais como BaF_2 e CaF_2 ⁽¹¹⁵⁾. A equação

mais provável para o processo de auto-difusão do íon oxigênio no UO_2 é:

$$D_O^{UO_2} = 0,26 \exp \left(- \frac{59,3 \text{ [kcal/mol]}}{RT} \right) [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

Matthews⁽¹¹⁶⁾ deduziu uma relação empírica para o UO_{2+x} :

$$D_O^{UO_{2+x}} = 0,14 \exp \left(- \frac{31 \text{ [kcal/mol]}}{RT} \right) [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

O coeficiente de auto-difusão do oxigênio no UO_{2+x} ⁽¹⁰¹⁾ pode ser representado pela seguinte expressão analítica:

$$D(x,T) = D_O^V [V_O] \exp \left(- \frac{\Delta H_{V_O}^m}{RT} \right) + 2 D_O^i [O_i] \exp \left(- \frac{\Delta H_{O_i}^m}{RT} \right)$$

onde D_O^V = coeficiente de auto-difusão do oxigênio para o mecanismo de vacância,

D_O^i = coeficiente de auto-difusão do oxigênio para o mecanismo intersticial,

$[V_O]$ = concentração de vacâncias de oxigênio,

$[O_i]$ = concentração de intersticiais de oxigênio,

ΔH^m = entalpia de migração.

Breitung⁽¹⁰¹⁾ utilizando os valores de $D_O^V = 1,14 \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_O^i = 6,65 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\Delta H_{V_O}^m = 63 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta H_{O_i}^m = 23,8 \text{ kcal/mol}$, determinados experimentalmente, e ba-

seado no modelo de defeitos para o UO_{2+x} (47,48), calculou $D(x,T)$, conforme ilustrado na Fig. I.14. Na determinação das concentrações $[V_O]$ e $[O_i]$, utilizou o modelo termodinâmico de defeitos puntiformes para materiais com estrutura fluorita, discutido no tópico I.4.C. Para o óxido hipercstequiométrico MO_{2+x} ($M=U+Pu$, usualmente $U_{0,8}Pu_{0,2}$), tem-se $[O_i] = x$ e $[V_O]$ é, desprezível (mecanismo de difusão intersticial) e para o óxido hipoestequiométrico MO_{2-x} , $[V_O] = x/2$ e $[O_i]$ assume um valor muito pequeno (mecanismo de difusão de vacâncias). Para os óxidos estequiométricos

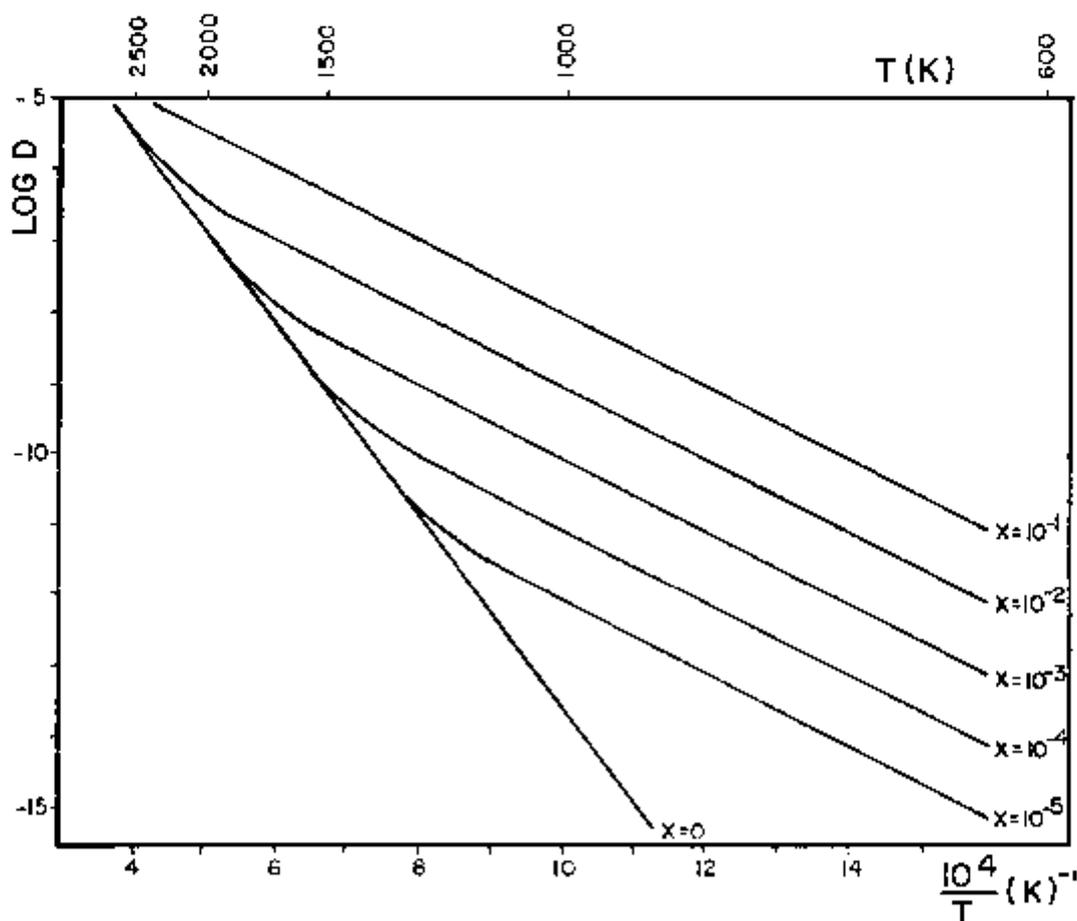


Fig. I.14 Coeficientes de auto-difusão do oxigênio no UO_{2+x} em função da temperatura (101). Os números indicados nas retas são os desvios de estequiometria.

cos, os defeitos são criados termicamente e, suas concentrações aumentam com a temperatura, proporcionalmente, a $\exp\left(-\frac{\Delta G_{FO}}{kT}\right)$. A energia livre para criação de defeitos anti-Frenkel é aproximadamente igual a 3 eV ou 70 kcal/mol⁽⁶⁾.

I.5.B) Difusão do Cátion

A difusão do urânio e de outros actinídeos nos óxidos UO_2 ^(5,6,18,49,107,108,117-130), UO_{2+x} ^(5-7,18,49,108,115,126,131-134), $(U,Pu)O_{2+x}$ ^(5-7,18,130,135-139) e UO_2 dopado com impurezas^(48,140), tem sido muito estudada nos últimos 20 anos.

Os coeficientes de difusão do cátion são difíceis de serem medidos, e devido a erros experimentais, resultados não representativos podem ser facilmente obtidos. Os desvios de estequiometria, a qualidade das amostras, os efeitos de superfície como, por exemplo, evaporação não congruente e danificações mecânicas provenientes do polimento, podem introduzir erros na determinação dos coeficientes de difusão.

Para a determinação dos coeficientes de auto-difusão, é evaporada uma camada fina do traçador radioativo na face polida da amostra. Após o recozimento para que ocorra a difusão, a amostra é seccionada retirando-se camadas finas e paralelas, e a concentração do traçador é determinada.

Se o mecanismo de difusão for em volume, o perfil de penetração será uma gaussiana. No caso de caminhos de circuitos pequenos estarem presentes (contorno de grão, discordâncias e superfícies internas), os perfis são freqüentemente distorcidos.

O método não destrutivo de degradação da energia α ⁽¹²⁰⁾, também, pode ser empregado para a determinação dos coeficientes de auto-difusão, utilizando-se traçadores de elementos actinídeos emissores de partícula α . Neste caso, os perfis de penetração são calculados dos espectros α , medidos após os tratamentos térmicos.

Utilizando-se o método de degradação da energia α , Lambert ⁽¹³⁰⁾ determinou o coeficiente de difusão do cation no UO_2 , que pode ser representada pela seguinte equação:

$$D^{UO_2} = 0,65 \exp \left(- \frac{129 \text{ [kcal/mol]}}{RT} \right) [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

(I.13)

Na Fig. I.15 têm-se alguns resultados obtidos para a difusão do urânio no UO_2 e no UO_{2+x} a 1500°C , na qual pode-se constatar a forte dependência do coeficiente de difusão com a relação estequiométrica.

Os coeficientes de auto-difusão do ^{238}Pu no óxido misto de urânio-plutônio ($U_{0,8}\text{Pu}_{0,2}O_{2+x}$) em função do potencial de oxigênio, para as temperaturas de 1500 e 1600°C , estão representados na Fig. I.16, onde pode-se constatar a forte dependência destes coeficientes com a estequiome-

tria⁽¹³⁰⁾. O modelo de defeitos puntiformes⁽⁵⁾ pode ser utilizado para explicar esses resultados. Nas amostras oxidadas, (cf. Fig. I.6), as concentrações de vacâncias devido ao cátion, aumentam com x em MO_{2+x} ($M=U+Pu$), proporcionando uma alta mobilidade do cátion. Com o decréscimo de x , a concentração da vacância catiônica decresce, até $O/M = 1,98$ (para $T = 1500^{\circ}C$), dominando a seguir metais intersticiais.

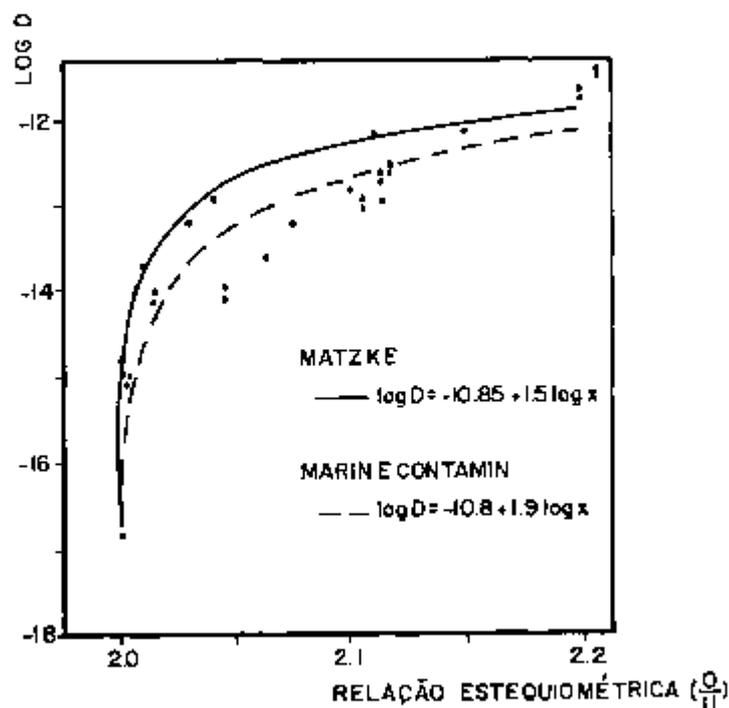


Fig. I.15 Dependência do coeficiente de auto-difusão do U em UO_2 e UO_{2+x} com a relação estequiométrica, para temperatura de $1500^{\circ}C$. Estes resultados experimentais foram compilados das publicações de Matzke^(18,49) e Marin e Contamin⁽¹⁰⁸⁾.

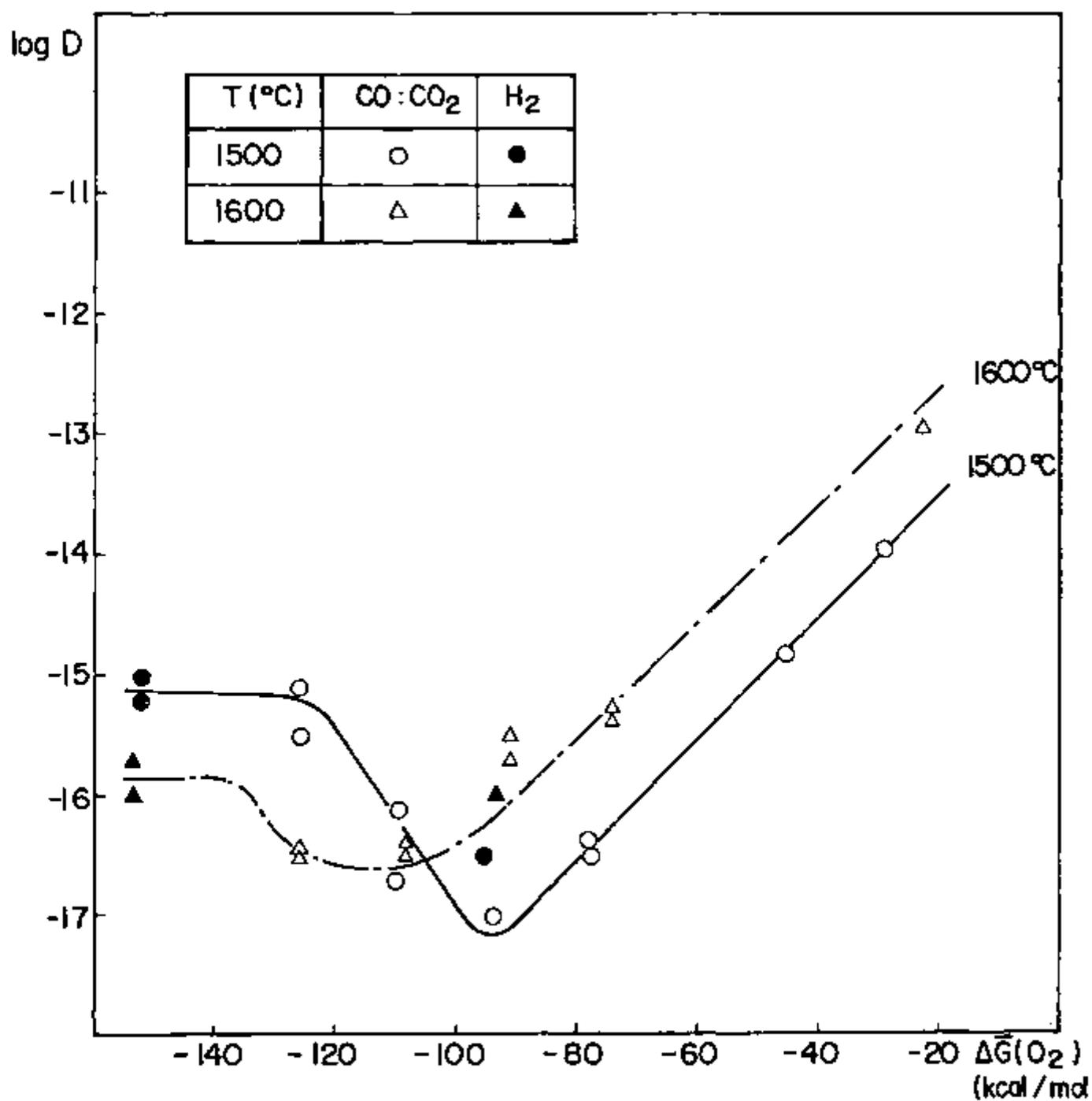


Fig. I.16 Coeficiente de auto-difusão do plutônio D_{Pu} no $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$ em função do potencial de oxigênio a 1500 e 1600°C. (Ref. 130)

A localização do mínimo é, provavelmente, dependente da temperatura, e este mínimo, foi, também, observado em outros experimentos, tais como, crescimento de grão, fluência e evaporação⁽⁶⁾. Abaixo de O/M $\sim 1,95$ a 1500°C , há formação de aglomerados entre os dois íons de Pu^{3+} e vacância de oxigênio, sendo possível explicar os valores constantes obtidos para O/M $< 1,95$ a 1500°C .

I.5.C) Modelo para o Processo de Difusão

Matzke⁽⁴⁸⁾, no modelo para difusão em óxidos actínicos de estrutura fluorita, propôs que na região hiperestequiométrica a difusão do cátion ocorre por meio do mecanismo de vacância; nesta região, os íons de oxigênio em excesso são alojados nas posições intersticiais e, como consequência do equilíbrio Frenkel e Schottky (eq. I.8, I.9 e I.10), haverá um correspondente aumento do número de vacâncias de urânio. A concentração de defeitos em função da relação estequiométrica pode ser melhor visualizada, consultando-se a Fig. I.6. Quando a relação O/M é reduzida abaixo de 2,00, o número de vacâncias catiônicas decresce, como consequência da condição de equilíbrio Frenkel (eq. I.8), o número de cátions intersticiais aumenta.

Na região hipoestequiométrica, para um valor determinado da relação O/M (que pode ser dependente da temperatura), a concentração de cátions intersticiais fica pre-

dominante, e neste caso, prevalece o mecanismo de difusão intersticial para o cãtion, ao invés do mecanismo de vacância.

O aumento da concentração de cãtions intersticiais, ocasionará um aumento no coeficiente de difusão, que implicará num ponto de mínimo para o coeficiente de difusão na região hipoestequiométrica.

Na Fig. I.17 tem-se a curva de entalpia de ativação ΔH , tanto para difusão do cãtion, como do ânion, em função da relação estequiométrica⁽⁵⁾. O mecanismo predominante no processo de difusão está indicado ao longo das curvas. Um máximo é previsto em ΔH para a difusão do oxigênio no UO_2 estequiométrico e para a difusão do metal em $MO_{1,98}$.

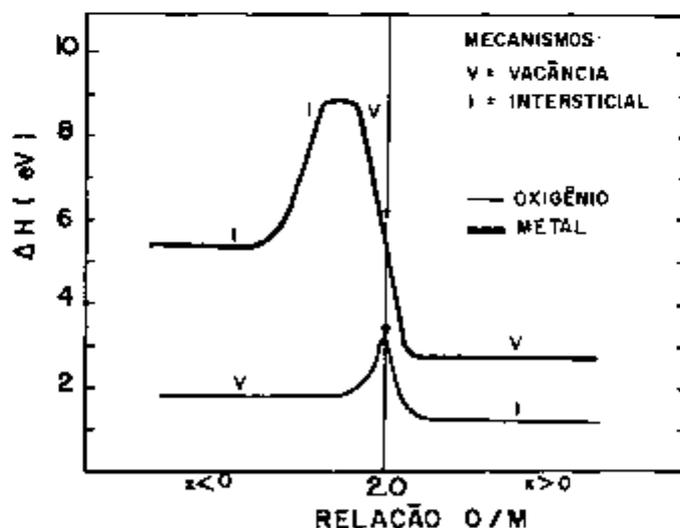


Fig. I.17 Entalpia de ativação (ΔH) para o processo de auto-difusão em UO_2 em função da relação estequiométrica⁽⁵⁾.

Matzke⁽¹⁸⁾ resume os seguintes principais pontos, que influenciam o processo de difusão para substâncias de estrutura fluorita:

1. os defeitos predominantes são do tipo anti-Frenkel, isto é, vacâncias e intersticiais de oxigênio;
2. a difusão do oxigênio ocorre pelo mecanismo de intersticialidade em UO_{2+x} e pelo mecanismo de vacância em UO_{2-x} ;
3. a difusão do urânio ocorre pelo mecanismo de vacância em UO_{2+x} , UO_2 e UO_{2-x} (para $x < 0,02$);
4. a energia livre de formação dos defeitos de oxigênio tipo Frenkel (ΔG_{FO}) está no intervalo de 3,0 a 3,6 eV;
5. na região hipoestequiométrica ocorre um mínimo no coeficiente de difusão do urânio para $x \sim 0,02$. O aumento subsequente em D é causado pelo aumento da concentração de urânio intersticial e o mecanismo de difusão operante é o intersticial; e
6. as energias livres de formação dos defeitos catiônicos são estimadas como: $\Delta G_S \sim 6,4$ eV e $\Delta G_{FM} \sim 9,5$ eV.

I.5.D) Difusão Química do Oxigênio

Muitos problemas técnicos necessitam os valores dos coeficientes de difusão química \bar{D} ; algumas publicações relacionadas a este assunto são encontradas nas referências (101,141 a 144) para o UO_{2+x} , (145 a 147) para o $(U,Pu)O_{2+x}$ e (114 e 148) para o PuO_{2-x} .

O coeficiente de difusão química \bar{D} descreve o movimento dos íons de oxigênio, em presença de um gradiente de concentração de oxigênio. Neste caso, os íons de oxigênio, que migram, estão sujeitos a uma força impulsora, que é proporcional ao gradiente do potencial químico do oxigênio. A influência destes gradientes de potenciais químicos no processo de difusão dos átomos foi investigada por Darken⁽³⁷⁾ (como mencionado no tópico I.3.C) e o coeficiente de difusão química num sistema binário é:

$$\bar{D} = (N_2 D_1 + N_1 D_2) \frac{d \ln a_1}{d \ln N_1} \quad (\text{I.14})$$

A equação acima é geral e independe do particular mecanismo de difusão. Para o UO_{2+x} , considera-se o oxigênio como componente 1 e o urânio como componente 2.

Para o óxido de urânio⁽¹⁰¹⁾ são válidas as seguintes relações:

$$\text{a) } D_U \ll D_O$$

$$\text{b) } \ln a_O = \frac{\Delta \bar{G}(O_2)}{2RT}$$

$$\text{c) } N_U = \frac{1}{3+x}; \quad N_O = \frac{2+x}{3+x}; \quad dN_O = \frac{dx}{(3+x)^2}$$

e substituindo-se a, b, c, na equação (I.14), tem-se:

$$\bar{D} = D_O \cdot \frac{2+x}{2RT} \cdot \frac{d(\Delta \bar{G}(O_2))}{dx} \quad (\text{I.15})$$

A equação (I.15) foi deduzida para o óxido hiperestequiométrico, mas, também, é válida para o óxido hipostequiométrico. Esta equação pode ser interpretada da seguinte forma⁽¹⁰¹⁾: "O coeficiente de difusão sob um gradiente de potencial químico \tilde{D} é igual ao coeficiente de auto-difusão D_0 multiplicado pelo fator termodinâmico, que compreende a variação do potencial de oxigênio e do desvio da estequiometria".

O fator termodinâmico foi calculado utilizando-se modelos teóricos do potencial de oxigênio no óxido de urânio. Nestes modelos^(44,70), as pressões parciais de oxigênio são descritas em função da temperatura e da composição do óxido, por uma série de relações de equilíbrio postuladas considerando-se os defeitos na rede. O fator termodinâmico calculado pode ser considerado independente da temperatura e decresce com o aumento da relação estequiométrica.

Os valores do \tilde{D} do oxigênio no UO_{2+x} , determinados com este modelo, estão incluídos na Fig. I.13. Para a relação $2,0001 \leq O/U \leq 2,01$ os valores de $\tilde{D}(T)$ são idênticos. Acima de $O/U > 2,01$, \tilde{D} aumenta aproximadamente de um fator 3 (de $O/U = 2,01$ para $O/U = 2,16$). Os resultados de \tilde{D} obtidos utilizando este modelo concordaram com os resultados experimentais⁽¹⁴¹⁻¹⁴³⁾. O \tilde{D} é maior que D_0 , pois, o gradiente do potencial químico auxilia acentuadamente a difusão.

I.5.E) Interdifusão no sistema $UO_2 - PuO_2$

O primeiro trabalho sobre a interdifusão, neste sistema, foi feito por Theisen e Vollath⁽¹⁴⁹⁾ em investigações "in pile". Nas pastilhas de UO_2 e PuO_2 sinterizadas no intervalo de temperatura de $1450^{\circ}C$ a $1600^{\circ}C$ em atmosfera de $Ar + 5\%H_2$, foram medidas as concentrações de U e Pu ao longo dos diâmetros destas, utilizando-se uma microsonda eletrônica.

Matzke⁽¹⁵⁰⁾ determinou, pela primeira vez, a dependência do \bar{D} com o conteúdo de plutônio à temperatura de $2250^{\circ}C$, para amostras irradiadas, utilizando o método de radiografia α .

Durante a irradiação, há variações na relação estequiométrica do elemento combustível com a taxa de queima, ocasionando um gradiente radial e axial da relação O/M no combustível. Com o aumento dos produtos de fissão, há uma dopagem química e eles se redistribuem radialmente ao longo do gradiente de temperatura existente. Butler e Meyer⁽¹⁵¹⁾ calcularam os coeficientes de interdifusão em elementos combustíveis irradiados, ao longo de um gradiente radial de temperatura, entre 1000 e $2000^{\circ}C$, utilizando uma microsonda.

Matzke e Lambert^(137,139), utilizando o método de espectroscopia α determinaram valores médios de \bar{D} entre 1400 e $1800^{\circ}C$, investigando os gradientes de U e Pu, que se formam durante a evaporação incongruente, controlando-se a relação estequiométrica.

Finalmente, no mais recente trabalho, Chilton e Edwards⁽¹⁰⁾ estudaram a dependência \bar{D} com o conteúdo de Pu e a relação O/M, sendo observada essencialmente a penetração do Pu no UO_2 ao longo do contorno de grão, entre $1750^\circ C$ e $1900^\circ C$ e com uma variação de estequiometria de $1,96 \leq O/M \leq 2,0$.

Na Tab. I.3 estão enumerados os trabalhos publicados no sistema UO_2 - PuO_2 .

O plutônio é um elemento radioativo e altamente tóxico. Todas as manipulações e experiências devem ser feitas nas caixas de luvas vedadas e em depressão em relação ao exterior. Baptiste⁽¹⁵²⁾, para evitar as imposições necessárias, que aumentam a duração e a complexidade de cada manipulação, escolheu um outro elemento químico que possuísse características semelhantes às do plutônio, mas não radioativo, afim de realizar experiências de interdifusão.

O elemento escolhido foi o cério, pertencente à família de terras raras, correspondendo ao preenchimento da camada eletrônica 4f. Estes dois óxidos PuO_{2-x} e CeO_{2-x} , em temperaturas superiores a $800^\circ C$, têm uma grande similaridade no seu comportamento termodinâmico. O óxido de cério⁽¹⁵³⁾ também se cristaliza na estrutura tipo fluorita ($a=5,411 \text{ \AA}$ para CeO_2). Os diagramas de fase do Pu-O e Ce-O apresentam numerosas analogias, e em particular, como o PuO_2 , o óxido de cério possui um grande domínio subestequiométrico monofásico.

Utilizando-se uma microsonda eletrônica Baptiste⁽¹⁵²⁾ determinou os coeficientes de interdifusão no siste

Tab. I.3 Trabalhos publicados sobre Interdifusão no Sistema $UO_2 - PuO_2$

Autores	Ano	Ref.	Método	Intervalo de temp. ($^{\circ}C$)	Razão O/M	Observações
Theisen e Vollaath	1967	149	microsonda	1450, 1600	-1,99	primeiro trabalho
Matzke	1971	150	radiografia α	2250	"in pile"	1,5% taxa de queima e constante T e O/M
Butler e Meyer	1973	151	microsonda	1000-2000	"in pile"	3,5 e 10% taxa de queima, perfis radiais em O/M e produtos de fissão
Matzke e Lambert	1974 1977	137 139	espectroscopia α	1400-1800	1,9-2,14	deduzida através da evaporação livre incongruente
Chilton e Edwards	1978	10	microsonda	1750-1950	1,96-2,0	importante contribuição de contornos de grãos

ma UO_2/CeO_2 , num intervalo de temperatura entre 1500 e 2400°C, variando-se o potencial de oxigênio.

1.5.F) Interdifusão em fluoretos de terras alcalinas

Os fluoretos de terras alcalinas podem ser usados como um modelo estrutural⁽¹⁵⁴⁾ conveniente para os óxidos UO_2 , ThO_2 e PuO_2 e, os fluoretos dopados com cátions trivalentes⁽¹⁵⁵⁾ podem servir de modelo para os óxidos hiperestequiométricos, como por exemplo UO_{2+x} . Devido em parte a estas características, os processos de difusão em materiais com a estrutura fluorita, têm sido extensivamente estudados⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁸⁾. A solução sólida do $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2$ tem sido sugerida como modelo, tecnologicamente, importante da solução sólida de $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$, devido às similaridades das proporções do raio catiônico ($r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,89$, $r_{\text{Pu}^{4+}}/r_{\text{U}^{4+}} = 0,96$)⁽¹⁵⁹⁾ e do parâmetro da rede ($a_{\text{CaF}_2}/a_{\text{SrF}_2} = 0,93$, $a_{\text{PuO}_2}/a_{\text{UO}_2} = 0,98$).

Scheidecker e Berard⁽¹⁶⁰⁾ determinaram os coeficientes de interdifusão na solução sólida dos monocristais de $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2$ entre 1100°C e 1320°C, utilizando uma microsonda eletrônica. Foi observada uma dependência de \bar{D} com a composição, com um máximo de \bar{D} para ≈ 50 mol% de CaF_2 a 1100°C, que se deslocou para 80 mol% de CaF_2 a 1320°C. Extrapolando-se os resultados obtidos nos \bar{D} para os extremos da composição, foram calculados os coeficientes de difusão

do cátion, que concordaram com resultados provenientes do método dos traçadores⁽¹⁵⁷⁾.

Visser e colaboradores⁽¹⁶¹⁾ realizaram um estudo de interdifusão, entre 1200 e 1331°C, utilizando uma microsonda eletrônica, em monocristais de CaF_2 dopados com YF_3 numa concentração de até 20 mol%. Para uma temperatura constante, o valor do \bar{D} aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de YF_3 e, esta dependência com a composição diminui com a elevação da temperatura. A dependência do \bar{D} com a temperatura decresce com o aumento da concentração do YF_3 . Os coeficientes de difusão do íon Y no CaF_2 foram determinados extrapolando-se os \bar{D} para 0% de YF_3 e, os valores obtidos são comparáveis aos resultados de auto-difusão do Ca no CaF_2 ^(155,156,157).

Scheidecker e Berard⁽¹⁶²⁾ mediram os coeficientes de interdifusão para os monocristais de $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2$ entre 1033 e 1238°C. Foi observado, que em geral \bar{D} decresce com o aumento da concentração do SrF_2 e, esta dependência com a composição diminui para temperaturas mais baixas. Também, foram determinados os coeficientes de difusão do íon Sr em BaF_2 e íon Ba no SrF_2 , admitindo-se uma diluição infinita.

Alguns resultados obtidos para os coeficientes de interdifusão em função da composição para os monocristais $\text{CaF}_2\text{.YF}_3$ ⁽¹⁶¹⁾, $\text{SrF}_2\text{.BaF}_2$ ⁽¹⁶²⁾ e $\text{CaF}_2\text{.SrF}_2$ ⁽¹⁶⁰⁾ estão na Fig. I.18. Os \bar{D} têm um comportamento diferente para cada par estudado e, nestes monocristais, a estequiometria é constante e há somente variação da concentração.

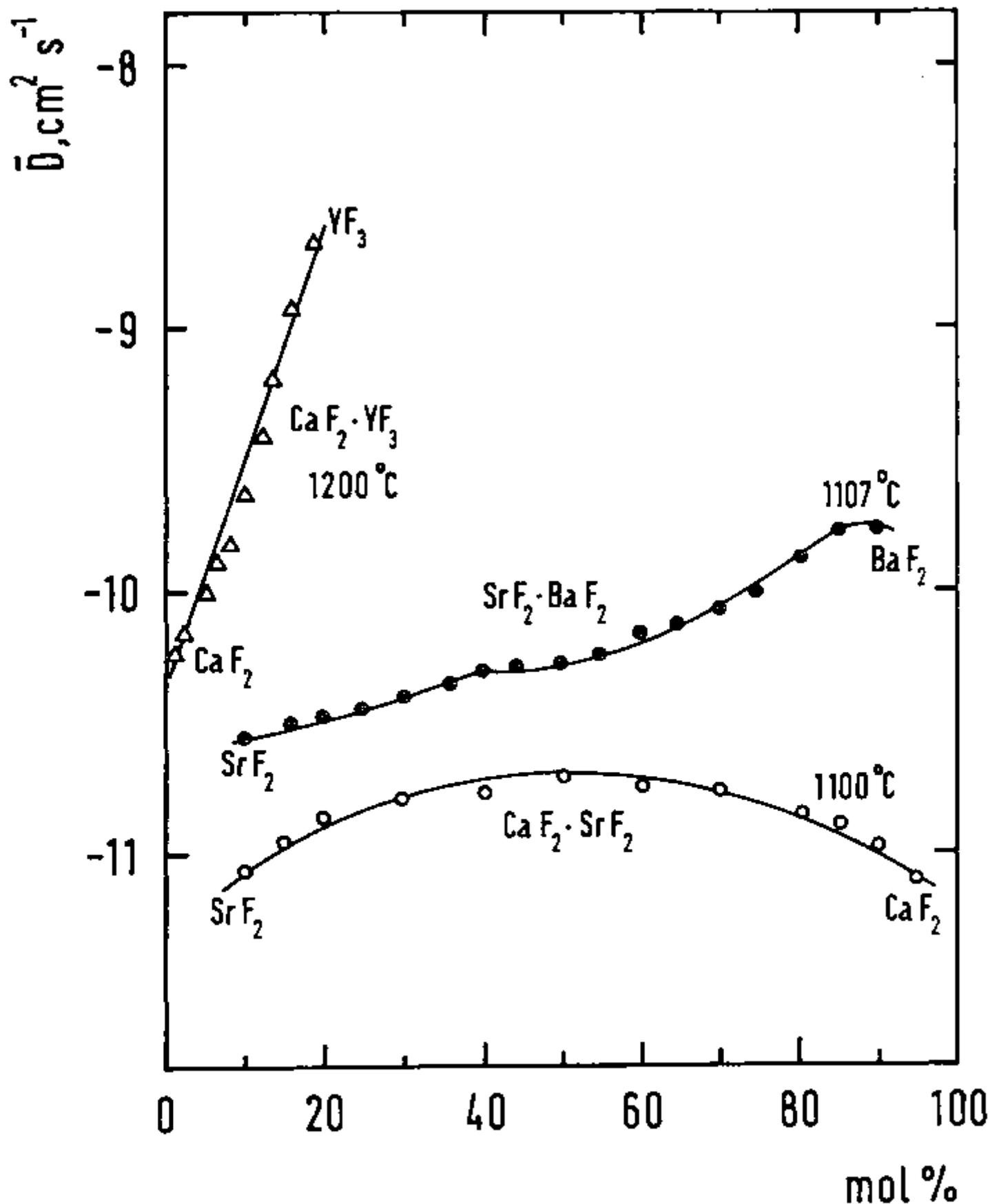


Fig. I.18 Coeficientes de interdifusão em função da composição para $\text{CaF}_2 \cdot \text{YF}_3$ ⁽¹⁶¹⁾, $\text{SrF}_2 \cdot \text{BaF}_2$ ⁽¹⁶²⁾ e $\text{CaF}_2 \cdot \text{SrF}_2$ ⁽¹⁶⁰⁾.

I.6. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO \bar{D}

O método mais empregado e o mais rigoroso, matematicamente, para a determinação do coeficiente de interdifusão é o de Boltzmann-Matano⁽¹⁶³⁾. O método de Hall⁽¹⁶⁴⁾ é menos rigoroso matematicamente, mas em certos casos particulares é muito útil.

I.6.A) Método de Boltzmann-Matano

Este método permite calcular o coeficiente de difusão em função da concentração, a partir de uma curva experimental $c(x)$, no caso de uma distribuição inicial infinita. As condições iniciais são:

$$\text{para } t = 0 \quad \begin{cases} c=c_0 & \text{para } x < 0 \\ c=0 & \text{para } x > 0 \end{cases} \quad (I.16)$$

Para $t=0$, o ponto $x=0$ é excluído e a concentração original não é função da distância⁽²⁵⁾.

Se o coeficiente de difusão é somente função da concentração, podemos utilizar a transformação de Boltzmann⁽¹⁶⁵⁾.

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (I.17)$$

que substituída na 2a. equação de Fick (eq. I.2):

$$-\frac{1}{2} \lambda \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \right) \quad (\text{I.18})$$

Integrando em relação a \underline{c} , teremos:

$$-\frac{1}{2} \int_0^c \lambda \, dc = \left[\tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \right]_0^c = \tilde{D} \left(\frac{dc}{d\lambda} \right)_c \quad (\text{I.19})$$

pois $(dc/d\lambda)$ é nulo nas extremidades do par (para $c=0$ ou $c=c_0$).

Substituindo $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ na eq. (I.19) obtém-se

$$\tilde{D}(c) = \frac{\int_0^c x \, dc}{2t \frac{dc}{dx}} \quad (\text{I.20})$$

onde $\tilde{D}(c)$ é o coeficiente de interdifusão.

Integrando a equação (I.19) entre $c=0$ e $c=c_0$ e considerando que:

$$\left. \frac{dc}{d\lambda} \right|_{c=0} = \left. \frac{dc}{d\lambda} \right|_{c=c_0} = 0 \quad (\text{I.21})$$

teremos:

$$\int_0^{c_0} \lambda \, dc = \int_0^{c_0} x \, dc = 0 \quad (\text{I.22})$$

Para satisfazer as condições nos limites, a origem deve ser escolhida de forma que a equação (I.22) seja verificada. Nestas condições, as duas áreas hachuradas na Fig.

(I.19) são iguais. Este plano assim determinado chama-se interface de Matano. Este é o plano, no qual as quantidades da matéria passam iguais nos dois sentidos. O coeficiente de difusão é, portanto, calculado, medindo-se para diversos valores da concentração, a tangente da curva $c(x)$ e a área de limitada pela curva, pela interface de Matano, pelo eixo das abscissas e uma paralela a este eixo no ponto c (área hachurada na Fig. I.20).

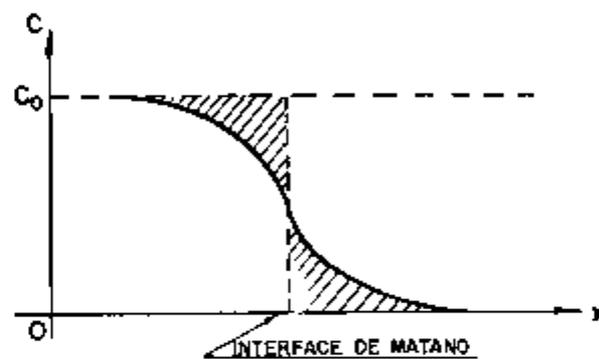


Fig. I.19 Determinação da Interface de Matano: as duas áreas hachuradas são iguais.

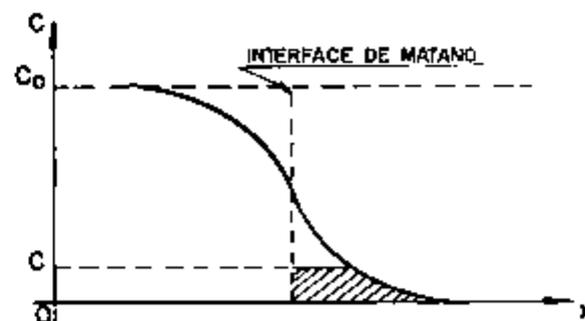


Fig. I.20 A área hachurada representa $\int_0^c x \, dc$.

I.6.B) Método de Hall

Este método permite a determinação do coeficiente de interdifusão perto das concentrações extremas, região em que o método de Boltzmann-Matano introduz erros, por causa da imprecisão no cálculo da área e da tangente. Neste método, a curva experimental c/c_0 versus a distância x (ou a variável $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$) é representada no papel gaussio-aritmético, ao invés do papel milimetrado utilizado no método anterior. Nas extremidades desta curva são obtidos dois segmentos de reta, permitindo a determinação do coeficiente de interdifusão no intervalo das concentrações correspondentes. Os segmentos de reta obtidos no papel gaussio-aritmético, podem ser representados pela seguinte equação:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}(u) \right] \quad (\text{I.23})$$

onde $u = h\lambda + k$ $\begin{cases} h > 0 \text{ se a concentração aumenta com } x \\ h < 0 \text{ se a concentração decresce com } x. \end{cases}$

Os parâmetros h e k são, respectivamente, a inclinação e a intersecção da porção linear da curva de concentração normalizada (c/c_0). $\operatorname{erf}(u)$ é a função erro e é ímpar.

Substituindo-se a eq. I.23 na I.19 e efetuando-se a integração e a derivação indicadas, obtém-se para o coeficiente de interdifusão⁽¹⁶⁴⁾, a seguinte equação:

$$\bar{D} = \frac{1}{4h^2} \left\{ 1 + k \sqrt{\pi} e^{u^2} [1 + \Theta(u)] \right\} \quad (I.24)$$

Com a equação (I.24) calcula-se \bar{D} para diversos valores de u (portanto c) e as constantes h e k são medidas graficamente. A origem das abscissas deve ser escolhida no plano de Matano. Esta equação se aplica para segmentos de reta obtidos para baixas concentrações, pois os limites de integração na eq. (I.19) foram de 0 a c .

Para altas concentrações é obtido um outro segmento de reta. Um cálculo análogo ao anterior, com os limites de integração de c_0 a c , conduz à seguinte equação:

$$\bar{D} = \frac{1}{4h^2} \left\{ 1 - k \sqrt{\pi} e^{u^2} [1 - \Theta(u)] \right\} \quad (I.25)$$

Para concentrações médias, isto é, compreendidas entre os dois segmentos de reta obtidos em coordenadas gaussianas aritméticas, calcula-se o $\bar{D}(c)$ utilizando-se o método de Boltzmann-Matano. O método de Hall permite a determinação de $\bar{D}(c)$ para as concentrações extremas.

I.7. OBJETIVOS

O presente trabalho, desenvolvido no "European Institute for Transuranium Elements - Karlsruhe - Alemanha", foi realizado com o objetivo de estudar o processo de interdifusão catiônica no sistema UO_2/PuO_2 e verificar a sua dependência com a relação estequiométrica e a concentração de Pu. Apesar de alguns trabalhos terem sido realizados (cf. Tab. I.3), não se encontram dados sobre o comportamento do coeficiente de interdifusão em função destes dois parâmetros, pois, na maioria dos trabalhos são determinados valores médios para os coeficientes de interdifusão.

Em vista disso, foram propostos:

- estudar o processo de interdifusão catiônica no sistema UO_2/PuO_2 , entre $1500^{\circ}C$ e $1600^{\circ}C$, em função do potencial de oxigênio ou da relação estequiométrica e do conteúdo de Pu, em pastilhas sinterizadas de UO_2 , $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ e PuO_2 e também em monocristais de UO_2 e $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_2$,
- investigar o processo de interdifusão, entre $1600^{\circ}C$ e $1900^{\circ}C$, em função do conteúdo de Pu em pastilhas quase estequiométricas de UO_2 e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$,
- encontrar as melhores condições para uma rápida homogeneização nos materiais em estudo.

II. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes óxidos actinídeos:

UO₂ sinterizado,

UO₂ monocristal,

(U,Pu)O₂ - sinterizado com 17,26% em peso de PuO₂,

(U,Pu)O₂ - monocristal com 17,81% em peso de PuO₂,

PuO₂ - sinterizado.

As pastilhas de UO₂ e (U,Pu)O₂ sinterizadas foram fornecidas pelo Instituto Transurânico de Karlsruhe - Alemanha e as de PuO₂ e os monocristais, fornecidos pela firma Nukem /Alken de Hanau - Alemanha. As densidades das amostras são superiores a 94% do valor teórico e as dimensões das pastilhas cilíndricas variam de 5 a 6 mm de diâmetro e de 4 a 6mm de altura.

Nos óxidos UO₂, (U,Pu)O₂ e PuO₂, a relação estequiométrica pode ser alterada devido à presença de impurezas com valências diferentes de quatro⁽¹³⁰⁾. As impurezas com valência 5+ podem causar um aumento na relação estequiométrica, enquanto que as de valência 3+ podem causar um

decrêscimo. Como já foi mencionado anteriormente, os valores dos coeficientes de difusão são alterados com a variação da relação estequiométrica e, portanto, é essencial a determinação quantitativa das impurezas para uma interpretação correta dos resultados.

As principais impurezas presentes nas amostras foram determinadas no laboratório de química analítica do Instituto Transurânico (cf. Tab. II.1) utilizando-se um analisador espectroscópico ótico de emissão atômica.

As concentrações destas impurezas não excedem os limites especificados pelas normas e padrões da "American National Standard" para as pastilhas sinterizadas de $U_2^{(166)}$, $(U,Pu)O_2^{(167)}$ e $PuO_2^{(168)}$. A soma das impurezas presentes variam de 340 ppm a 1200 ppm, sendo este limite tolerável para os experimentos de difusão e não interferem na interpretação final dos resultados.

Tab. II.1 Resultados obtidos na análise quantitativa utilizando-se um espectrômetro ótico de emissão atômica. As concentrações estão em ppm.

Impurezas	UO ₂ sinterizado	UO ₂ monocristal	(U _{0,83} Pu _{0,17}) ₂ O ₇ sinterizado	(U _{0,82} Pu _{0,18}) ₂ O ₇ monocristal	PuO ₂ sinterizado
Ag	0,19 ± 0,03	0,2 ± 0,05	< 0,15	< 0,3	< 0,3
Al	10 ± 5	51 ± 13	25 ± 9	90 ± 20	200 ± 50
B	0,22 ± 0,05	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,3	0,5 ± 0,15
Bi	1,99 ± 0,66	< 2,6	< 2,6	< 6	< 6
Cd	< 0,46	0,8 ± 0,3	< 0,7	< 2	1 ± 0,2
Cr	21 ± 6	< 15	42 ± 15	< 50	< 50
Cu	7,0	3,6 ± 0,7	1,4 ± 1	2 ± 1,5	2 ± 1,5
Fe	< 30	< 40	< 40	280 ± 80	< 110
Mg	60 ± 40	60 ± 40	60 ± 40	85 ± 30	125 ± 20
Mn	< 0,70	< 0,8	< 0,8	< 3	< 3
Mo	< 17	< 20	< 20	60 ± 20	< 60
Na	17 ± 3	54 ± 11	40 ± 9	42 ± 10	83 ± 18
Ni	5 ± 2	3 ± 2	11 ± 3	5 ± 3	6 ± 2
Pb	< 1,5	< 3	< 3	< 5	40 ± 15
Si	73 ± 12	14 ± 7	34 ± 10	80 ± 30	240 ± 50
Sn	0,85 ± 0,64	< 1,4	3,7 ± 1,1	8 ± 3	< 3,5
V	< 0,48	< 1,4	< 1,4	< 1,4	< 1,4
W	< 70	< 110	< 90	< 200	< 200
Zn	31 ± 4	33 ± 5	< 75	< 200	80 ± 15

II.1.A) Manuseio do Plutônio

Um grande número de elementos radioativos existentes são tóxicos, não somente devido às suas propriedades químicas, mas também pela radiação ionizante que emitem. Os óxidos utilizados neste trabalho, $(U,Pu)O_2$ e PuO_2 , requerem cuidados e precauções especiais para o manuseio, pois, são altamente tóxicos e emissores de partículas α . A incorporação do Pu no corpo humano pode ocorrer principalmente por três vias de acesso⁽¹⁶⁹⁾:

1. Ingestão: após o contacto com a superfície contaminada, o material pode ser ingerido por via oral, chegando ao estômago e ao intestino.

2. Inalação: partículas de pó podem ser transportadas pelo ar, transferidas para qualquer parte do laboratório, inaladas via nariz ou boca, chegando aos pulmões.

3. Absorção: a contaminação radioativa pode atingir a corrente sanguínea por um corte ou ferimento (independente do seu tamanho).

Todos os experimentos com o plutônio devem ser realizados em capelas totalmente blindadas, fabricadas em polimetacrilato de metila "plexiglass" (que retém a radiação α), nas quais são instaladas luvas de borracha a distâncias apropriadas para manipulação do material. Esta capela, denominada "glove-box", é mantida sob atmosfera de nitrogênio, à pressão ligeiramente inferior a do laboratório, para evitar a contaminação em caso de acidente. Similarmente, o

laboratório também é mantido a uma pressão inferior às das salas vizinhas. O operador ao trabalhar na "glove-box", é obrigado a utilizar luvas de algodão e também as cirúrgicas.

Devido às limitações de espaço e também por necessidades práticas, são necessárias várias "glove-boxes" para a instalação dos equipamentos; como por exemplo, as politrizes automáticas, que são instaladas separadamente, devido à contaminação que provocam. Por consequência, durante o decorrer de uma experiência, é necessária a transferência das amostras de uma glove-box para outra. Sacos plásticos são instalados para a transferência destas amostras, para introdução de objetos necessários às experiências e retirada de rejeitos radioativos. Ao se introduzir ou retirar algum material da "glove-box", é obrigatório o uso de uma máscara de gás e a presença de um técnico de laboratório para dar assistência, pois é utilizada uma máquina especial de soldagem. Estas normas de trabalho, estabelecidas pelo serviço de proteção radiológica, estão descritas detalhadamente no "Safety Procedure" do European Institute of Transuranium Elements⁽¹⁷⁰⁾.

II.2. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS

Na determinação do coeficiente de interdifusão foi obedecido o seguinte roteiro:

1. polimento da superfície da amostra;
2. pré-recozimento para obtenção da relação estequiométrica desejada;
3. medidas do espectro α ;
4. recozimento para ocorrer o processo de difusão;
5. medidas do espectro α para a determinação do coeficiente de interdifusão.

Para cada par de amostras as etapas 3, 4 e 5 foram realizadas pelo menos três vezes no decorrer das experiências, e em alguns casos cinco ou seis vezes.

As amostras foram pesadas no início e no decorrer dos experimentos para controle da relação estequiométrica e, no término dos recozimentos, encaminhadas ao Departamento de Química Analítica para determinação da relação O/M.

O roteiro acima, para a determinação do coeficiente de interdifusão, está resumido num diagrama de blocos (Fig. II.1).

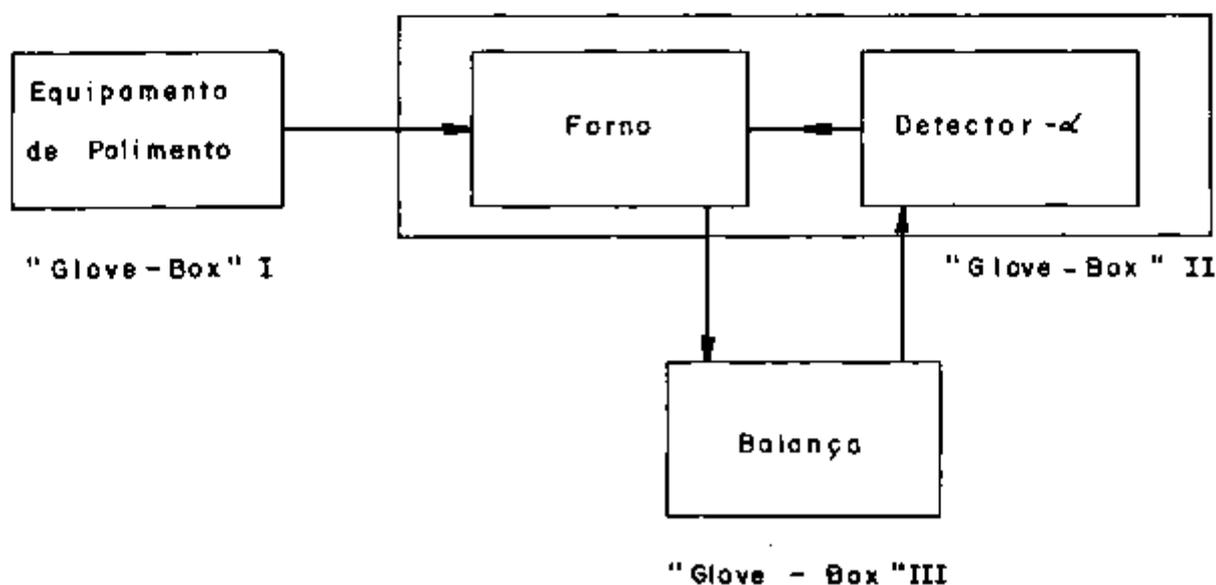


Fig. II.1 Diagrama esquemático dos equipamentos nas "glove-boxes"

II.2.A) Polimento

No polimento do UO_2 utilizou-se uma politriz Buehler-LTD-Polisher Ecomet II-Grinder (não contaminada com o Pu) e do $(U,Pu)O_2$ e PuO_2 , politriz fabricada pela firma Scandia.

O material a ser polido foi colado com bálsamo do Canadá num cilindro de latão, e depois fixado ao porta-amostra de latão. A montagem completa foi colocada na politriz, que pode atingir, até 175 rpm (Buehler), e 120 ou 240 rpm (Scandia). Para o polimento mecânico, foram utilizadas lixas de carboneto de silício (SiC), de granulometria até o número 600.

O acabamento espelhado na superfície foi obtido utilizando-se pasta de diamante (na seguinte ordem 6 μm , 2,5 μm e 1/4 μm), dispersa em pano com textura adequada. No final do polimento foi realizada uma limpeza nas amostras, utilizando o equipamento de ultra-som.

II.2.B) Recozimento

Após o polimento, as amostras foram submetidas a um pré-recozimento na mesma temperatura e atmosfera, em que seriam realizados os experimentos de difusão. Nos pré-recozimentos, com duração superior a 18 horas, duas amos-

tras iguais eram colocadas em contacto através das superfícies polidas, para evitar a evaporação do material durante o tratamento térmico.

Nos recozimentos de interdifusão, por sua vez, foram colocadas em contacto as superfícies polidas de uma pastilha de UO_2 com uma de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ou PuO_2 . As disposições das amostras para os óxidos estequiométricos podem ser melhor visualizadas com o auxílio da Fig. II.2.

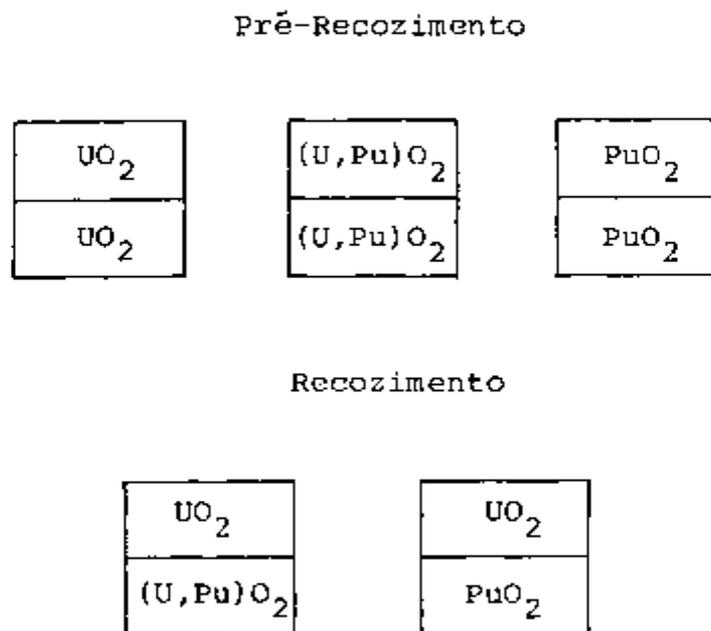


Fig. II.2 Disposição dos óxidos durante o pré-recozimento e o recozimento.

Os recozimentos foram realizados utilizando-se dois fornos:

- a) forno cilíndrico resistivo,
- b) forno de grafite.

a) Forno Cilíndrico Resistivo

A maioria dos recozimentos foi efetuada em um forno cilíndrico, que contém um tubo de Al_2O_3 e resistência de PtRh (Platina-Ródio), fabricado pela firma Heraeus, podendo operar até 1700°C , sob alto vácuo ou com circulação de gás. O forno foi adaptado de tal forma que era possível introduzir ou retirar as amostras, mantendo-o a alta temperatura e sob vácuo. Para a determinação e controle da temperatura foi utilizado o termopar PtRh/Pt (Platina-Ródio/Platina) fornecido pela firma Degussa, acoplado a um multímetro digital calibrado a ele. A temperatura pôde ser mantida com um erro de $\pm 2^\circ\text{C}$. Na Fig. II.3 tem-se um corte longitudinal do forno cilíndrico e na Fig. II.4 alguns detalhes das conexões.

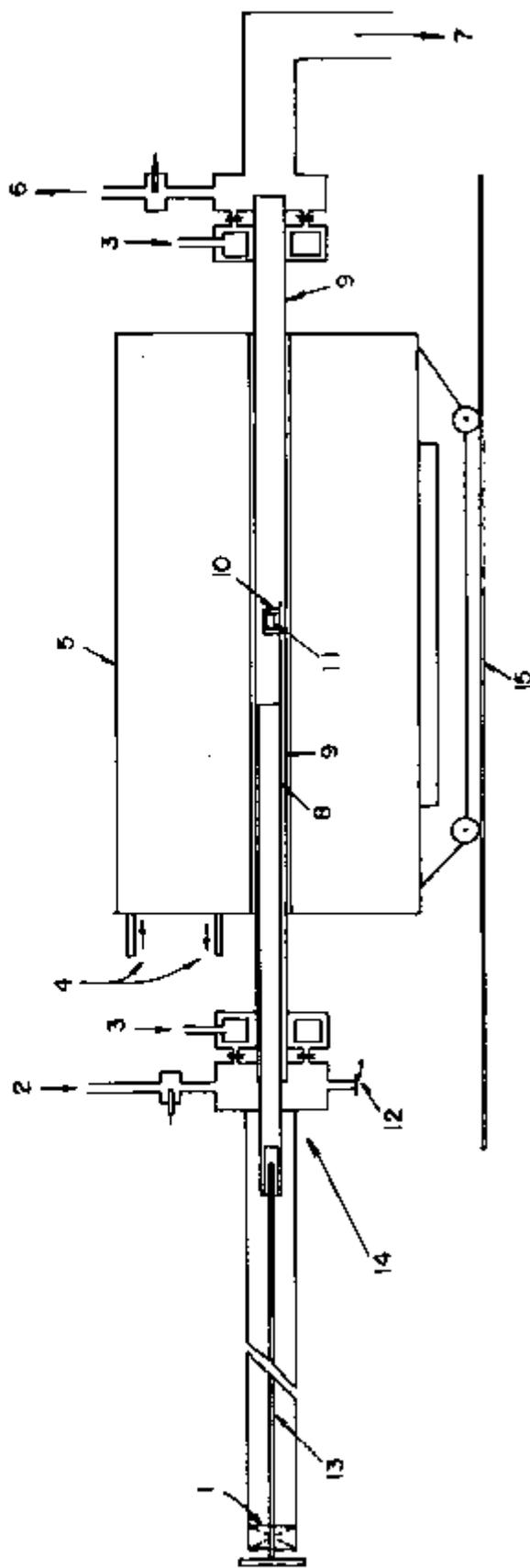
Para a utilização deste forno, nos recozimentos em atmosfera controlada, foi obedecido o seguinte roteiro:

- aquecimento lento (aproximadamente $250^\circ\text{C}/\text{h}$) sob vácuo até atingir equilíbrio térmico;

- ventilação do forno e instalação das amostras (com as superfícies polidas em contacto) dentro de cadinhos cilíndricos de Al_2O_3 (Degussit Al-23, com dimensões $15 \times 10 \times 8\text{mm}$), no porta-amostra de Al_2O_3 na zona fria (correspondendo ao item 3 da Fig. II.3);

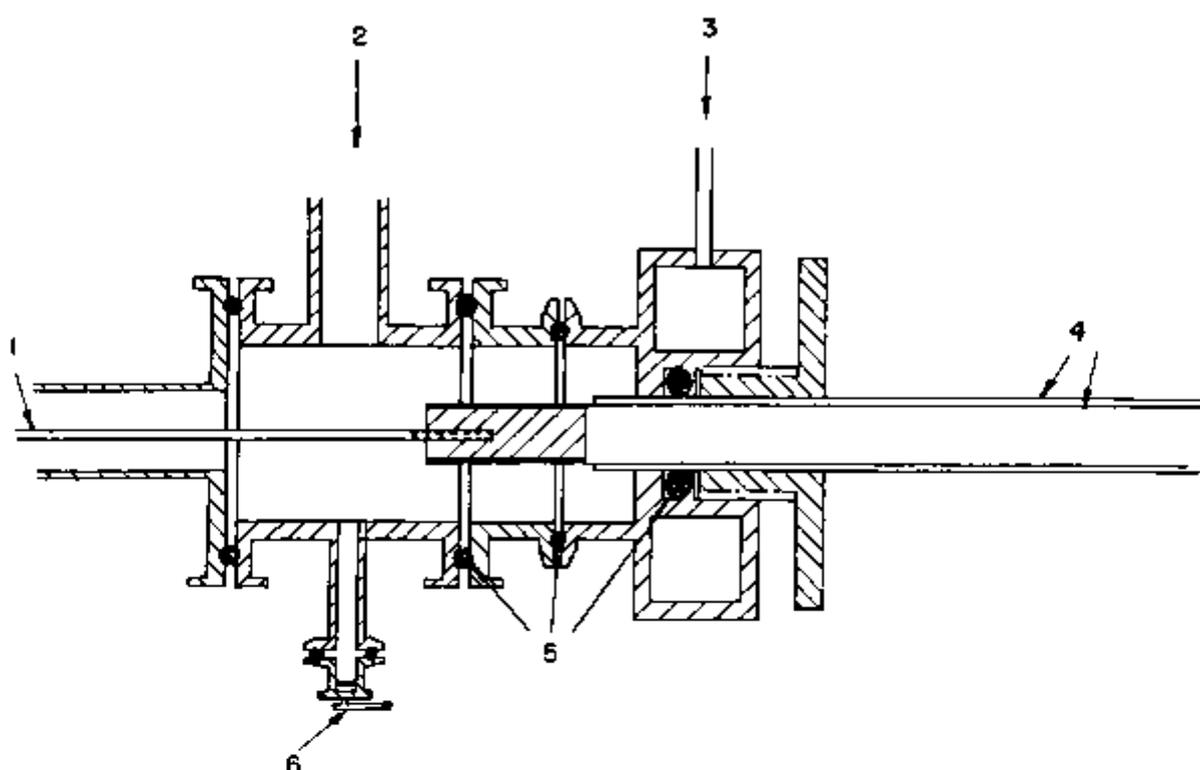
- novo bombeamento com as amostras ainda na zona fria;

- introdução do gás; após 10 min de circulação, colocação lenta (para evitar o choque térmico) das amostras na zona quente;



- | | | | |
|---|------------------------------------|----|-----------------------------------------------------|
| 1 | Lacre de vácuo da Leybold-Heraus | 9 | Tubo de Al_2O_3 |
| 2 | Entrada do gás | 10 | Cadinho de Al_2O_3 |
| 3 | Sistema de refrigeração da amostra | 11 | Amostras |
| 4 | Sistema de refrigeração do forno | 12 | Válvula de ventilação |
| 5 | Forno | 13 | Tubo de aço inox |
| 6 | Saída do gás | 14 | Conexões do forno (ver detalhes na figura seguinte) |
| 7 | Bomba de vácuo | 15 | Trilho para movimentar o forno |
| 8 | Porta amostra de Al_2O_3 | | |

Fig. II.3 Corte longitudinal do forno cilíndrico e equipamentos auxiliares



- 1 Tubo de aço inox
- 2 Entrada de gás
- 3 Sistema de Refrigeração
- 4 Tubos de Al_2O_3
- 5 Guarnição para vácuo
- 6 Válvula de ventilação

Fig. II.4 Detalhes das conexões do forno

- durante o recozimento, controle da velocidade de escoamento do gás (3 litros/h) com um fluxômetro;

- no término do recozimento, bombeamento e transferência rápida (≤ 3 min) das amostras para a zona fria, onde permaneceram durante 5 min, antes de serem removidas.

As amostras foram pesadas após os recozimentos, para o controle da relação estequiométrica, utilizando-se uma micro-balança Mettler (com uma precisão de $\pm 0,5 \mu\text{g}$).

No tubo de óxido de alumínio, utilizado neste forno, observou-se o aparecimento freqüente de trincas, ocasionadas pelo choque térmico, ao se introduzirem ou retirarem as amostras. A troca do tubo de óxido de alumínio é uma operação bastante trabalhosa numa "glove-box", que requer aproximadamente 4 a 5 horas. Cada tubo novo precisou ser aquecido lentamente, sob vácuo, e mantido durante 15 horas a alta temperatura para desgaseificação.

Os recozimentos foram realizados em atmosfera controlada, empregando-se gases de CO e CO₂ com diferentes proporções.

A constante de equilíbrio⁽⁶²⁾ (K) para os gases CO₂=CO+ $\frac{1}{2}$ O₂ utilizados nos recozimentos é dada por:

$$\log K = - \frac{14757}{T} + 4,528 \quad (\text{II.1})$$

Para a mistura de gases de CO₂ e CO com uma razão menor que 100, a razão de equilíbrio de CO₂:CO no forno a alta temperatura é próxima a razão da mistura original⁽⁶²⁾. Em consequência, a pressão parcial de oxigênio pode ser cal

culada, com boa aproximação, pela equação:

$$\log p(O_2) = 2 \log K + 2 \log [CO_2/CO]_i \quad (II.2)$$

onde $[CO_2/CO]_i$ é a razão inicial.

A energia livre parcial relativa de oxigênio, $\Delta\bar{G}(O_2)$ (relativa à energia livre de um mol de O_2 à pressão de 1 atm e à temperatura T), é calculada pela equação:

$$\Delta\bar{G}(O_2) = R T \ln p(O_2) \quad (II.3)$$

Substituindo-se as equações (II.1) e (II.2) em (II.3) obtém-se a equação utilizada para a determinação dos potenciais de oxigênio:

$$\Delta\bar{G}(O_2) = -135000 + 41,50 T + 4,6 R T \log [CO_2/CO] \quad [\text{cal/mol}] \quad (II.4)$$

Os potenciais e as pressões parciais de oxigênio para a mistura $CO:CO_2$ utilizados neste trabalho, às temperaturas de 1500°C , 1580°C e 1600°C estão enumeradas na Tab. II.2.

As misturas $CO:CO_2$ em diferentes proporções eram fornecidos com certificados de análise pela firma Messer Griesheim GmbH.

Tab. II.2 Potenciais de oxigênio $\Delta \bar{G}(O_2)$ (kcal/mol) e pressões parciais de oxigênio $\log [p(O_2)]$ para as misturas de gases CO e CO₂ utilizados a 1500°C, 1580°C e 1600°C

Atmosfera CO:CO ₂	T = 1500°C		T = 1580°C		T = 1600°C	
	$\Delta \bar{G}(O_2)$ ($\frac{kcal}{mol}$)	$\log p(O_2)$	$\Delta \bar{G}(O_2)$ ($\frac{kcal}{mol}$)	$\log p(O_2)$	$\Delta \bar{G}(O_2)$ ($\frac{kcal}{mol}$)	$\log p(O_2)$
1:100	- 29,1	- 3,59	- 24,3	- 2,87	- 23,1	- 2,69
1:10	- 45,3	- 5,59	- 41,2	- 4,86	- 40,2	- 4,69
1:1	- 61,4	- 7,58	- 58,1	- 6,86	- 57,3	- 6,69
10: 1	- 77,6	- 9,58	- 74,9	- 8,84	- 74,3	- 8,68
100:1	- 93,7	- 11,56	- 91,9	- 10,85	- 91,4	- 10,68
1000:1	- 109,9	- 13,56	- 108,7	- 12,84	- 108,5	- 12,68
10000:1	- 126,0	- 15,55	- 125,6	- 14,83	- 125,5	- 14,66

b) Forno de Grafite

Este forno, fabricado pela firma Degussa, foi utilizado para os recozimentos em temperaturas mais elevadas, no intervalo de 1675°C e 1925°C . Os recozimentos foram efetuados em atmosfera de argônio e a temperatura medida por um pirômetro ótico.

As pastilhas eram colocadas no forno à temperatura ambiente, conforme especificações da Fig. II.2. O sistema era, então, bombeado até uma pressão de 10^{-5} Torr e, depois introduzido o argônio até uma pressão de 350 Torr. Durante os recozimentos, a pressão parcial de argônio variou de 500 Torr (para 1675°C) a 550 Torr (para 1925°C). Ao se finalizar o tratamento térmico, o forno e as amostras eram resfriados sob vácuo, sendo as amostras pesadas em micro-balança para a determinação da relação estequiométrica.

Este forno não era ideal para o controle da relação estequiométrica do material, pois, esta relação pode variar durante o período de resfriamento, que é aproximadamente de 3 a 4 horas, dependendo da temperatura de uso.

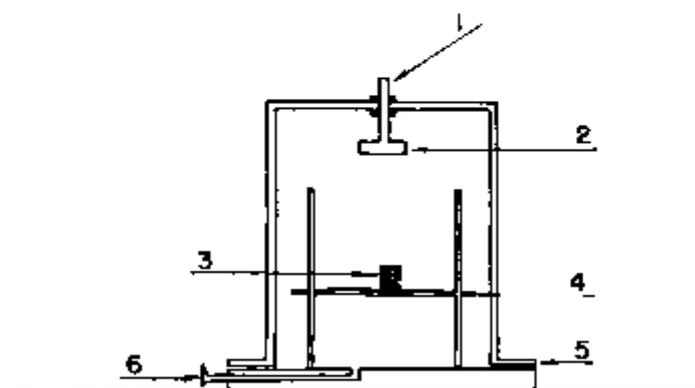
Lambert⁽¹³⁰⁾ utilizou este forno, em experiências de auto-difusão em UO_2 , no intervalo de 1600 a 1900°C , e obteve para as várias amostras analisadas uma relação estequiométrica de $2,000 \pm 0,002$.

II.2.C) Espectrometria α

Na medidas dos espectros de emissão das particu-

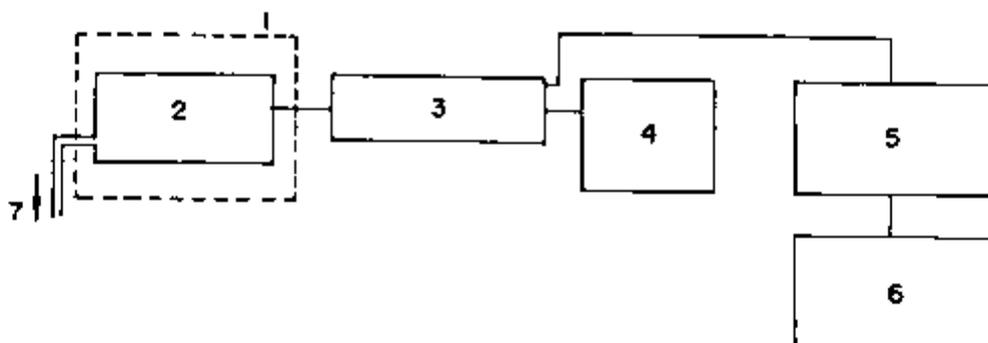
las α foi utilizado um detetor de barreira de superfície de silício fornecido pela firma Ortec. O detetor tem uma área de superfície ativa de 50mm^2 e uma resolução em energia igual a 14 keV , à energia de pico $5,486\text{ MeV}$ do padrão de ^{241}Am . O detetor foi montado numa câmara totalmente fechada, na qual foi acoplada uma bomba mecânica, possibilitando um vácuo dinâmico de aproximadamente 10^{-2} Torr. O esquema desta câmara está ilustrado na Fig. II.5.

Os pulsos registrados pelo detetor eram coletados por um analisador multicanal de 1024 canais-Silena-System BS 27, fornecido pela firma Berthold e, analisados utilizando-se um osciloscópio. Os espectros α eram registrados num graficador X-Y. Na Fig. II.6, no diagrama de blocos está a disposição dos equipamentos utilizados para a espectrometria α .



- 1 Conexão para o pré-amplificador
- 2 Detetor de Si
- 3 Pastilha emissora de partículas α
- 4 Mesa ajustável
- 5 Guarnição para vácuo
- 6 Conexão para bomba de vácuo

Fig.II.5 Câmara de contagens para a espectrometria α



- 1 "Glove-Box"
- 2 Detetor
- 3 Pré-amplificador
- 4 Fonte de tensão
- 5 Analisador multicanal
- 6 Gráficoador X-Y
- 7 Bomba de vácuo

Fig. II.6 Diagrama de blocos com a disposição dos equipamentos utilizados para a espectrometria α .

Os espectros α foram medidos na superfície espelhada das amostras, posicionadas na mesa da câmara, ajustada a 3 cm do detetor (Fig. II.5). A câmara era fechada, bombeada até atingir um vácuo de 10^{-2} Torr, aplicada a voltagem no detetor e a contagem iniciada. Após cada tratamento térmico, foram medidos os espectros α . Os diversos fatores, tais como, vácuo, voltagem aplicada no detetor, posição da amostra na câmara de contagens e calibração do multicanal, foram mantidos constantes para um par de amostras, evitando-se assim erros provenientes de um ajuste incorreto nas con

dições experimentais.

Utilizando-se um espectrômetro α de alta resolução foi possível a análise dos perfis de interdifusão. Esta técnica não é destrutiva⁽¹⁷¹⁾ e, permitiu a reutilização das amostras após diversos recozimentos, à mesma temperatura.

O princípio desta espectrometria α é o seguinte: as partículas α emitidas pelos átomos traçadores, ao atravessarem uma espessura Δx de um material, perdem uma quantidade ΔE de energia, que é proporcional a Δx . Portanto, conhecendo-se a energia inicial e a energia de emergência da partícula α , pode-se calcular de que profundidade do material ela foi emitida.

O número de partículas α detectadas é proporcional à concentração dos átomos traçadores; em particular do número de partículas α , que chegam no detetor com uma energia E , pode-se obter a concentração de traçadores em função da profundidade.

Nitzki e Matzke⁽¹⁷²⁾ realizaram experimentos para determinar os valores de dE/dx nos óxidos UO_2 e $(U,Pu)O_2$, utilizando fontes emissoras de partículas α , no intervalo de 1 a 9 MeV e, deduziram fórmulas empíricas de dE/dx em função de E , obtendo daí, as expressões da penetração x em função da energia E (Tab. II.3).

Tab. II.3 Dependência da penetração x em termos da energia E da partícula α , para UO_2 e $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$

Material	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{MeV}{\mu m} \right)$	Penetração x (μm)
UO_2	$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{0,358E + 1,20}$	$x = 0,179(Eo^2 - E^2) + 1,20(Eo - E)$
$(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$	$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{0,362E + 1,15}$	$x = 0,181(Eo^2 - E^2) + 1,15(Eo - E)$

Eo = energia original da partícula α

E = energia da partícula α após percorrer uma distância x no material

II.2.D) Relação Estequiométrica

As relações estequiométricas foram determinadas no laboratório de Química Analítica do Instituto Transurânico, utilizando-se o método gravimétrico, que pode ser aplicado tanto em óxidos hipoestequiométricos como em hiperestequiométricos.

As amostras foram aquecidas em cadinhos de platina em atmosfera de $CO:CO_2$, na proporção 10:1, até $900^\circ C$ e a temperatura mantida durante 4 horas. Nestas condições, o po

tencial de oxigênio é de - 97 kcal/mol e os óxidos em estudo tornam-se estequiométricos^(81,83). O resfriamento do forno foi em atmosfera de argônio purificado.

A relação estequiométrica do óxido é obtida pela seguinte relação:

$$\frac{O}{M} = 2,00 - \frac{M}{16} \left(\frac{m_f - m_i}{m_f} \right) \quad (\text{II.5})$$

M = massa molecular do óxido,

m_f = massa final do óxido estequiométrico,

m_i = massa inicial do óxido não estequiométrico,

16 = massa atômica do oxigênio.

Para pesar as amostras foi utilizada uma microbalança Mettler de precisão $\pm 0,5 \mu\text{g}$.

Na determinação da relação estequiométrica, devem-se evitar longos períodos entre o recozimento e a análise química. As amostras devem ser mantidas sob vácuo antes das análises, para evitar a oxidação. Na utilização da microbalança, dois padrões de platina foram empregados para a correção do valor da massa medida.

II.2.E) Erros Experimentais

Os erros experimentais que causaram interferência

nos resultados deste trabalho podem ser provenientes das medidas de temperatura, tempo de recozimento, espectrometria α e determinação da relação estequiométrica.

No forno resistivo cilíndrico foi utilizado um termopar padrão de PtRh/Pt acoplado a um voltímetro, para controle e determinação da temperatura. A variação durante o recozimento foi de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ocasionando um erro $\Delta T = 0,13\%$, para a temperatura de 1500°C .

No forno de grafite para o controle e determinação da temperatura foi utilizado um pirômetro ótico. No decorrer dos recozimentos foram efetuadas diversas medidas chegando-se a variações de $+10^{\circ}\text{C}$, ocasionando um erro de $\Delta T = 0,67\%$, para a temperatura de 1500°C .

A duração do recozimento foi determinada utilizando-se um relógio de pulso. O tempo foi medido após a colocação da amostra na região de alta temperatura e antes de retirá-la para zona fria. Supondo-se uma variação de ± 5 min no tratamento térmico de 20 h, isto corresponderá a um erro de 0,4%.

Na espectrometria α os diversos fatores que poderiam influenciar, tais como, vácuo, voltagem aplicada no detector, posição da amostra na câmara de contagens (Cf. Fig. II.5), calibração do multicanal, foram mantidos constantes para um par de amostras, evitando-se assim erros provenientes de um ajuste incorreto nas condições experimentais.

A relação estequiométrica dos óxidos foi determinada utilizando-se uma microbalança Mettler com uma precisão de $\pm 0,5$ μg .

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Pastilhas de UO_{2+x} e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$

Para o estudo da variação do coeficiente de interdifusão em função do potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$, da relação estequiométrica e do conteúdo de Pu, pastilhas de UO_2 e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ foram submetidas a recozimentos em forno resistivo cilíndrico a $1500^\circ C$ e $1580^\circ C$, tanto em atmosferas oxidantes como redutoras.

As condições experimentais adotadas para os recozimentos a $1500^\circ C$ e $1580^\circ C$, tais como misturas de gases $CO:CO_2$, potenciais de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$, as relações estequiométricas do UO_2 e do $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ tanto da literatura (62,71,90,91) como as determinadas neste trabalho utilizando-se o método gravimétrico e a duração dos recozimentos, estão enumeradas na Tab. III.1.

Os valores obtidos experimentalmente para as relações estequiométricas, tanto para UO_{2+x} como para $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$, estão coerentes com os da literatura e algumas variações ocorrem pelos motivos explicados anteriormente (Cap. I.4.E).

Na Fig. III.1 tem-se o potencial de oxigênio pa-

Tab. III.1 Condições experimentais para as pastilhas de UO_{2+x} e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$ recozidas a $1500^{\circ}C$ e $1580^{\circ}C$

Mistura do gás $CO:CO_2$	$1500^{\circ}C$						$1580^{\circ}C$					
	$\Delta\bar{G}(O_2)$ (kcal/mol)	O/U (*)	O/M (90,91)	O/M (*)	Duração do recozimento (h)	$\Delta\bar{G}(O_2)$ (kcal/mol)	O/U (62,71)	O/U (*)	O/M (90,91)	O/M (*)	Duração do recozimento (h)	
	(62,71)	(*)	(90,91)	(*)	(h)	(kcal/mol)	(62,71)	(*)	(90,91)	(*)	(h)	
$1:10^2$	-29,1	2,15	2,131	2,12	2,078	4; 10; 26,5; 66	-24,3	2,165	2,109	2,14	2,099	19; 37; 59,5; 67,6
$1:10$	-45,3	2,05	2,040	2,012	2,009	3; 8; 13,5; 30,5	-41,2	2,07	2,019	2,018	2,138	19; 37; 45,5; 69
$1:1$	-61,5	2,006	2,007	2,001	2,002	5,5; 24; 66	-58,1	2,007	2,004	2,001	2,003	17; 83; 125
$10:1$	-77,7	2,004	2,003	1,998	2,002	23; 47; 113	-74,9	2,004	2,005	1,997	2,003	21; 41; 106,5
$10^2:1$	-93,9	2,002	2,001	1,993	1,996	17; 32,5; 50; 67,90; 131	-91,8	2,002	2,001	1,992	2,001	70; 93; 117,5
$10^3:1$	-110,1	2,001	2,001	1,982	1,995	19; 37; 103; 169	-108,7	2,001	2,001	1,978	1,999	23; 41; 89; 112,7
$10^4:1$	-126,3	1,998	2,001	1,955	1,996	17; 35; 54; 118	-125,6	1,997	2,001	1,95	1,998	21; 62; 133

M = U + Pu

* = relações estequiométricas determinadas nas pastilhas utilizando-se o método gravimétrico

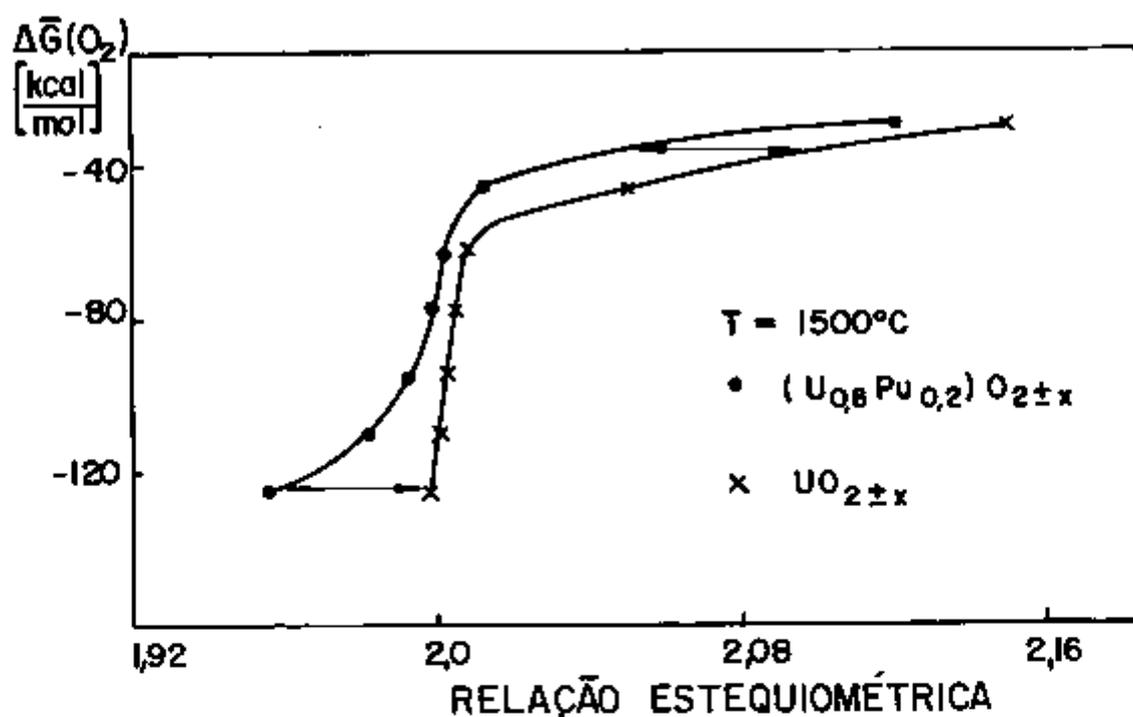


Fig.III.1 Potencial de oxigênio em função da relação estequiométrica em $\text{UO}_{2\pm x}$ e $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$ à temperatura de 1500°C

ra as misturas $\text{CO}:\text{CO}_2$ utilizadas nos recozimentos a 1500°C em função da relação estequiométrica para os óxidos $\text{UO}_{2\pm x}$ e $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_{2\pm x}$. As setas indicam a diferença entre a relação estequiométrica para os dois óxidos, que pode ser superior a 0,04, para um mesmo $\Delta \bar{G}(\text{O}_2)$.

Ao submeter os óxidos $\text{UO}_2-(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ a um recozimento sob atmosfera controlada, para um determinado potencial de oxigênio, a valência do Pu pode ser diferente da do U, implicando numa variação da relação estequiométrica nestes dois óxidos. Portanto, há uma dificuldade maior ao se tra-

balhar com estes óxidos, do que com metais, ligas ou mesmo materiais iônicos simples como o CaF_2 e BaF_2 , nos quais os íons do metal tem a mesma valência.

Na região hipostequiométrica, $(\text{U}_{1-q}\text{Pu}_q)\text{O}_{2-x}$, a valência média do íons Pu para $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ constante é igual a:

$$v_{\text{Pu}} = 4 - 2x/q \quad (\text{eq. I.11})$$

$$\text{ou} \quad x = 0,5q (4 - v_{\text{Pu}})$$

Portanto, o desvio da estequiometria, x , está diretamente relacionado com o conteúdo de Pu, q , para v_{Pu} constante. Em consequência, há um gradiente em O/M que acompanha a concentração de Pu, ao longo dos perfis de interdifusão, esquematicamente indicados na Fig. III.2. Com o auxílio desta figura, este comportamento pode ser melhor visualizado à temperatura de 1500°C , tanto para condições redutoras como oxidantes, onde ao longo das curvas estão indicadas as relações O/M. Na região hiperestequiométrica, $(\text{U}_{1-q}\text{Pu}_q)\text{O}_{2+x}$, este gradiente foi calculado, utilizando-se a eq. I.12.

Devido à existência deste gradiente em O/M, pode-se esperar um perfil de interdifusão fortemente distorcido, visto que os coeficientes de auto-difusão D_{U} e D_{Pu} variam fortemente com O/M ou $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (Cf. Figs. I.15 e I.16).

Para o estudo dos perfis de interdifusão foi utilizado um espectrômetro α de alta resolução. Antes e após cada tratamento térmico foram medidos os espectros α das

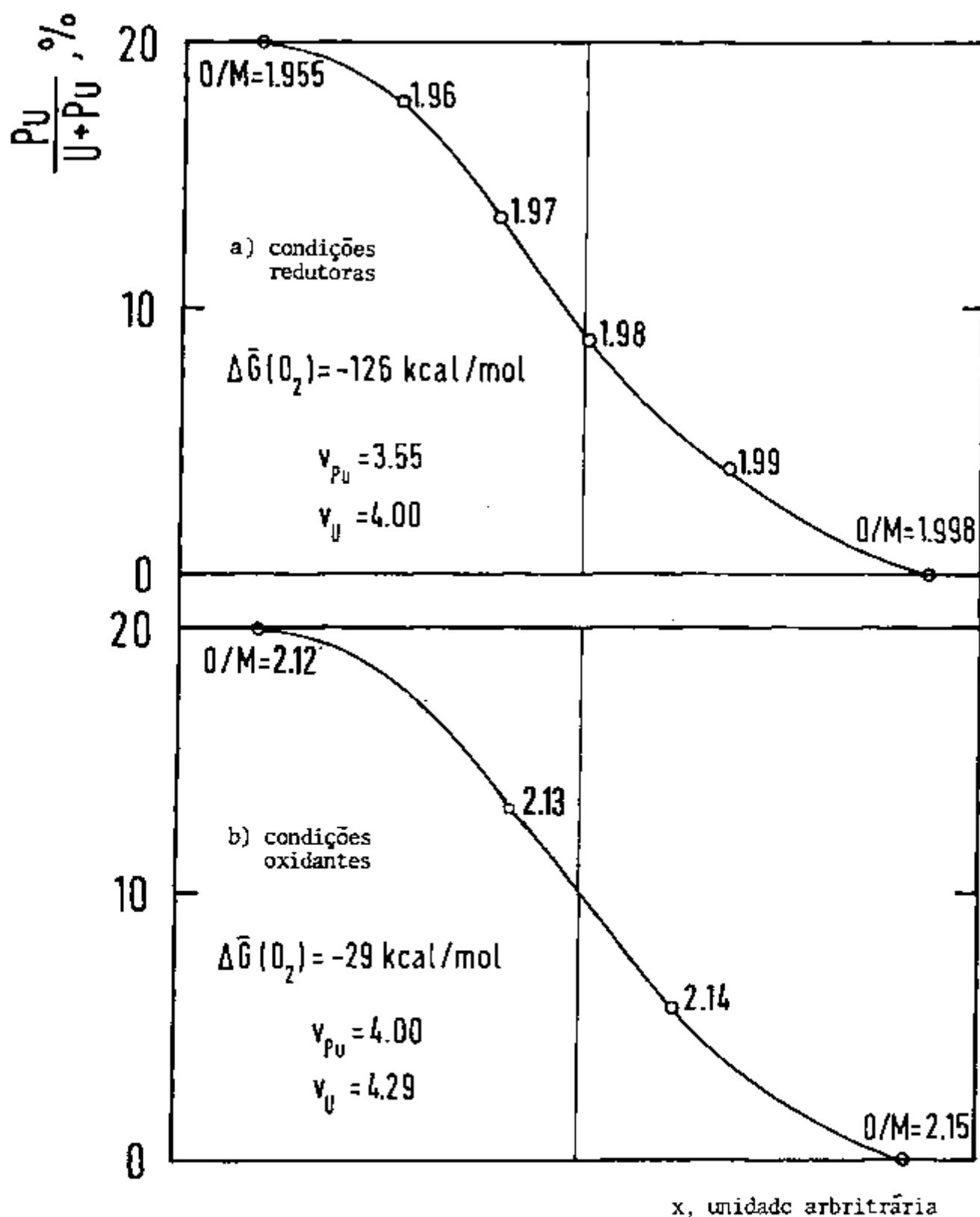


Fig. III.2 Perfis esquemáticos de interdifusão à temperatura de 1500°C , tanto para condições redutoras como oxidantes. Os gradientes de O/M, que acompanham a concentração de Pu, estão indicados ao longo da curva

pastilhas. O espectro α típico para o $(U,Pu)O_2$ apresenta duas linhas contínuas, uma grande devido ao ^{239}Pu , na energia máxima a 5,15 MeV (meia vida = $2,44 \times 10^4$ a) e uma menor do ^{238}Pu (meia vida = 86,4 a) e do ^{241}Am (meia vida = 458a) ambos a 5,50 MeV. Juntamente com as amostras foi medido o padrão de ^{244}Cm , emissor α a 5,805 MeV e meia vida igual a 17,6 a.

Na Fig. III.3 têm-se os espectros α do $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ e UO_2 antes e após os recozimentos a $1500^\circ C$, em uma atmosfera oxidante ($CO:CO_2 = 1:10$). O crescimento do pico no UO_2 evidencia a difusão do Pu no UO_2 (parte inferior da Fig. III.3). Somente o Pu está sendo medido por esta técnica. A difusão do Pu (ou a difusão do U) é evidenciada pelo decréscimo na razão de contagem a altas energias do espectro α (parte superior da Fig. III.3), após os diferentes tratamentos térmicos. O óxido misto $(U,Pu)O_2$ tem uma atividade muito maior que a do UO_2 , pois para um mesmo tempo de contagens, o espectro do $(U,Pu)O_2$ atinge 3500 contagens por canal, enquanto que o do UO_2 somente 100 (Cf. Fig. III.3). Os espectros foram analisados até a região de 5,15 MeV, portanto o ^{238}Pu e o ^{241}Am não foram utilizados nos cálculos.

O comportamento do pico a 5,15 MeV pode ser melhor interpretado utilizando-se o método de degradação de energia das partículas α ⁽¹²⁰⁾. A linha original do espectro, após os recozimentos, é alargada e deslocada para energias menores, devido à emissão de partículas α pelo átomo traça

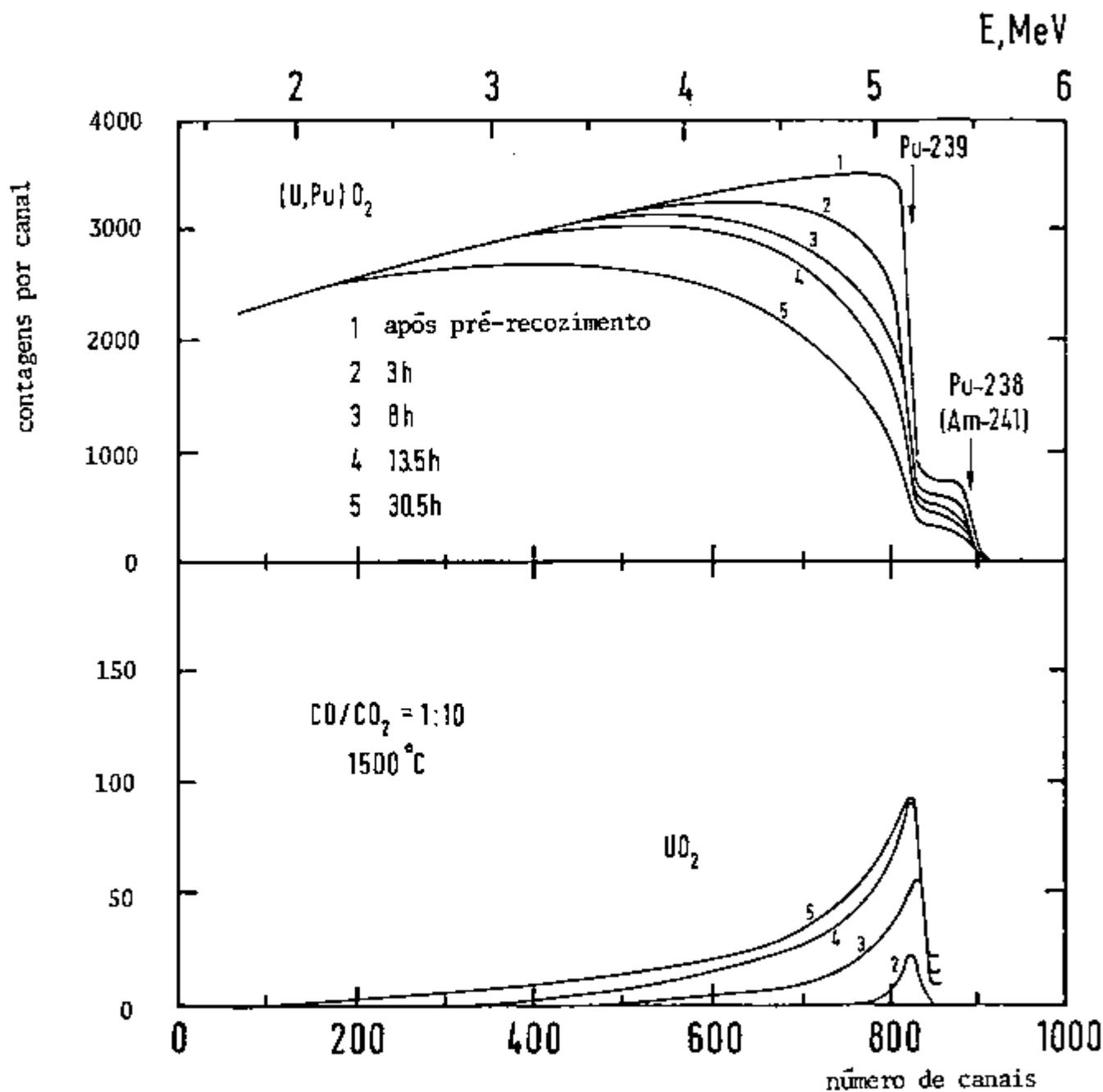


Fig. III.3 Espectro α típicos para as pastilhas de $(U,Pu)O_2$ e UO_2 antes e após os recozimentos.

dor, que está se difundindo a uma certa distância x na amostra (Cf. Fig. III.3).

Para os espectros α medidos nas condições experimentais, mencionadas na Tab. III.1, pôde-se observar que nos óxidos hiperestequiométricos há um maior decréscimo na razão de contagens do ^{239}Pu no $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, do que nos óxidos hipoestequiométricos. Em consequência, espera-se que o coeficiente de interdifusão seja maior em atmosfera oxidante do que na redutora, coincidindo assim com os experimentos de auto-difusão utilizando-se traçadores radioativos.

As contagens na Fig. III.3. que estão expressas em função da energia, são descritas em função da penetração utilizando-se as relações enumeradas na Tab. II.3. O intervalo de energia de 0 a 5,15 MeV, corresponde a uma penetração de 0 a 10,7 μm (Cf. Fig. III.4). Foram então traçadas curvas de concentração em função da penetração, como por exemplo a da Fig. III.5, e utilizado o método de Matano⁽¹⁶³⁾ para a determinação do coeficiente de interdifusão.

Nas Tabs. III.2 e III.3, para as temperaturas de 1500°C e 1580°C, respectivamente, têm-se os potenciais de oxigênio, a duração dos recozimentos e as concentrações de Pu, nas quais foram determinados os coeficientes de interdifusão utilizando-se o método Matano.

Nas Figs. III.6 a III.9 têm-se os coeficientes de interdifusão, \bar{D} , determinados pelo método de Matano utilizando-se a espectrometria α . Os \bar{D} (cm^2/s) estão representados em função de $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (ou relação O/M), sendo parâmetro a concentração de Pu nas Fig. III.6 (1500°C) e III.8 (1580°C),

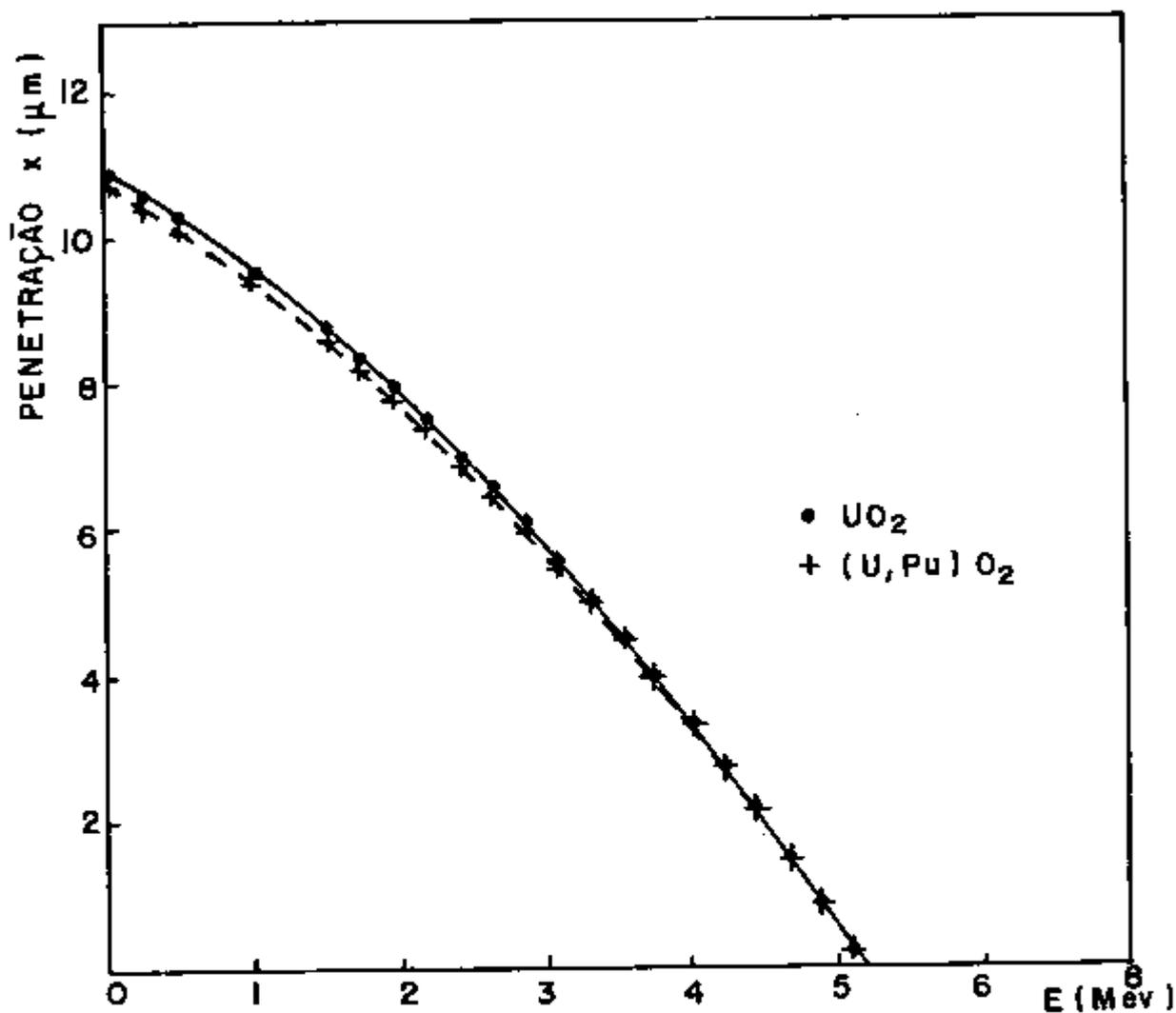


Fig. III.4. Dependência da penetração das partículas α com a energia emitida pelo nuclídeo ^{239}Pu (5,15 MeV) nos óxidos UO_2 e $(\text{U,Pu})\text{O}_2$.

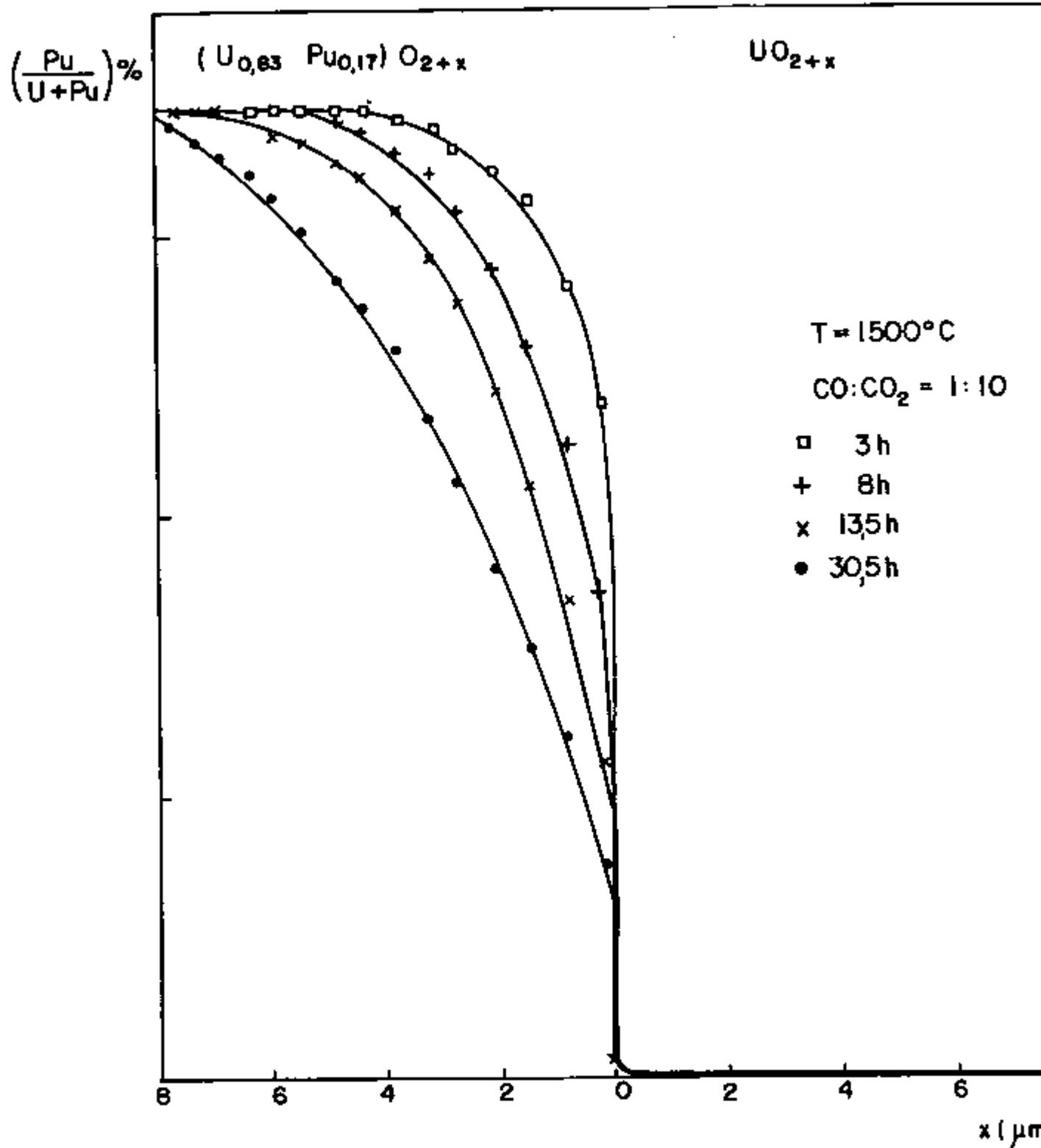


Fig. III.5 Curvas da concentração de plutônio em função da penetração, para o par $(\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ e UO_{2+x} recozidos a 1500°C em atmosfera de $\text{CO}:\text{CO}_2 = 1:10$

Tab. III.2 Análises realizadas a 1500°C para a determinação do coeficiente de interdifusão utilizando o método de Matano

$\Delta\bar{G} (O_2)$ (kcal/mol)	Duração do recozimento (h)	Análise de Matano % (Pu/U+Pu)
-29,1	4	11;13;15
	10	8;11;13;15
	26,5	5;8;11;13;15
	66	5;8;11;13
-45,3	8	5;8;11;13;15;17
	13,5	5;8;11;13;15;17
	30,5	5;8;11;13;15;17
-61,5	5,5	16
	24	13;15;17
	66	8;11;13;15;17
-77,7	23	13;15;17
	47	11;13;15;17
	113	8;11;13;15;17
-93,9	32,5	15;17
	67	13;15;17
	131	13;15;17
-110,1	103	16,8;17
	169	16;17
-126,3	35	17
	54	16;17
	118	16,5;17

Tab. III.3 Análises realizadas a 1580°C para determinação do coeficiente de interdifusão utilizando o método de Matano

$\Delta\bar{G} (O_2)$ (kcal/mol)	Duração do recozimento (h)	Análise de Matano % (Pu/U+Pu)
-24,3	19	3;5;7;9;11;13
	37	3;5;7;9
	59,5	3;5;6;7;8
	67,6	2;3;4;5
-41,2	19	5;7;9;11;13;15;16
	37	5;7;9;11;13;15
	45,5	5;7;9;11;13;14
	69	5;7;9;11;13;14
-58,1	17	7;9;11;13;15;16;17
	83	5;7;9;11;13;15;16;17
	125	5;7;9;11;13;15;16
-74,9	21	7;9;11;13;15;16;17
	41	7;9;11;13;15;16;17
	106,5	5;7;9;11;13;15;16;17
-91,8	70	3;5;7;9;11;13;15;16;16,5
	93	3;5;7;9;11;13;15;16
	117,5	3;5;7;9;11;13;15;15,5
-108,7	112,7	17
-125,6	133	16,5

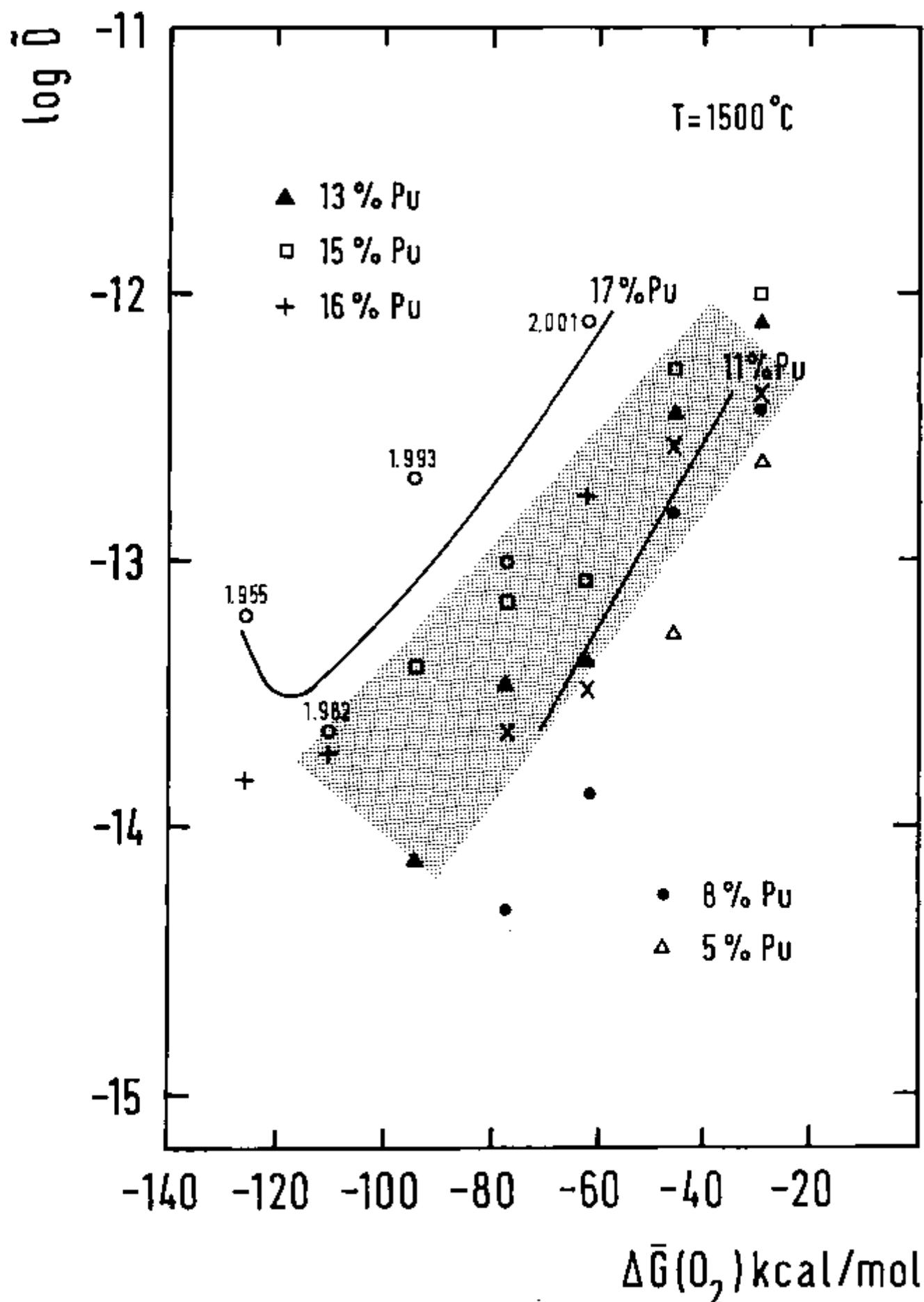


Fig. III.6 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm^2/s), em função do potencial de oxigênio, $\Delta \bar{G}(\text{O}_2)$, para $\text{UO}_{2+x} - (\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ a 1500°C ; parâmetro: conteúdo de Pu

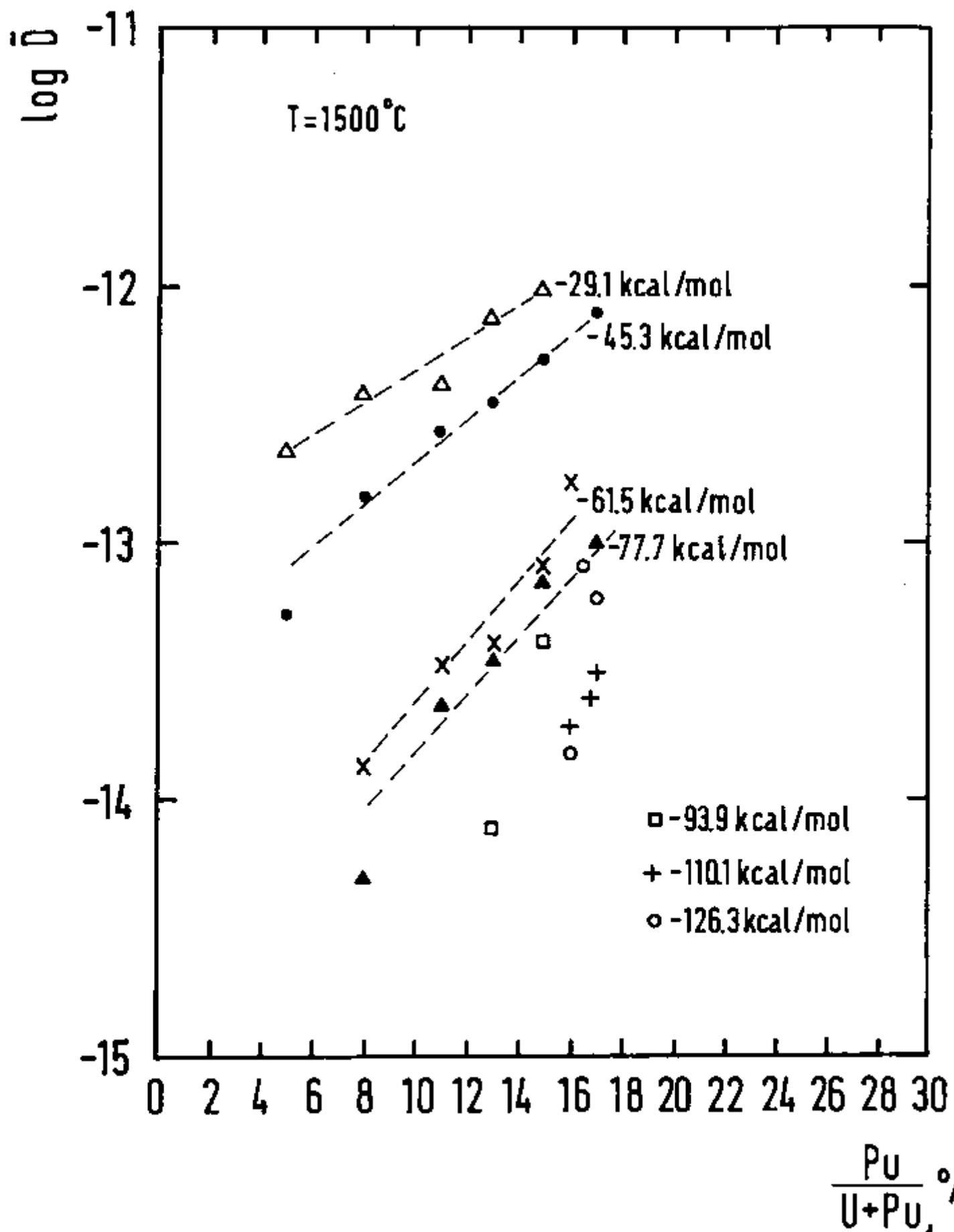


Fig. III.7 Coeficientes de interdifusão, $D(\text{cm}^2/\text{s})$, em função do conteúdo de Pu para $\text{UO}_{2+x}-(\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ a 1500°C ; parâmetro: potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$

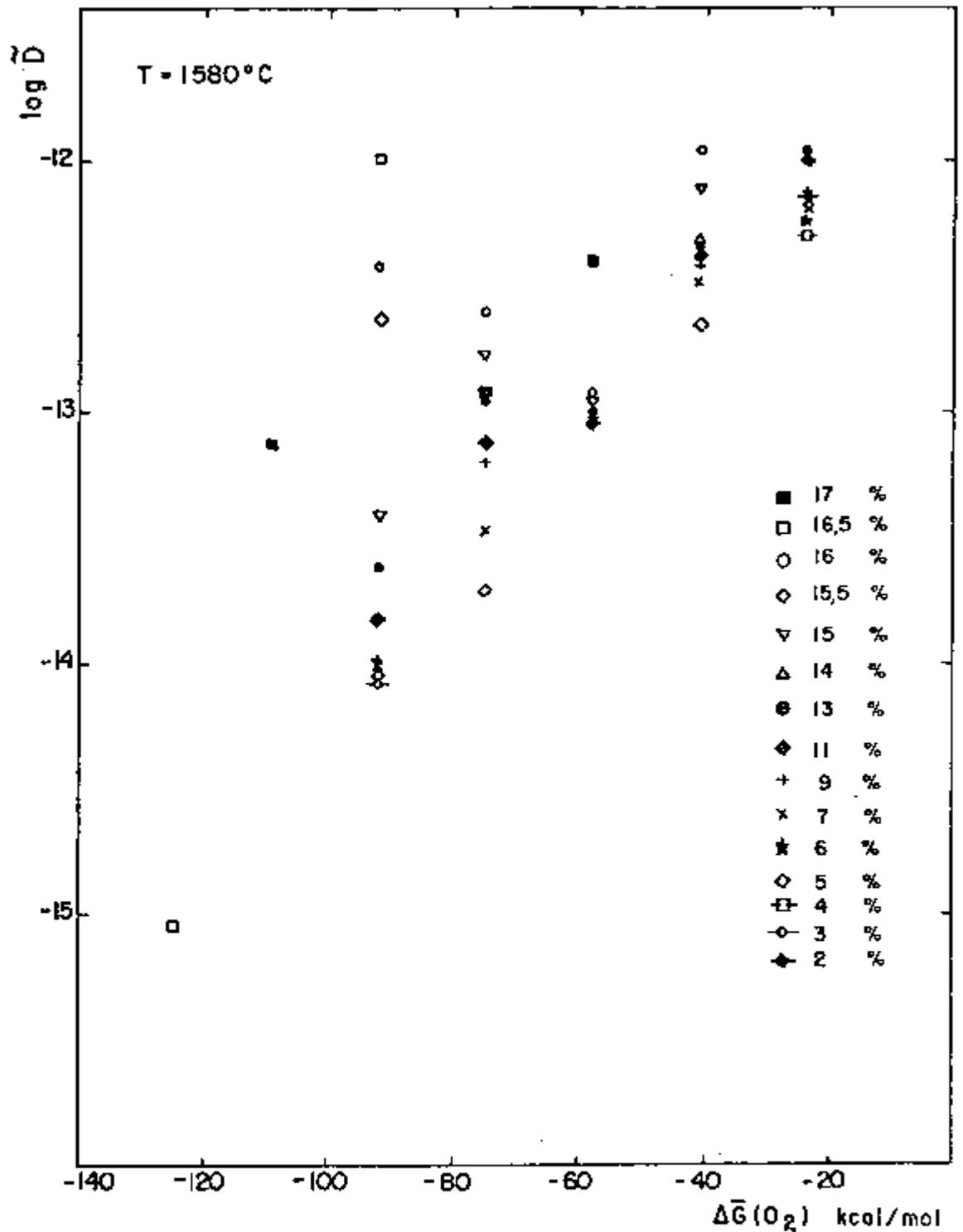


Fig. III.8 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm²/s), em função do potencial de oxigênio, $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, para $\text{UO}_{2+x} - (\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ a 1580°C; parâmetro: conteúdo de Pu

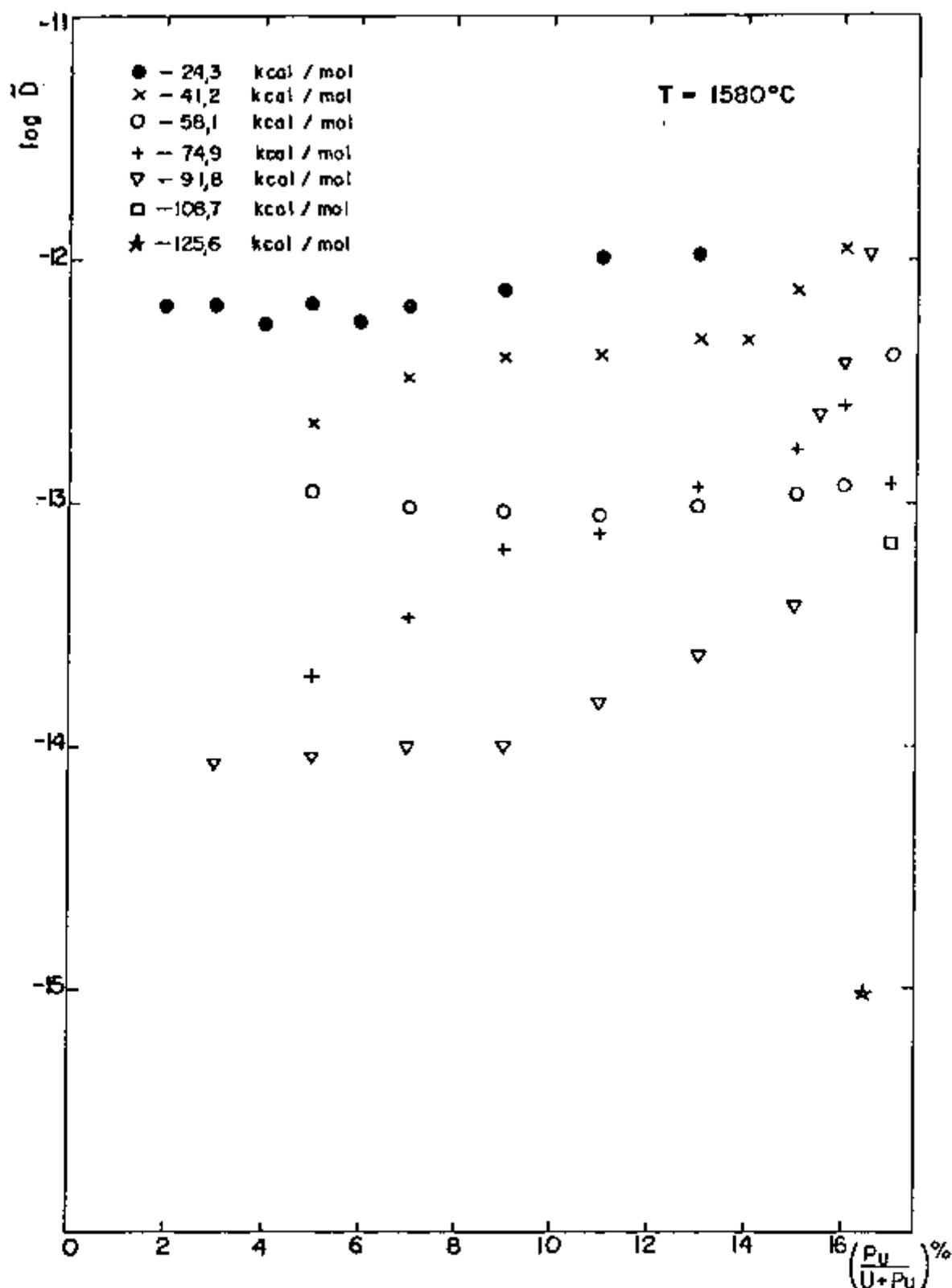


Fig. III.9 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm²/s), em função do conteúdo de Pu para $U_{2+x} - (U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$ a 1580°C; parâmetro: potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$.

e em função da concentração de Pu, sendo parâmetro o potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ nas Figs. III.7 (1500°C) e III.9 (1580°C). Estes valores representam a média de 3 a 4 medidas e o erro variou entre 5 a 10%.

Nestas figuras pode-se observar o pronunciado efeito da atmosfera de recozimento para as temperaturas de 1500°C e 1580°C, ou melhor, do potencial de oxigênio na determinação dos coeficientes de interdifusão. Para uma concentração de Pu constante, \bar{D} aumenta de duas ordens de grandeza, quando $\Delta\bar{G}(O_2)$ aumenta das condições redutoras (i.é. -120 kcal/mol) para as condições oxidantes (i.é. -30 kcal/mol). A área hachurada na Fig. III.6 indica este comportamento. Se há um mínimo, como em difusão por traçadores, não está muito claro. Para a concentração de Pu igual a 17%, um mínimo está indicado na Fig. III.6 (Cf. curva traçada) para $(O/M) \approx 1,982$, coincidindo com os resultados de experimentos de auto-difusão utilizando-se traçadores a 1500°C. Os números ao longo da curva são as relações O/M correspondentes.

Este efeito pronunciado em \bar{D} com o potencial de oxigênio era esperado baseando-se em resultados de difusão utilizando-se traçadores de U e Pu em $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$ e UO_{2+x} , em que é observado uma forte dependência de D_U e D_{Pu} com o desvio da estequiometria, Cf. Figs. I.15 e I.16, onde pode ser observado a presença do mínimo no $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$ para $(O/M) \approx 1,98$ a 1500°C (Cf. Fig. I.16).

Como foi demonstrado no Cap. I.3.C, \bar{D} é diretamen

te proporcional a D_U e D_{Pu} e, a forte dependência destes coeficientes de auto-difusão com a relação estequiométrica, provavelmente deve influenciar o comportamento de \bar{D} , e portanto poder-se-ia também esperar um mínimo nos experimentos de interdifusão, conforme a curva traçada na Fig. III.6.

Há também uma dependência de \bar{D} com o conteúdo de Pu, tanto a 1500°C como a 1580°C , que é mais pronunciada para valores de $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ baixos, isto é, para condições redutoras onde há um aumento da concentração de Pu trivalente.

É importante salientar que, apesar do potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ ser controlado e mantido constante, não pode ser esquecida a dependência da relação O/M com a concentração de Pu (Cf. Fig. III.2).

Com os resultados experimentais representados nas Figs. III.7 e III.9, foram realizados ajustes das curvas, utilizando-se o "Statistical Analysis System - SAS" do computador IBM/4341 do Departamento de Processamento de Dados do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*.

A equação que melhor ajustou foi:

$$\bar{D} = \bar{D}_{\xi=0} \exp(b \xi^2) \quad (\text{III.1})$$

b = a inclinação da reta para um potencial de oxigênio constante

* Agradeço ao Sr. Antonio Soares Gouveia pela colaboração na utilização do "Statistical Analysis System - SAS" no Departamento de Processamento de Dados do IPEN.

$$\xi = \text{a concentração em peso de } \left(\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}} \right) \%$$

Na Tab. III.4 estão os resultados obtidos para $\bar{D}_{\xi=0}$ e b utilizando-se esta equação. Os valores obtidos para $\bar{D}_{\xi=0}$ correspondem aos coeficientes de interdifusão determinados para o extremo da composição quando $N_{\text{PuO}_2} = 0$ (Cf. Eq. I.6). Considerando-se que a solução sólida é ideal, pode-se chegar à seguinte aproximação (Cf. Eq. I.6):

$$\bar{D}_{\xi=0} = D_{\text{Pu}}$$

onde o coeficiente de interdifusão corresponderá ao coeficiente de difusão do Pu no UO_2 .

Na Fig. III.10 estão os valores determinados para D_{Pu} (Cf. Tab. III.4) em função do potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, para as temperaturas de 1500°C e 1580°C . Nesta figura também estão os resultados compilados por Matzke^(18,49) em experimentos de auto-difusão do U no UO_{2+x} a 1500°C (Cf. Fig. I.15), para os quais foi ajustada a equação:

$$\log D_{\text{U}} = -10,85 + 1,5 \log x \quad (\text{III.2})$$

$x = \text{variação da estequiometria.}$

A variação da estequiometria está relacionada ao potencial de oxigênio, $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, conforme os valores enumerados na Tab. III.1. A equação III.2 foi aplicada para os valores da variação da estequiometria correspondentes aos poten-

Tab. III.4 Resultados obtidos para $\bar{D}_{\xi=0}$ e b utilizando-se a equação III.1 para as temperaturas de 1500°C e 1580°C.

T (°C)	$\Delta\bar{G}$ (O ₂) (kcal/mol)	$\bar{D}_{\xi=0}$ (cm ² /s)	b
1500	-29,1	$\begin{pmatrix} 2,09 + 0,27 \\ - 0,24 \end{pmatrix} \times 10^{-13}$	0,0070 ± 0,0008
1500	-45,3	$\begin{pmatrix} 5,79 + 1,86 \\ - 1,41 \end{pmatrix} \times 10^{-14}$	0,0106 ± 0,0019
1500	-61,5	$\begin{pmatrix} 6,67 + 1,98 \\ - 1,53 \end{pmatrix} \times 10^{-15}$	0,0118 ± 0,0014
1500	-77,7	$\begin{pmatrix} 3,34 + 1,82 \\ - 1,17 \end{pmatrix} \times 10^{-15}$	0,0127 ± 0,0023
1589	-24,3	$\begin{pmatrix} 5,64 + 0,32 \\ - 0,31 \end{pmatrix} \times 10^{-13}$	0,0038 ± 0,0007
1580	-41,2	$\begin{pmatrix} 2,15 + 0,34 \\ - 0,29 \end{pmatrix} \times 10^{-13}$	0,0054 ± 0,0009
1580	-58,1	$\begin{pmatrix} 7,42 + 2,46 \\ - 1,85 \end{pmatrix} \times 10^{-14}$	0,0032 ± 0,0016
1580	-74,9	$\begin{pmatrix} 2,51 + 0,79 \\ - 0,60 \end{pmatrix} \times 10^{-14}$	0,0077 ± 0,0015
1580	-91,8	$\begin{pmatrix} 3,97 + 2,37 \\ - 1,48 \end{pmatrix} \times 10^{-15}$	0,0159 ± 0,0027

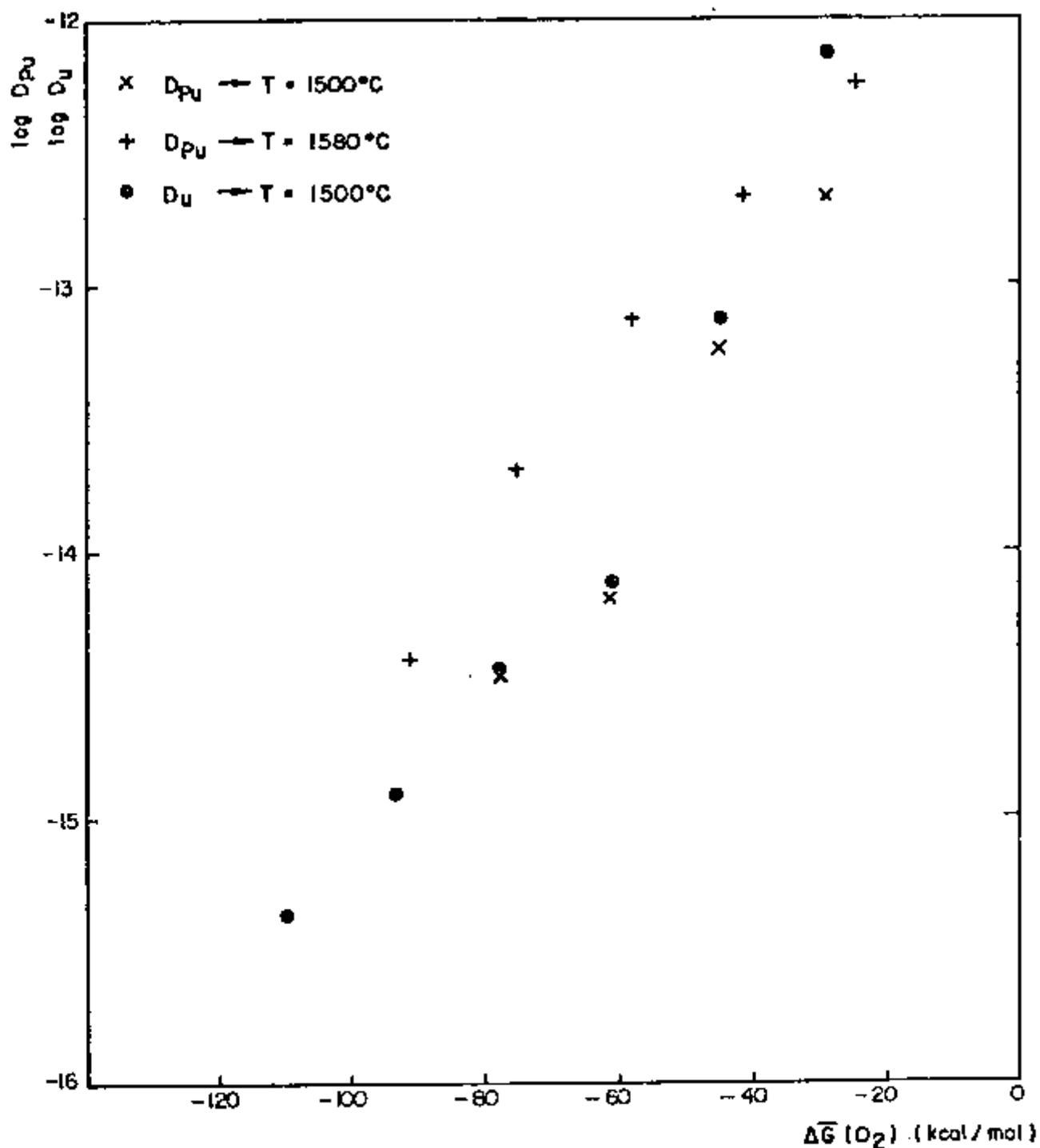


Fig. III.10 Coeficientes de difusão do plutônio D_{Pu} (cm^2/s) e urânio D_U (cm^2/s), no UO_{2+x} , em função do potencial de oxigênio $\Delta \bar{G} (O_2)$

ciais de oxigênio a 1500°C (Cf. Tab. III.1).

Neste gráfico (Fig. III.10) pode-se observar que os valores calculados para $\bar{D}_{\xi=0} = D_{\text{Pu}}$ a 1500°C , concordaram com os coeficientes de auto-difusão do U no UO_2 ^(18,49) utilizando-se o método de traçadores.

Na Fig. III.11 estão comparados os resultados obtidos a 1500°C , para uma concentração de Pu igual a 1%, com o potencial de oxigênio controlado, com os dados da literatura^(10,139,149,150,151). A representação tipo Arrhenius foi selecionada, embora este não seja o procedimento válido para a maioria dos dados publicados na literatura, pois, rigorosamente, a linha reta no diagrama de Arrhenius para a interdifusão é válida somente para a relação O/M constante e simultaneamente com o conteúdo de Pu constante. Os resultados de Butler e Meyer⁽¹⁵¹⁾ foram obtidos em elementos combustíveis em operação, onde há um gradiente de temperatura pronunciado, com importante redistribuição radial dos isótopos de U e Pu, dos produtos de fissão e de oxigênio. Portanto, são, não somente valores médios de \bar{D} , mas provavelmente representam também relações O/M diferentes e diversos níveis de dopagem ao longo do gradiente de temperatura.

Nos resultados obtidos a 1500°C (Cf. Fig. III.11), somente os experimentos realizados em condições oxidantes, que implicaram num maior valor para \bar{D} , são comparáveis com os dados da literatura e em condições redutoras os \bar{D} são menores que os da literatura. Isto pode indicar que a penetração ao longo do contorno de grão⁽¹⁷³⁾, que será discutida ainda neste capítulo, pode ter influenciado alguns dos re-

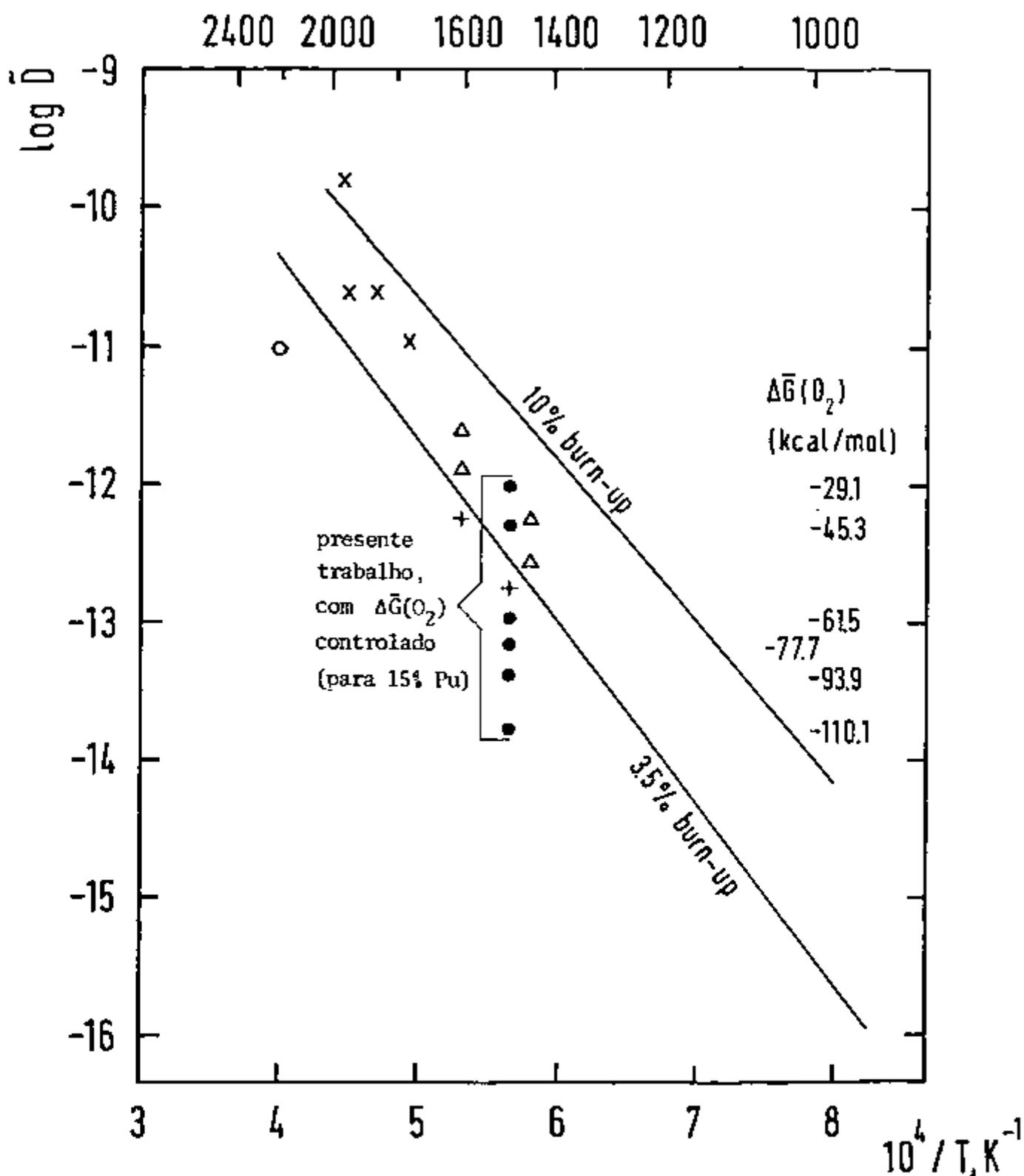


Fig. III.11 Representação tipo Arrhenius para comparação dos resultados obtidos a 1500°C (com o potencial de oxigênio controlado) com os publicados anteriormente (\bar{D} em cm^2/s).

- (a) Butler e Meyer, "in pile" - gradiente em O/M (ref.151)
- (b) Matzke, "in pile Mol 13", 1,5% taxa de queima, no início O/M=1,96 (ref. 150)
- △ (c) Theisen e Vollath, O/M=1,97 e 1,99 (ref. 149)
- × (d) Chilton e Edwards ($v_{Pu} \approx 3,8$, 16% Pu) (ref. 10)
- + (e) Matzke e Lambert (O/M > 2) (ref. 139)

sultados obtidos nestes óxidos.

Para o estudo do processo de interdifusão à temperaturas mais elevadas, foi utilizado um forno de grafite, apesar dos problemas mencionados anteriormente, relacionados com o controle da relação estequiométrica do material, pois esta relação pode variar durante o período de resfriamento, que é aproximadamente de 3 a 4 horas, dependendo da temperatura de uso. Os recozimentos foram efetuados em atmosfera de argônio purificado.

As condições experimentais empregadas, tais como temperatura, duração dos recozimentos e as relações estequiométricas determinadas após os tratamentos térmicos, estão enumeradas na Tab. III.5. Para as amostras recozidas a 1925°C durante 49,5 h não foi possível a determinação da relação estequiométrica utilizando-se o método gravimétrico, pois elas permaneceram juntas (soldaram-se) após este recozimento.

Para o estudo dos perfis de interdifusão foi utilizado um espectrômetro α de alta resolução e um analisador de microsonda eletrônico.

O roteiro para determinação dos coeficientes de interdifusão, nas amostras analisadas por espectrometria α , foi análogo ao utilizado para o forno cilíndrico. Os espectros α foram medidos antes e após cada tratamento térmico. A escala de energia foi descrita em função da penetração, utilizando-se as relações enumeradas na Tab. II.3. As curvas de concentração de $(\text{Pu}/\text{U}+\text{Pu})\%$ foram traçadas em função da penetração e aplicado o método de Matano para a de-

Tab. III.5 Condições experimentais para as pastilhas de UO_{2-x} e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2-x}$ recozidas entre $1670^{\circ}C$ e $1925^{\circ}C$ em atmosfera de argônio purificado.

T ($^{\circ}C$)	Duração dos recozimentos (h)	O/U (*)	O/M (*)
1675	70;137	1,997	1,975
1735	23;65;113;158;183;207;226;250	1,997	1,988
1845	2;7;18,25;20;23;37;43	1,997	1,974
1925	2;5;49,5	n.d.	n.d.

* = relações estequiométricas determinadas nas pastilhas utilizando-se o método gravimétrico

n.d. = não determinadas

terminação dos coeficientes de interdifusão.

Na Tab. III.6, para as temperaturas de $1675^{\circ}C$, $1735^{\circ}C$ e $1845^{\circ}C$, estão enumeradas as concentrações de $(Pu/U+Pu)\%$ nas quais foram aplicadas o método de Matano.

Na Fig. III.12 tem-se o gráfico dos coeficientes de interdifusão \bar{D} (cm^2/s) em função da concentração de Pu, para os óxidos hipoestequiométricos para diferentes temperaturas. Foi observado um aumento em \bar{D} com o acréscimo da temperatura. Conforme a Tab. III.5, pode-se afirmar que para o UO_2 a relação estequiométrica foi da ordem de 1,99 e para o $(U,Pu)O_2$, 1,97. Comparando-se as Tabs. III.5 e III.1, pode-se verificar que para a mistura do gás de $CO:CO_2$ na proporção de $10^3:1$, tem-se uma relação estequiométrica semelhante

Tab. III.6 Análises realizadas para a determinação dos coeficientes de interdifusão em amostras de UO_{2+x} - $(U,Pu)O_{2+x}$ recozidas em atmosfera de argônio purificado.

T (°C)	Duração dos recozimentos (h)	Análise de Matano % (Pu/U+Pu)
1675	137	0,5;1;2;3;4;5;16;16,5;17
1735	65	1;2
	113	1;2;3;4;5
	158	2;3;4;5;6;8;10;11;12;13;14;15
	183	2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12
	207	2;3;4;5;6;7;8;9;10
	226	2;3;4;5;6;7;8;9;10
1845	7	0,5;1
	18,25	1;2;3
	23	2;13;14
	37	2;3;4;5;6;7;11
	43	3;4;5;6;7;11

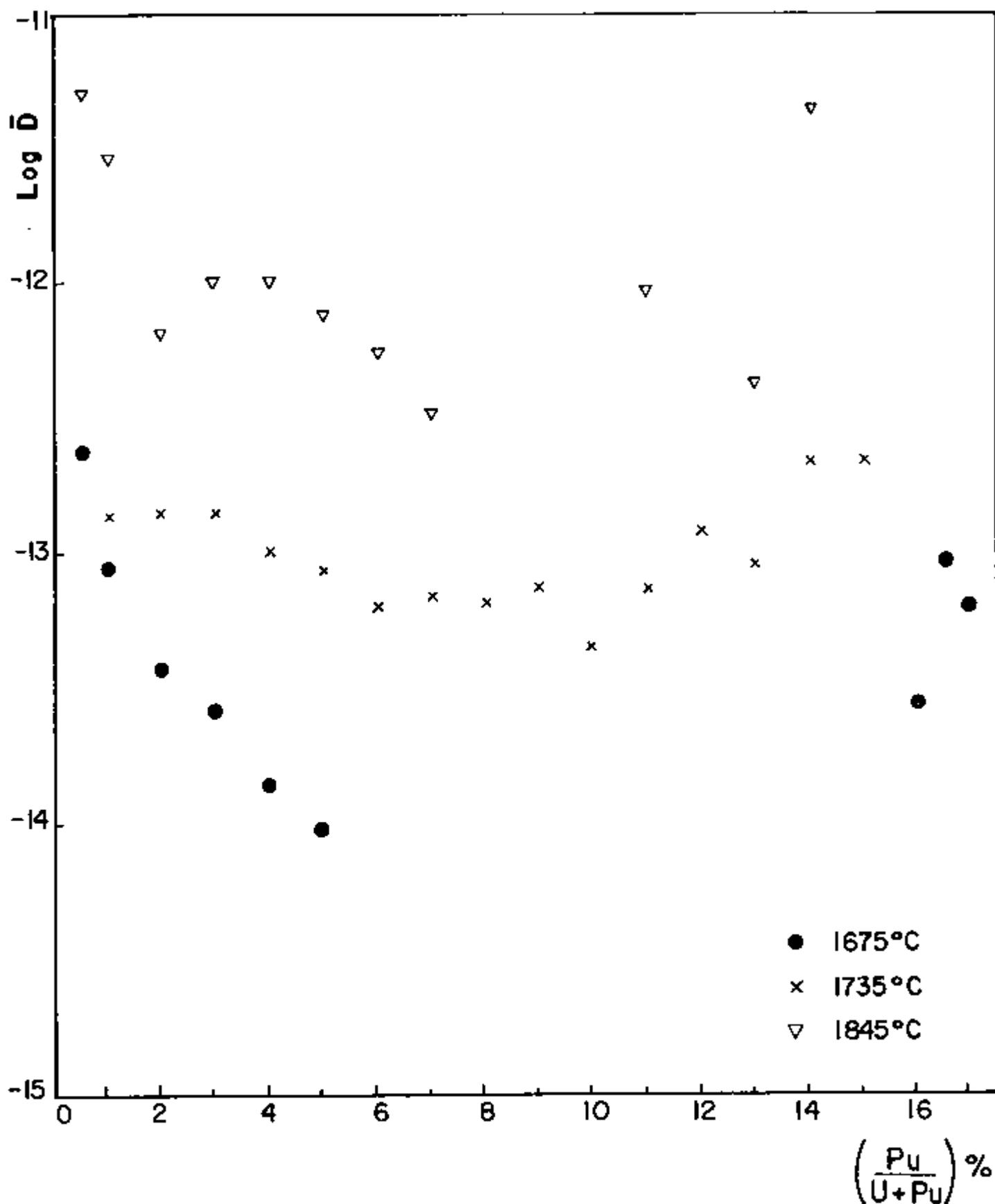


Fig. III.12 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm^2/s), em função do conteúdo de Pu para $\text{UO}_{2-x} - (\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2-x}$

ã determinada nestes experimentos, portanto, os \bar{D} determinados para os recozimentos em atmosfera de argônio purificado, podem ser comparados aos obtidos a 1500°C e 1580°C, nestas condições redutoras. O comportamento regular a 1500°C (Fig. III.7) e 1580°C (Fig. III.9) não foi observado a temperatura mais elevada .

Na Fig. III.13 tem-se a representação tipo Arrhenius para comparação dos resultados obtidos com o par $UO_{2-x} - (U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2-x}$ recozido em atmosfera de argônio purificado, com os publicados na literatura^(10,137,149,151,152,174). Neste gráfico pode-se observar que os resultados obtidos concordaram com os valores publicados por Matzke e Lambert⁽¹³⁷⁾ que utilizaram condições experimentais semelhantes a este trabalho. Os coeficientes de interdifusão calculados para estas condições experimentais não foram suficientes para a determinação da energia de ativação, pois num experimento de interdifusão, para traçar a reta na representação tipo Arrhenius é necessário que sejam simultaneamente constantes, a relação estequiométrica e a concentração de plutônio⁽⁹⁾.

As amostras de $UO_2 - (U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ recozidas a 1925°C durante 49,5 h em atmosfera de argônio no forno de grafite estavam sinterizadas após este tratamento térmico. Como não era possível separá-las para analisar no espectrômetro α , elas foram cortadas paralelamente à direção de difusão, polidas convenientemente e preparadas para as medi-

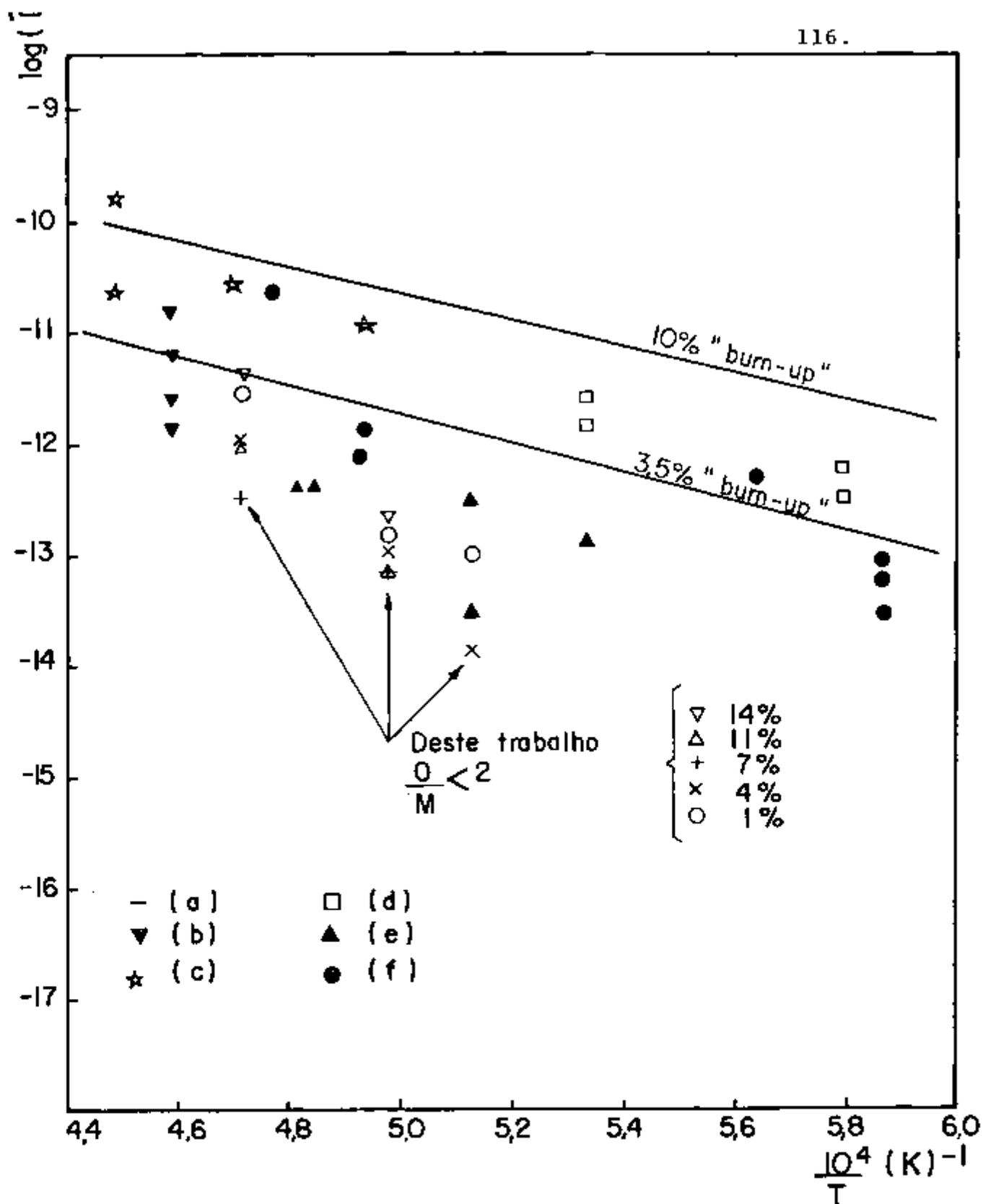


Fig. III.13 Representação tipo Arrhenius para comparação dos resultados obtidos com o par UO_{2-x} - $(\text{U,Pu})_{2-x}$, recozido em atmosfera de argônio purificado, com os publicados na literatura.

- (a) Butler e Meyer - O/M variável (ref. 151)
- (b) Gallet $1,8 < \text{O/M} < 1,87$; 50% Pu (ref. 174)
- (c) Chilton e Edwards, $v_{\text{Pu}} \approx 3,8$; 16% Pu (ref. 10)
- (d) Theisen e Vollath, O/M = 1,97 e 1,99 (ref. 149)
- (e) Matzke e Lambert $1,95 < \text{O/M} < 1,99$; 15% Pu (ref. 137)
- (f) Jean Baptiste U-Ce-O (ref. 152)

das de microsonda.* (No departamento de Metalografia do Instituto Transurânico há uma equipe especializada na preparação das amostras a serem encaminhadas para a microsonda, pois há uma série de normas que devem ser obedecidas⁽¹⁷⁵⁾, tais como dimensão, polimento, descontaminação, etc...).

Foi utilizada uma microsonda MS-46, fabricada pela firma Cameca-França. As linhas características de raios-X utilizadas foram M_{α} do urânio (3,55 KeV) e M_{β} do plutônio (3,79 keV), medidas em diversos pontos e comparados com as intensidades dos padrões de UO_2 e PuO_2 , nas mesmas condições experimentais.

Na Fig. III.14 tem-se um resultado típico da microsonda. As figuras de varredura de Raios-X mostram a profundidade de penetração de todo o Pu ao redor do grão de UO_2 . Em contraste, as linhas de varredura da parte do contorno de grão, no grão de UO_2 , mostram um perfil muito grande tanto para o U como para o Pu, indicando que o processo de interdifusão na rede é mais lento do que a penetração ao longo do contorno de grão.

Com as análises realizadas na microsonda, pôde-se constatar que o processo de interdifusão ao longo do contorno de grão foi o mecanismo predominante e que \bar{D} deve assumir valores maiores, devido à contribuição dos contornos de grãos. Chilton e Edwards⁽¹⁰⁾ também observaram esta pronunciada penetração ao longo dos contornos de grãos.

* Agradeço ao Dr. C.T. Walker pela colaboração nos trabalhos realizados na microsonda.

intensidade

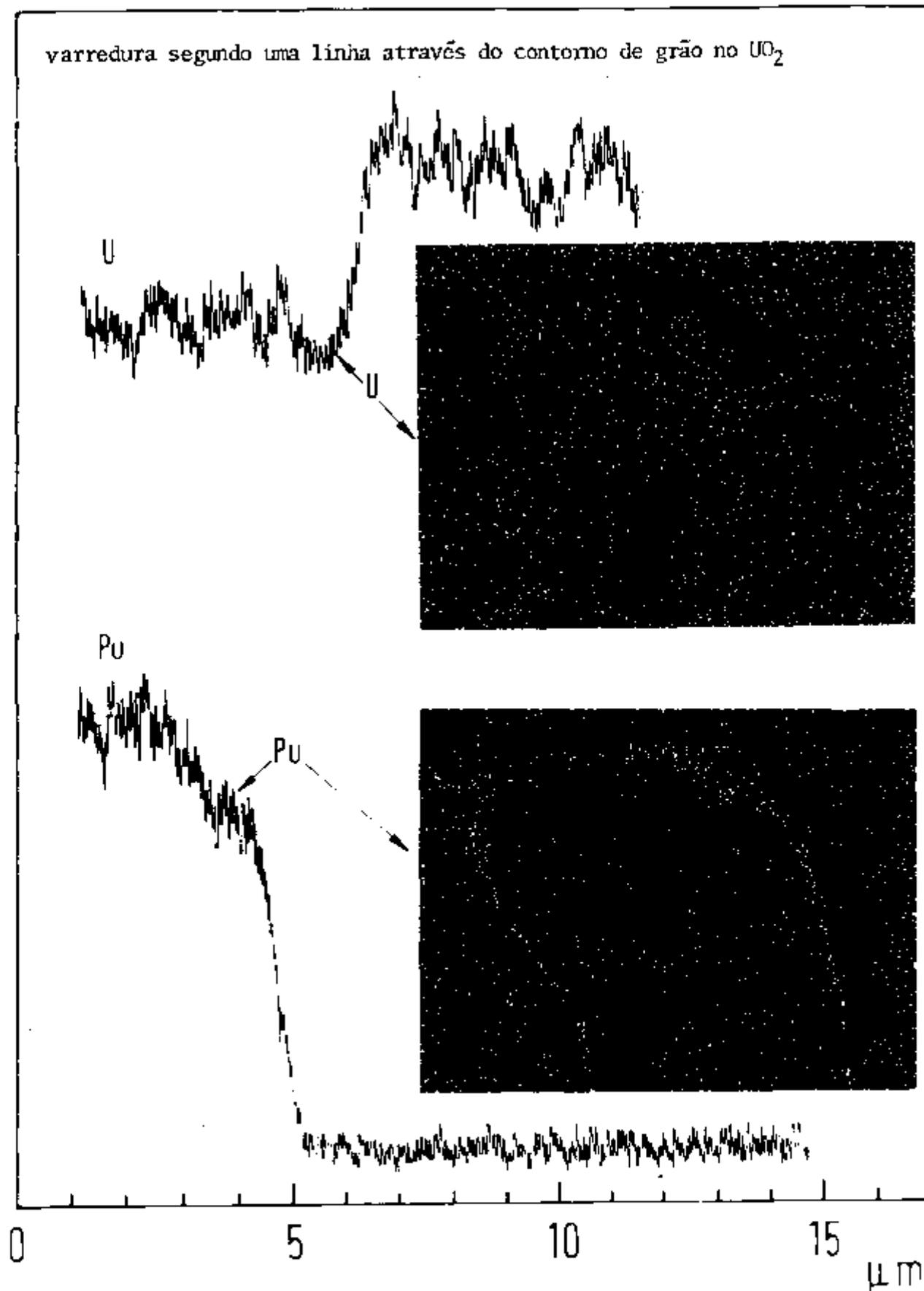


Fig. III.14 Resultado típico da análise de microsonda para o par de pastilhas sinterizado $UO_2/(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$ recozido a $1925^{\circ}C$

III.2. PASTILHAS DE UO_{2+x} e PuO_{2-x}

Em continuação ao estudo da interdifusão foram realizados experimentos em óxidos com alta concentração de plutônio.

O diagrama de fase para o sistema plutônio-oxigênio tem sido investigado até a temperatura de $1000^{\circ}C$ (50,53, 54,55,57). Para temperaturas mais elevadas, da ordem de $2200^{\circ}C$, há um diagrama empírico no Technical Report Serie - AIEA-nº 79 (56), mas são necessários mais estudos para comprovar estes resultados. Pode-se afirmar que até $2000^{\circ}C$ não se constatou a presença do óxido de plutônio hipercstequiométrico (50).

Os pré-recozimentos e recozimentos nas amostras de UO_2 e PuO_2 foram realizados no forno cilíndrico resistivo a $1600^{\circ}C$ em atmosferas controladas, empregando-se gases de CO e CO_2 em diferentes proporções.

As condições experimentais adotadas para os recozimentos a $1600^{\circ}C$, tais como mistura de gases de CO: CO_2 , potenciais de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$, as relações estequiométricas do UO_{2+x} e PuO_{2-x} tanto da literatura (54,62,71,79) como as determinadas neste trabalho utilizando-se o método gravimétrico e a duração dos recozimentos, estão enumeradas na Tab. III.7.

Os valores das relações O/Pu foram determinadas extrapolando-se para $1600^{\circ}C$ os resultados obtidos na literatura (54,79), pois não há publicações da variação do poten-

Tab. III.7 Condições experimentais para as pastilhas de UO_{2+x} e PuO_{2-x} recozidas a $1600^{\circ}C$

Mistura do gás $CO:CO_2$	$\Delta\bar{G} (O_2)$ (kcal/mol)	O/U (62,71)	O/U (*)	O/Pu (54,79)	O/Pu (*)	Duração dos recozimentos (h)
1:10 ²	-23,1	2,17	2,085	1,999	2,000	17;36;108
1:10	-40,2	2,075	2,056	1,998	2,000	65;87,5;129,8
1:1	-57,3	2,008	2,003	1,995	1,997	17;83;125
10 ² :1	-91,4	2,002	2,001	1,946	1,964	16,7;58,7;124
10 ³ :1	-108,5	2,001	1,997	1,83	1,923	24;45;120
10 ⁴ :1	-125,5	1,997	2,009	1,77	1,969	21,2;41,5;129,5

* = relações estequiométricas determinadas nas pastilhas utilizando-se o método gravimétrico

cial de oxigênio em função da relação estequiométrica para esta temperatura. Estas extrapolações da faixa de 300 a 500°C, podem causar erros na determinação da relação estequiométrica^(5,99), como mencionado anteriormente.

Como no PuO_2 é predominante o estado hipostequiométrico, ou seja, estados de valência Pu^{3+} e Pu^{4+} , ao se submeterem os óxidos UO_{2+x} e PuO_{2-x} a um recozimento a 1600°C sob atmosfera controlada, para um determinado potencial de oxigênio, haverá uma grande variação da relação estequiométrica. Na Fig. III.15, para os três óxidos UO_2 , $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_2$ e PuO_2 , estão representadas as curvas do potencial de oxigênio em função da relação estequiométrica. Ao se utilizarem os óxidos UO_{2+x} e $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$ a variação alcançou valores de 0,04, mas com os UO_{2+x} e PuO_{2-x} , dependendo do potencial de oxigênio aplicado, pode ser superior a 0,15.

Para o estudo dos perfis de interdifusão, foi utilizado um espectrômetro α de alta resolução. Obedecendo-se o mesmo roteiro de trabalho adotado anteriormente nos experimentos com atmosfera controlada, foram determinados os coeficientes de interdifusão utilizando-se o método de Hall⁽¹⁶⁴⁾ e de Matano⁽¹⁶³⁾.

Na Tab. III.8, para a temperatura de 1600°C, estão enumerados os potenciais de oxigênio, duração dos recozimentos e as concentrações de Pu nas quais foram determinados os coeficientes de interdifusão utilizando-se o método de Hall e de Matano.

O método de Hall foi aplicado para as concentra-

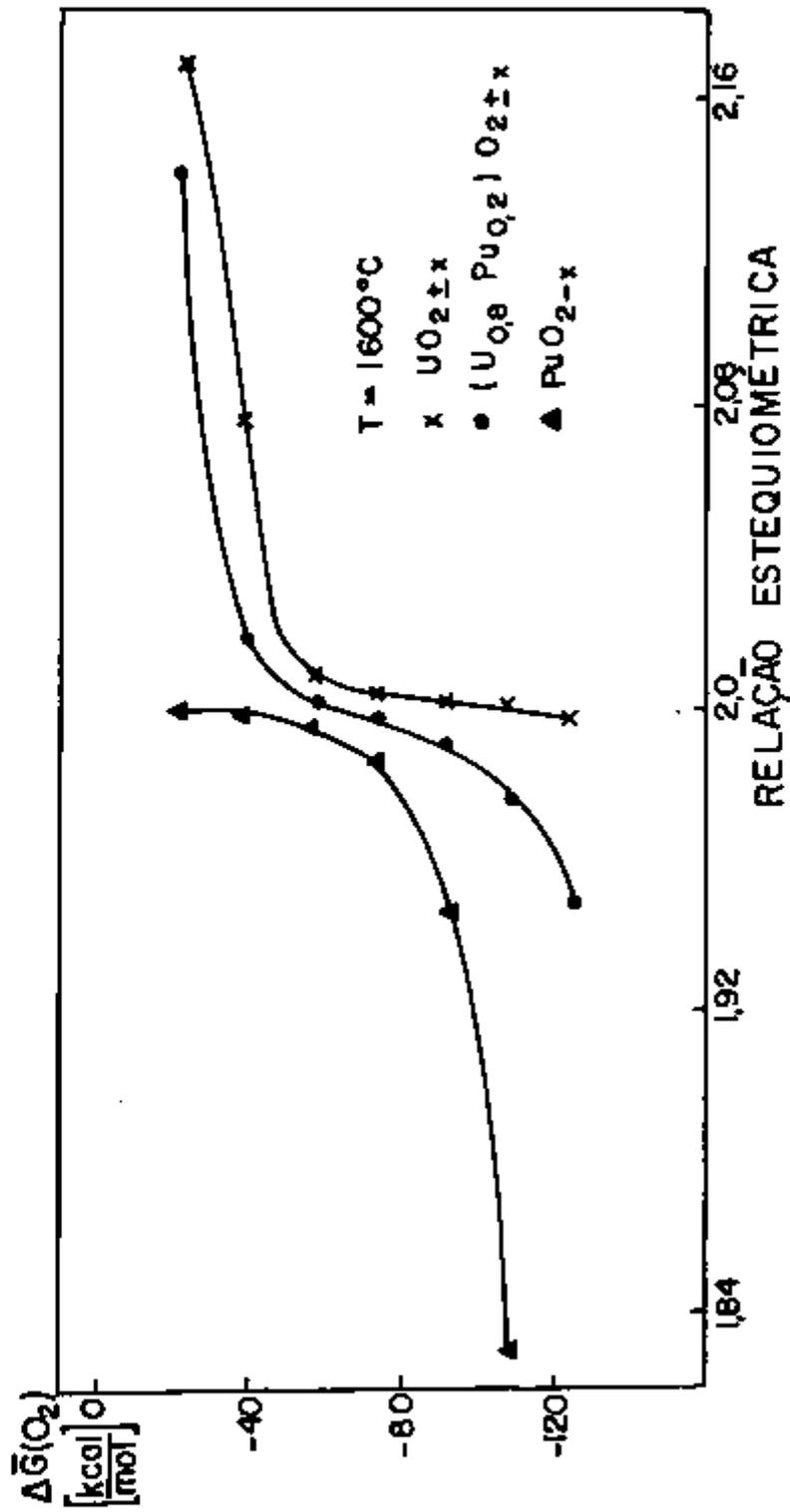


Fig. III.15 Potencial de oxigênio em função da relação estequiométrica, para os óxidos $\text{UO}_{2\pm x}$, $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{2\pm x}$ e PuO_{2-x} , à temperatura de 1600°C

Tab. III.8 Análises realizadas a 1600°C nas pastilhas de $\text{UO}_{2+x} - \text{PuO}_{2-x}$ para a determinação do coeficiente de interdifusão utilizando-se o método de Matano e de Hall

$\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (kcal/mol)	Duração do recozimento (h)	Análise de Matano % de Pu	Análise de Hall % de Pu
-23,1	17	10;20;30;40;50	
	36	5;10;20;30	
	108	5;10	
-40,2	65	20;30;40;50;60;70;80	
	87,5	50;60;70;80	
	129,8	10;20;30;40;50	
-57,3	17	50;60;70;80;90	
	83	30;40;50;60;70;80	
	125	30;40;50;60;70	
-91,4	16,7	-	
	58,7	90	93;95;96;97;98;99;99,5
	124	90	85;90;93;95;96;97;98;99
-108,5	24	80;85	80;85
	45	80;85;90	80;85;90;92
	120	80;90	85;90;92;95
-125,5	21,2	90;95	97;98;99,5
	41,5	90;95	90;92;94;96;98;99
	129,5	90;95	90;97;98;99,5

ções extremas, região em que o método de Matano introduz erros, por causa da imprecisão no cálculo da área e da tangente. Na Fig. III.16 tem-se um exemplo da curva experimental (C/C_0) em função da penetração traçada no papel gaussiano-aritmético, considerando-se a região de altas concentrações (Cf. tópico I.6.B), para o par de amostras $UO_{2-x} - PuO_{2-x}$, recozidos a $1600^\circ C$ durante 41,5 h em atmosfera de $CO:CO_2 = 10^4:1$ ($\Delta \bar{G}(O_2) = -125,5$ kcal/mol).

Neste método, é a interface de Matano que determina a origem das abscissas no papel gaussiano-aritmético. As equações utilizadas para a determinação dos coeficientes de interdifusão deduzidas no tópico I.6.B são:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} [1 + \Theta(u)]$$

onde $u = h\lambda + k$; $\lambda = x / \sqrt{t}$

e h e k são, respectivamente, a inclinação e a intersecção da porção linear da curva de concentração normalizada (C/C_0).

Determinando-se h e k para esta reta obtêm-se:

$$h = \Delta u / \Delta(x / \sqrt{t}) = 61,84 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1} \sqrt{s})$$

$$k = 0,91$$

A equação para determinação do coeficiente de interdifusão para altas concentrações é

$$\bar{D} = \frac{1}{4h^2} \left\{ 1 - k \sqrt{\pi} e^{u^2} [1 - \Theta(u)] \right\}$$

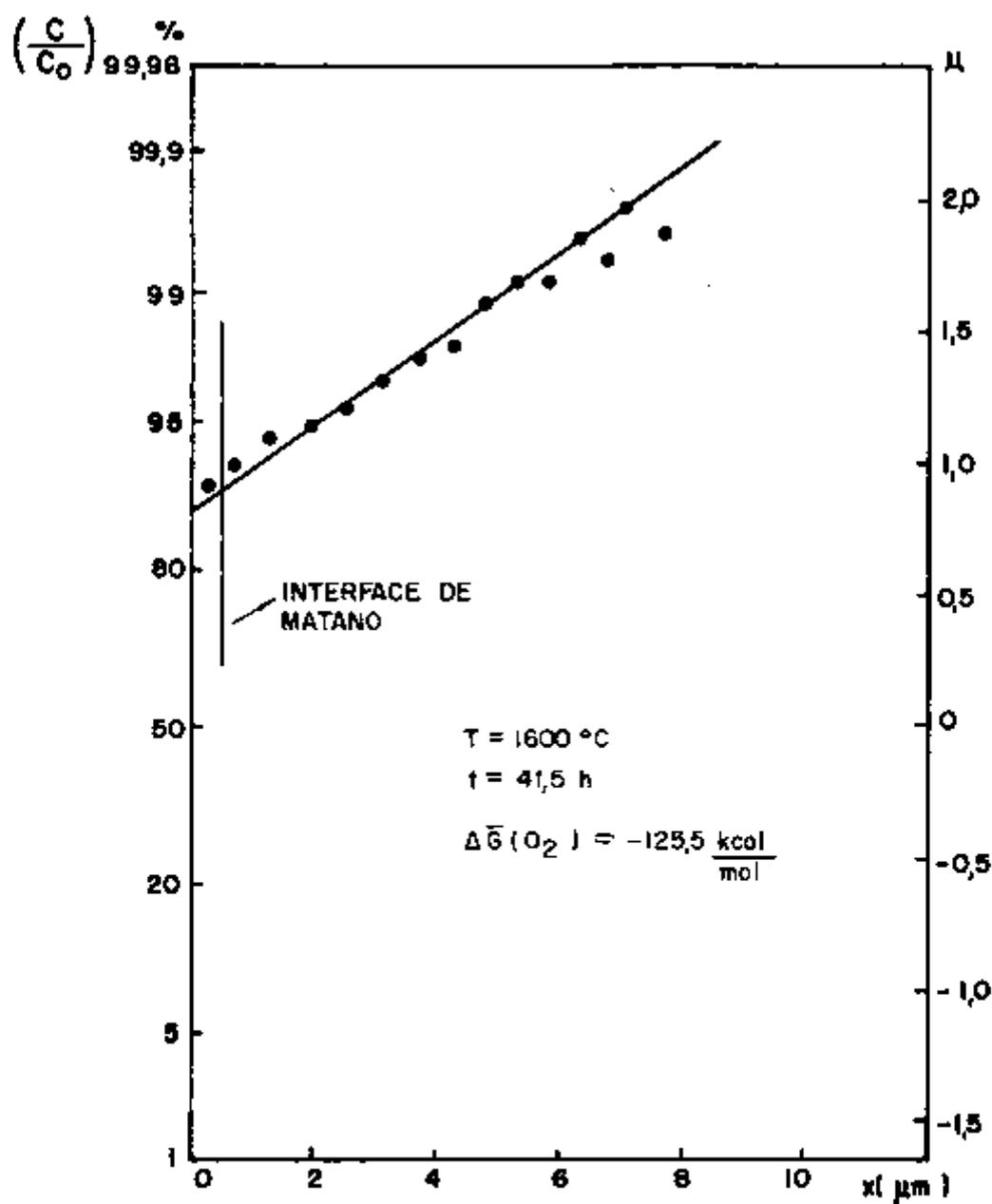


Fig. III.16 Gráfico da probabilidade de (C/C_0) em função da penetração (μm) para o par $\text{UO}_{2-x}/\text{PuO}_{2-x}$ re-cozidos a 1600°C durante $41,5\text{ h}$ em atmosfera de $\text{CO}:\text{CO}_2=10^4:1$ ($\Delta \bar{G}(\text{O}_2) = -125,5\text{ kcal/mol}$).

Substituindo-se os valores h e k obtêm-se os valores de \bar{D} enumerados na Tab. III.9.

Tab. III.9 Coeficiente de interdifusão para altas concentrações utilizando-se o método de Hall

(C/C_0)	u	$e^{u^2} [1 - \theta(u)]$	$\bar{D}(\text{cm}^2/\text{s})$
0,90	0,91	0,4578	$1,71 \times 10^{-13}$
0,92	1,0	0,4349	$1,95 \times 10^{-13}$
0,94	1,1	0,4024	$2,29 \times 10^{-13}$
0,96	1,24	0,3723	$2,61 \times 10^{-13}$
0,98	1,46	0,3371	$2,98 \times 10^{-13}$
0,99	1,65	0,3043	$3,33 \times 10^{-13}$

Como este papel gaussiano-aritmético não é freqüentemente utilizado em cálculos, o roteiro obedecido na determinação de \bar{D} foi detalhadamente descrito.

Nas Figs. III.17 e III.18 estão os coeficientes de interdifusão, \bar{D} , determinados pelo método de Matano e Hall utilizando-se a espectrometria α . Os $\bar{D}(\text{cm}^2/\text{s})$ estão representados na Fig. III.17 em função de $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (ou relação O/M), sendo parâmetro a concentração de Pu e na Fig. III.18 em função da concentração de Pu, sendo parâmetro o potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$. Alguns resultados foram omi

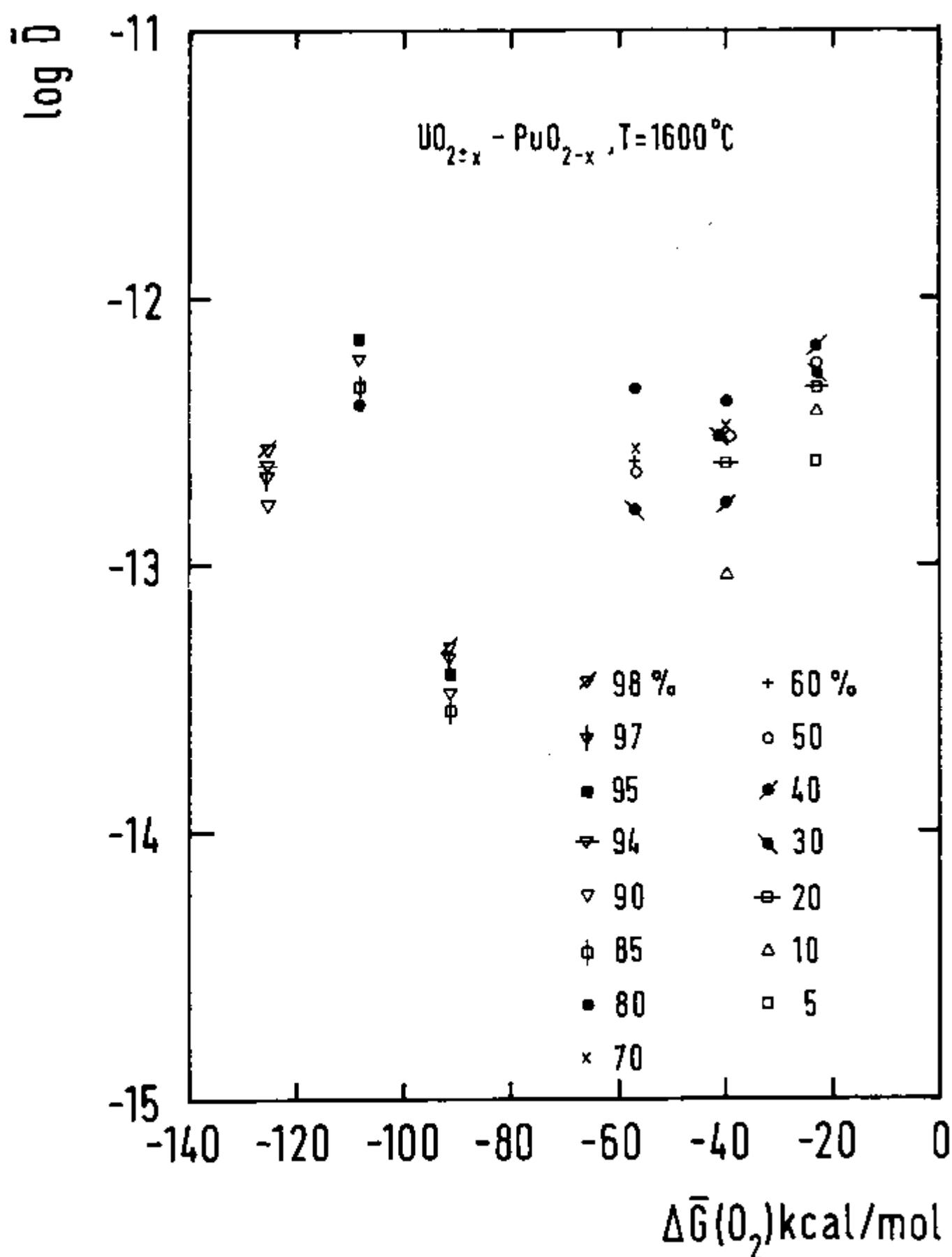


Fig. III.17 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm^2/s), em função do potencial de oxigênio, $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, para $\text{UO}_{2+x} - \text{PuO}_{2-x}$ a 1600°C ; parâmetro: conteúdo de Pu

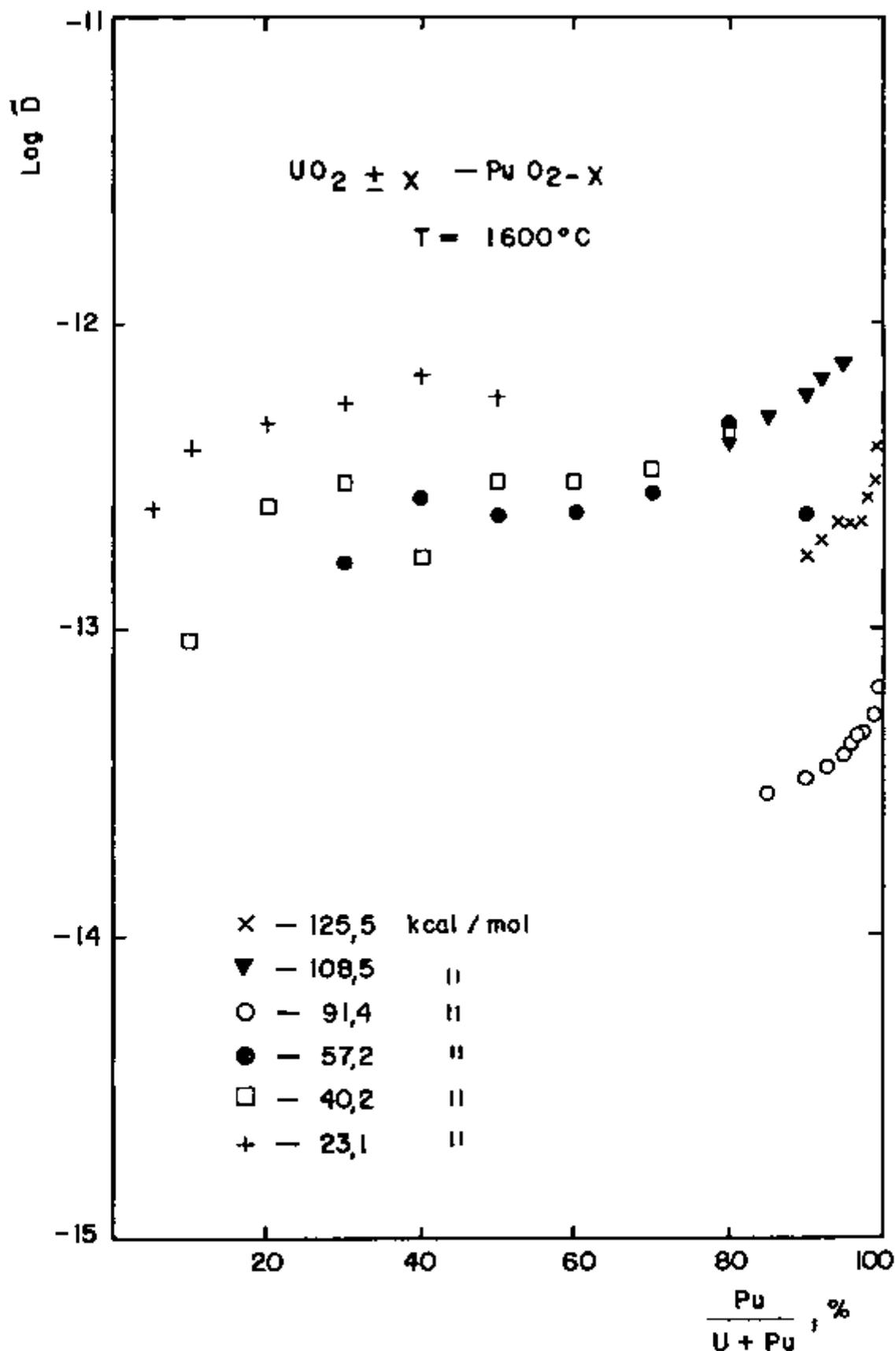


Fig. III.18 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm²/s), em função do conteúdo de Pu para $UO_{2+x} - PuO_{2-x}$ a 1600°C; parâmetro: potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$

tidos da Fig. III.17 para evitar excesso de pontos no gráfico e facilitar a apresentação; portanto, há um menor número de pontos na Fig. III.17 do que na Fig. III.18.

Os \bar{D} variam com $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ e com o conteúdo de Pu numa proporção bem menos pronunciada que em resultados obtidos com os pares de $\text{UO}_2 / (\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_2$.

Na Fig. III.18 pode-se observar que os coeficientes de interdifusão aumentam com a concentração de Pu. Matzke⁽¹⁵⁰⁾ também observou este comportamento em amostras de $(\text{U}_{0,32}\text{Pu}_{0,68})\text{O}_{1,96}$ e UO_2 irradiadas no reator BR-2 em Mol. A temperatura da interface de $\text{UO}_2 - (\text{U,Pu})\text{O}_2$ durante a irradiação foi da ordem de 2200°C . Matzke observou que a irradiação, em temperaturas elevadas ($2250 \pm 100^\circ\text{C}$), com altas taxas de fissão, não influenciava drasticamente a difusão dos íons de U e de Pu e o valor médio determinado para \bar{D} foi da ordem de $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Comparando-se os \bar{D} determinados para o par $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$, para concentrações no intervalo de 0 a 20% de Pu (Cf. Fig. III.18), com os resultados obtidos para o sistema $\text{UO}_2 - (\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_2$ recozidos a 1500°C e 1580°C (Cf. Figs. III.7 e III.9), pode-se verificar uma concordância nos valores de \bar{D} para os potenciais de oxigênio elevados (condições oxidantes).

No estudo do processo de interdifusão no par $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$, pode-se concluir que \bar{D} é quase independente da concentração de Pu (para altas concentrações de Pu) e há também uma dependência menos pronunciada de \bar{D} com $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ em relação aos sistemas analisados com menor concentração de Pu.

III.3. MONOCRISTAIS DE UO_{2+x} e $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$

Nas pastilhas sinterizadas de UO_2 e $(U,Pu)O_2$ o mecanismo predominante de interdifusão é ao longo do contorno de grão, como mencionado anteriormente, em análises realizadas na microsonda. O \bar{D} determinado, para estes óxidos, depende de uma combinação dos coeficientes de difusão: por volume e ao longo dos contornos de grãos.

Para evitar a contribuição ao longo dos contornos de grãos e medir somente a interdifusão por volume, foram realizados experimentos com os monocristais.

Na Tab. III.10 estão enumeradas as condições experimentais para os recozimentos a $1600^\circ C$ em atmosfera controlada (empregando-se misturas de gases $CO:CO_2$ em diferentes proporções) e as respectivas relações estequiométricas, tanto da literatura (62,71,90,91) como as determinadas nos monocristais UO_{2+x} e $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$, utilizando-se o método gravimétrico. Pelo menos três recozimentos foram realizados para um potencial de oxigênio constante.

Na Fig. III.19 têm-se alguns exemplos dos perfis de interdifusão nos monocristais de $(U,Pu)O_{2+x}$, obtidos com o auxílio de um espectrômetro α de alta resolução. Somente os perfis dos monocristais de $(U,Pu)O_{2+x}$ foram desenhados, pois contém uma concentração maior de Pu, comparativamente ao UO_{2+x} . Para potenciais de oxigênio elevados (condições oxidantes) os perfis de difusão se aprofundam, mais acentuadamente, nos cristais e, em condições redutoras, são mais su-

Tab. III.10 Condições experimentais para os monocristais de $\text{UO}_{2\pm x}$ / $(\text{U}_{0,82}\text{Pu}_{0,18})\text{O}_{2\pm x}$ recozidos a 1600°C

Mistura do gás $\text{CO}:\text{CO}_2$	$\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$ (kcal/mol)	O/U (62,71)	O/U (*)	O/M (90,91)	O/M (*)	Duração do recozimento (h)
$1:10^2$	-23,1	2,17	2,118	2,14	2,091	17;36;108
1:10	-40,2	2,075	2,054	2,018	2,017	65;87,5;129,8
1:1	-57,3	2,008	2,009	2,001	nd	17;83;125
10:1	-74,3	2,004	2,004	1,997	1,998	24;93;75;135
$10^2:1$	-91,4	2,002	2,002	1,991	nd	16,7;58,7;124
$10^4:1$	-125,5	1,997	2,002	1,948	2,001	21,2;41,5;129,5

* = relações estequiométricas determinadas nos monocristais utilizando-se o método gravimétrico

nd = não determinado

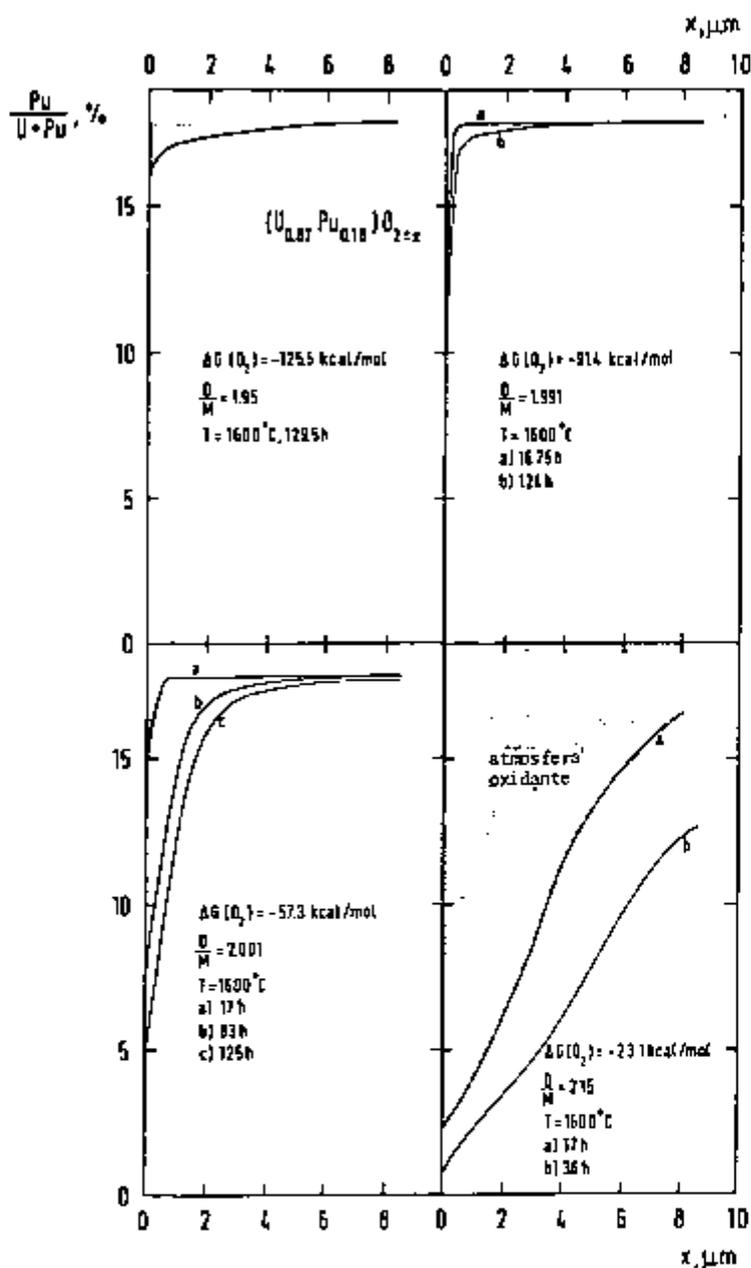


Fig. III.19 Perfis parciais de interdifusão nos monocristais de $(U,Pu)O_{2+x}$, mostrando a dependência do processo de interdifusão no U-Pu para diferentes recozimentos (área pontilhada para o primeiro recozimento) a $1600^{\circ}C$ com o potencial de oxigênio constante. As relações O/M se referem aos monocristais de $(U,Pu)O_{2+x}$.

perficiais.

Os métodos de Hall e de Matano foram aplicados para a determinação dos coeficientes de interdifusão, conforme as especificações da Tab. III.11. Os valores de \bar{D} resultantes estão nas Figs. III.20 e III.21. Pode-se observar a pronunciada dependência do \bar{D} com o potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ (Cf. Fig. III.20) e também a dependência de \bar{D} com o conteúdo de Pu, que é mais pronunciada para valores de $\Delta\bar{G}(O_2)$ baixos (condições redutoras) do que para condições oxidantes (Cf. Fig. III.21). Alguns resultados foram omitidos da Fig. III.20 para evitar excesso de pontos no gráfico e facilitar a apresentação; portanto, há um menor número de pontos na Fig. III.20 do que na Fig. III.21.

Foi verificada uma dependência semelhante àquela encontrada nos resultados dos coeficientes de auto-difusão⁽¹³⁰⁾ (Fig. I.16) e dos coeficientes de interdifusão (Fig. III.20), em função do potencial de oxigênio. Nos experimentos de auto-difusão em $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2+x}$, Lambert⁽¹³⁰⁾ utilizou os monocristais fornecidos também pela firma Nukem/Alken de Hanau - Alemanha e adotou a notação abreviada $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ ao invés de $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_2$.

A saturação em D observada a $1500^\circ C$ (Fig. I.16), para $\Delta\bar{G}(O_2) < -120$ kcal/mol, pode também, descrever os resultados de D e \bar{D} a $1600^\circ C$, e a linha tracejada na Fig. III.20 entre os pontos de $-91,4$ kcal/mol ($CO:CO_2 = 10^2:1$) e $-125,5$ kcal/mol ($CO:CO_2 = 10^4:1$) indicá este comportamento. Esta analogia entre os coeficientes de auto-difusão e de in

Tab. III.11 Análises realizadas a 1600°C para a determinação do coeficiente de interdifusão utilizando o método de Matano e de Hall

$\Delta\bar{G}$ (O ₂) (kcal/mol)	Duração do recozimento (h)	Análise de Matano % (Pu/U+Pu)	Análise de Hall % (Pu/U+Pu)
-23,1	17	3;5;7;9;11;13;14;15	
	36	3;5;7;9;11;12	
	108	3;5;7;8	
-40,2	65	13;14,1;14,5	
	87,5	4;5;6;7;8	
	129,8	4;5;6;7;8	
-57,3	17	16;17	
	83	9;11;13;15;16;17;17,5	
	125	7;9;11;13;15;16;17;17,5	
-74,3	24	-	
	93,7	-	
	135	-	17,1;17,3;17,4;17,6;17,7;17,8
-91,4	16,7	-	
	58,7	-	
	124	-	16,9;17,1;17,3;17,4;17,6;17,7;17,8
-125,5	21,2	-	
	41,5	-	
	129,5	-	16,9;17,1;17,3;17,4;17,5

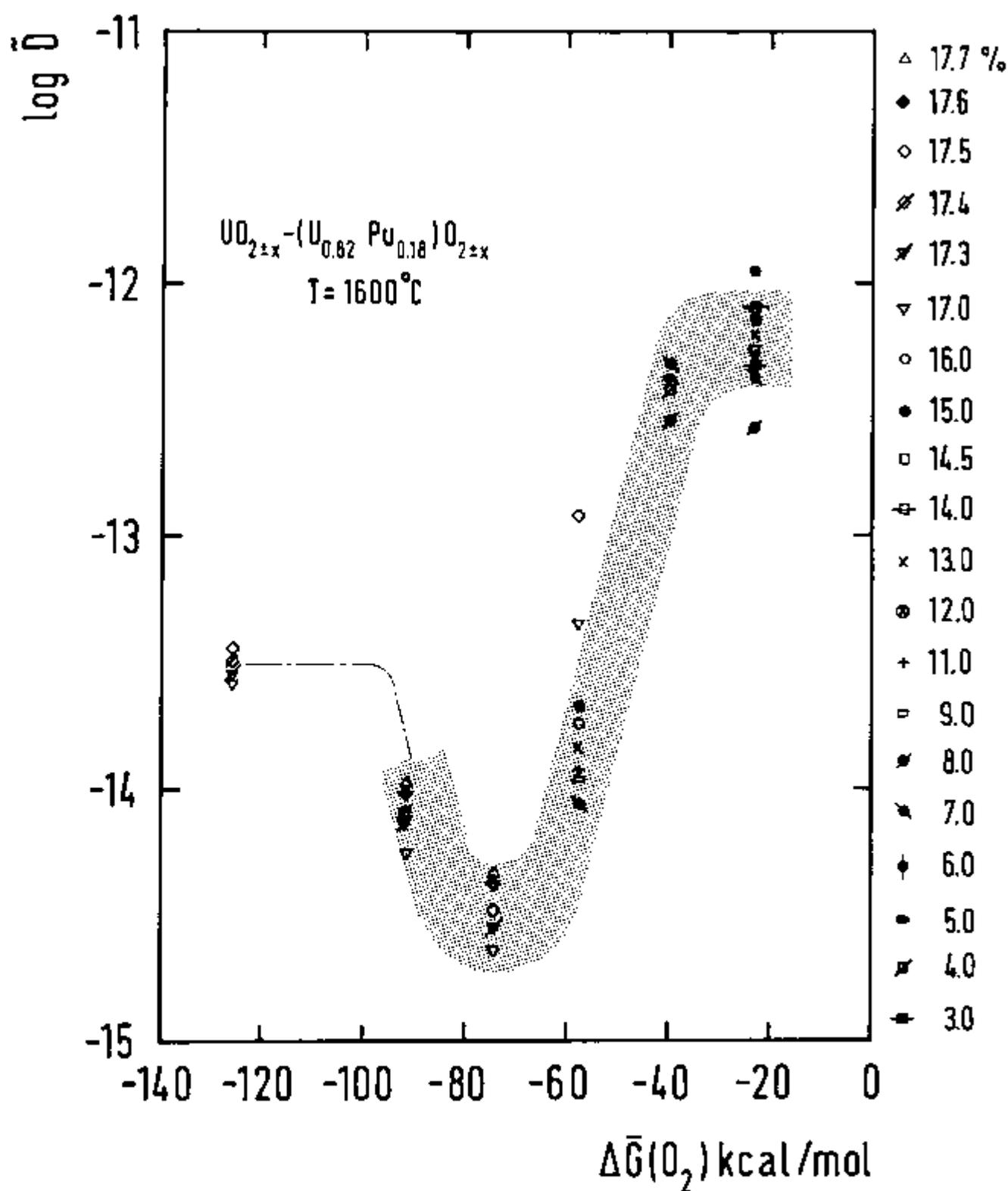


Fig. III.20 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm^2/s), em função do potencial de oxigênio, $\Delta \bar{G}(O_2)$, para $UO_{2\pm x} - (U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2\pm x}$ a $1600^{\circ}C$; parâmetro: conteúdo de Pu

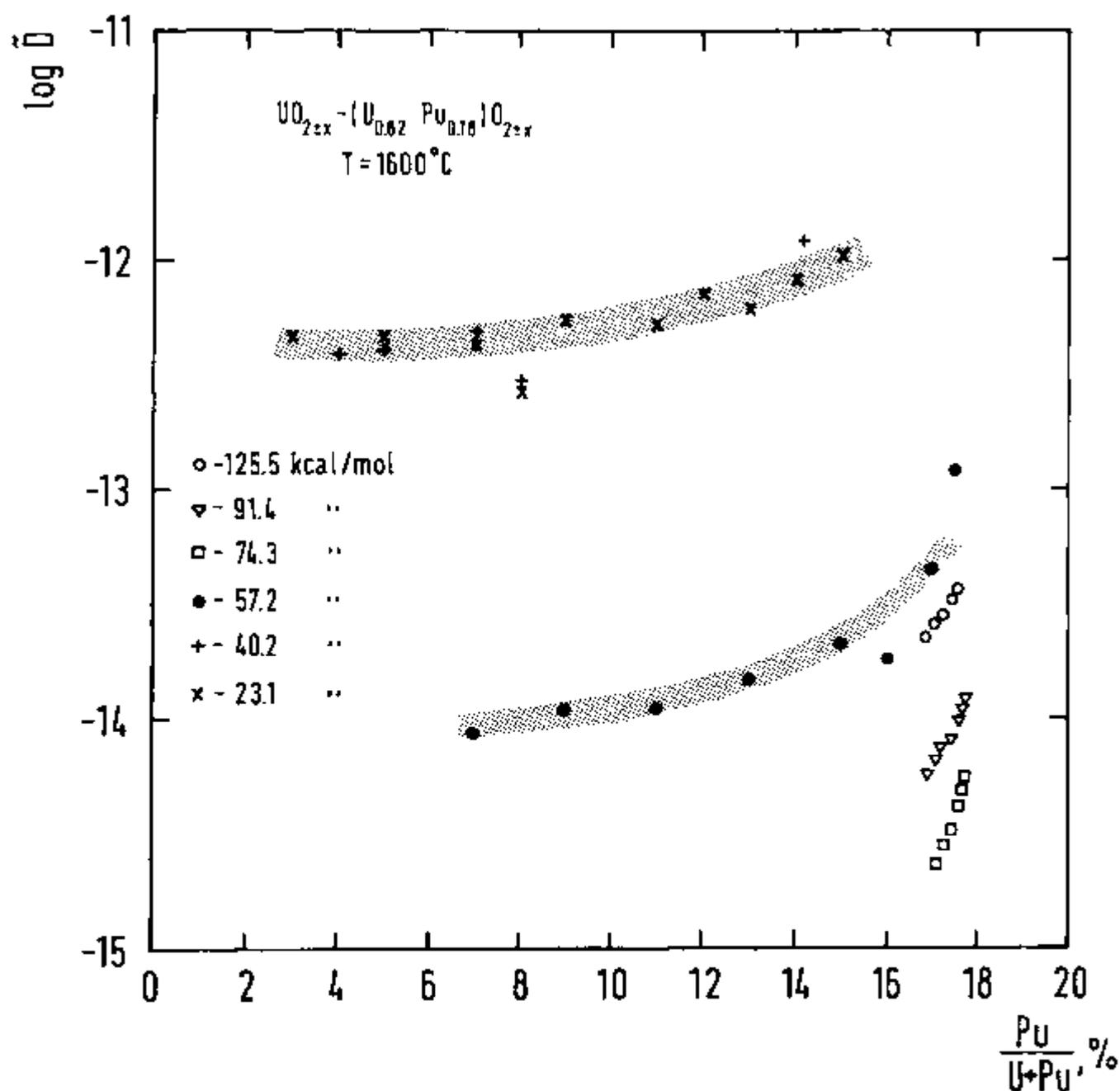


Fig. III.21 Coeficientes de interdifusão, \bar{D} (cm^2/s), em função do conteúdo de Pu para $UO_{2+x} - (U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$ a $1600^{\circ}C$; parâmetro: potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$

terdifusão pode ser realizada, pois \bar{D} é diretamente proporcional a D_U e D_{Pu} e, a forte dependência dos coeficientes de auto-difusão com o desvio da estequiometria, pode também influenciar os resultados obtidos nos experimentos de interdifusão⁽¹⁷³⁾. É importante salientar, que para $\Delta\bar{G}(O_2) < -74$ kcal/mol (Cf. Fig. III.21) os valores de \bar{D} foram imensuráveis para concentrações de Pu inferiores a 16%, devido a variação brusca nos perfis de interdifusão ilustrados na Fig. III.19. Os resultados foram obtidos num intervalo muito limitado $16,9\% < N_{PuO_2} < 17,8\%$. Em conseqüência, a linha tracejada é válida somente para composições específicas e portanto necessita confirmações adicionais.

O mínimo pronunciado observado nos monocristais (Cf. Fig. III.20) não ficou muito evidente nas pastilhas sinterizadas (Cf. Figs. III.6 e III.8). Este comportamento de certa forma era esperado, pois há uma maior influência dos efeitos de contorno de grão para os valores de coeficientes de difusão menores do que para os maiores⁽¹⁷³⁾. Os resultados obtidos estão de acordo com esta afirmação, pois os valores de \bar{D} a 1580°C para as pastilhas sinterizadas e a 1600°C para os monocristais são muito similares para altos potenciais de oxigênio (condições oxidantes) onde o processo de difusão é mais rápido.

Uma comparação direta dos resultados obtidos a diferentes temperaturas pode levar a conclusões contraditórias. Como pode ser visto na Fig. I.10, para uma mistura de $CO:CO_2$ constante têm-se diferentes valores das relações O/M

a diferentes temperaturas e na Fig. I.16, em experimentos de auto-difusão utilizando-se traçadores, há uma posição de mínimo que é dependente da temperatura. Em consequência, como está evidente na Fig. I.16, D_{Pu} pode diminuir com o aumento da temperatura para um potencial de oxigênio constante. Este comportamento não é somente observado no $(U,Pu)O_{2+x}$, mas, também no $Fe_{3-x}O_4$ (176-179).

Os coeficientes de interdifusão determinados para os monocristais de UO_2 e $(U,Pu)O_2$ descrevem o mecanismo de difusão em volume neste sistema. A dependência de \bar{D} com $\Delta\bar{G}(O_2)$, ou relação O/M, é muito pronunciada. Um mínimo é indicado (Fig. III.20), similarmente ao comportamento de D_{Pu} (Fig. I.16), mas o mínimo ocorre para um valor de $\Delta\bar{G}(O_2)$ ligeiramente maior e $\bar{D} > D_{Pu}$ para todos os potenciais de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ empregados.

A dependência do \bar{D} com o potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(O_2)$ não pode ser totalmente esclarecida. Entretanto, as similaridades das Fig. I.16 e Fig. III.20, permitem sugerir, que o modelo de defeitos puntiformes⁽⁵⁾ empregado nos experimentos de difusão utilizando-se traçadores é, também, operante nos experimentos de interdifusão.

Neste modelo, para as amostras hiperestequiométricas, as concentrações de vacâncias catiônicas aumentam com x no $(U,Pu)O_{2+x}$, proporcionando uma alta mobilidade para o cátion, enquanto que para as amostras hipoestequiométricas, para um valor determinado da relação O/M (O/M = 1,98 a $1500^\circ C$), a concentração de cátions intersticiais fica predominante, e neste caso prevalece o mecanismo de difusão in-

tersticial para o cátion, ao invés do mecanismo de vacância. A presença deste mínimo na curva, na Fig. III.20 para $\Delta\bar{G}(O_2) = -74,3$ kcal/mol, correspondendo as seguintes relações estequiométricas $O/U = 2,004$ e $O/M = 1,997$ a 1600°C , Cf. Tab. III.10, pode representar a mudança do mecanismo operante no processo de interdifusão. Os valores constantes de D_{Pu} obtidos para $\Delta\bar{G}(O_2) < -120$ kcal/mol, na Fig. I.16, são provenientes da formação de aglomerados^(180,181) entre dois íons de Pu^{3+} e vacâncias de oxigênio. Entretanto, são necessários mais experimentos para verificar se a curva traçada, com valor constante para $\Delta\bar{G}(O_2) < -95$ kcal/mol, na Fig. III.20, é válida em experimentos de difusão.

Na Fig. III.22 estão comparados os resultados obtidos com os monocristais e os dados provenientes da literatura^(9,10,149,152,174). A representação tipo Arrhenius foi selecionada, embora este não seja um procedimento válido para a maioria dos resultados publicados na literatura, devido à forte dependência de \bar{D} com a relação O/M , mas, apesar disso, foi utilizada para uma comparação qualitativa dos dados experimentais. Também foi traçada a reta com uma inclinação de $\Delta H = 130$ kcal/mol (543 kJ/mol) correspondente à difusão do Pu no UO_2 .⁽¹³⁰⁾

Os resultados obtidos com as pastilhas de UO_{2+x} e $(\text{U}_{0,83}\text{Pu}_{0,17})\text{O}_{2+x}$ a 1500°C , com o potencial de oxigênio controlado, para uma concentração de Pu igual a 15%, também estão incluídos neste diagrama de Arrhenius. Nos resultados obtidos com os monocristais pode-se observar "saltos" nos valores de $\Delta\bar{G}(O_2)$ provenientes da presença do ponto de míni

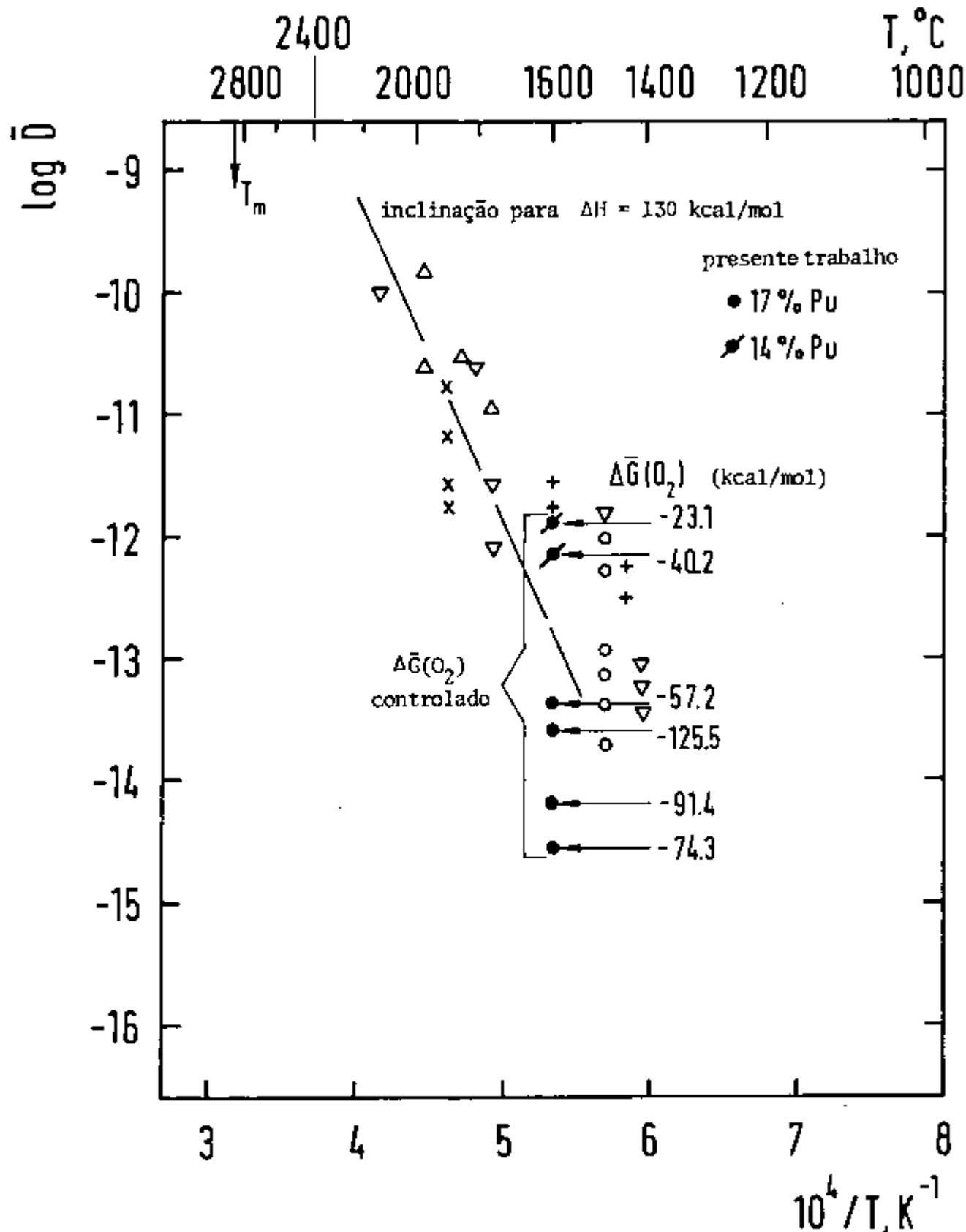


Fig. III.22 Diagrama tipo Arrhenius para comparação dos resultados obtidos com os monocristais a $1600^\circ C$ (potencial de oxigênio controlado) com os publicados anteriormente (\bar{D} em cm^2/s)

- (a) ref. (9): $1,99 < O/M < 2,12$, 15% Pu, $\Delta \bar{G}(O_2)$ controlado
- + (b) ref. (149): $(O/M) = 1,97$ e $1,99$
- △ (c) ref. (10): $V_{Pu} = 3,8$, 16% Pu
- × (d) ref. (174): $1,8 < (O/M) < 1,87$, 50% Pu
- ▽ (e) ref. (152): sistema U-Ce-O

mo para $\Delta\bar{G}(\text{O}_2) = -74,3$ kcal/mol. Na Fig. III.11 para uma concentração de Pu igual a 15%, este ponto de mínimo não foi observado e os potenciais de oxigênio seguem uma ordem numérica decrescente.

III.4. COMENTÁRIOS SOBRE A EQUAÇÃO DE INTERDIFUSÃO

A relação geral entre o coeficiente de interdifusão \bar{D} e os coeficientes de difusão intrínsecos dos íons U e Pu em um óxido é ⁽³⁴⁾:

$$\bar{D} = N_{\text{UO}_2} \cdot D_{\text{Pu}}^i + N_{\text{PuO}_2} \cdot D_{\text{U}}^i$$

onde os coeficientes de difusão intrínsecos são expressos por meio do correspondente coeficiente de auto-difusão pelas seguintes relações:

$$D_{\text{U}}^i = D_{\text{U}} f_{\text{U}} ; D_{\text{Pu}}^i = D_{\text{Pu}} f_{\text{Pu}}$$

onde f_{U} e f_{Pu} são os fatores termodinâmicos do processo de difusão do U e do Pu na solução sólida dos óxidos correspondentes.

Numa solução ideal o coeficiente intrínseco de difusão é igual ao coeficiente de difusão do traçador. O coeficiente de difusão do traçador pode então ser considerado como uma medida da velocidade com que os átomos se difundiriam numa solução ideal, e o fator termodinâmico como uma correção que leva em conta o desvio da idealidade.

O fator termodinâmico em difusão é o parâmetro que relaciona o coeficiente de difusão de traçadores das espécies, num dado sistema, com o correspondente coeficiente de difusão intrínseco e, pode ser definido tanto para as

ligas⁽²⁵⁾ como, também, para os óxidos puros e mistos^(182,183). Enquanto o fator termodinâmico em ligas binárias é igual a 1 no caso do comportamento ideal, podendo assumir valores próximos da unidade em sistemas não ideais, nos óxidos, ele depende da atividade de oxigênio no local (ou potencial de oxigênio) e, para os óxidos mistos, também, da composição, podendo assumir valores muito diferentes da unidade⁽¹⁸⁴⁾.

Adotando-se o índice i para representar os íons de U ou Pu, o fator termodinâmico pode ser expresso, no caso geral, por:

$$f_i = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} = 1 + N_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln N_i}$$

utilizando-se a definição: $a_i = \gamma_i N_i$, do Cap. I.3.C.

As variações dos potenciais químicos de um sistema isotérmico e isobárico obedecem à equação de Gibbs-Duhem⁽²⁷⁾,

$\sum N_i du_i = 0$. Especificando-se esta equação para os elementos em estudo e adotando-se a definição de potencial químico (eq. I.5) tem-se:

$$N_U \partial \ln \gamma_U = - N_{Pu} \partial \ln \gamma_{Pu}$$

e considerando-se que $\partial N_U = -\partial N_{Pu}$ obtêm-se para o fator termodinâmico:

$$f_U = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_U}{\partial \ln N_U} = 1 + N_U \frac{\partial \ln \gamma_U}{\partial N_U} = 1 + \frac{(-N_{Pu} \partial \ln \gamma_{Pu})}{(-\partial N_{Pu})} =$$

$$= 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Pu}}}{\partial \ln N_{\text{Pu}}} = f_{\text{Pu}}$$

A situação mais simples, em que se determina o coeficiente de interdifusão, se tem quando os óxidos são submetidos a um valor constante da atividade de oxigênio a_{O} ($a_{\text{O}} = \sqrt{p(\text{O}_2)}$, e $p(\text{O}_2)$ é a pressão parcial de oxigênio expressa em atm) e, neste caso:

$$d \ln a_{\text{U}} = d \ln a_{\text{UO}_2} ; d \ln a_{\text{Pu}} = d \ln a_{\text{PuO}_2}$$

chegando-se à seguinte relação:

$$f_{\text{U}} = f_{\text{Pu}} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{UO}_2}}{\partial \ln N_{\text{UO}_2}} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{PuO}_2}}{\partial \ln N_{\text{PuO}_2}}$$

Apesar das medidas terem sido realizadas para a_{O} constante, isto não implica que os dois fatores termodinâmicos sejam iguais a 1. Realmente, isto é válido, somente, quando a solução sólida é ideal, o desvio de estequiometria é pequeno e as concentrações de defeitos nos dois óxidos são similares para as mesmas condições de (a_{O}, T) (184).

A situação dos óxidos UO_2 e PuO_2 é complexa, pois, tem uma grande concentração de defeitos que interagem ambos na região dos íons metálicos (vacâncias e intersticiais). Não existe uma teoria para a determinação do fator termodinâmico, devido às dificuldades envolvidas no estudo dos sistemas $\text{UO}_2/(\text{U,Pu})\text{O}_2$ e UO_2/PuO_2 , ilustradas na Fig. III.2, por causa da existência do gradiente de oxigênio ao longo do gradiente no U e Pu.

Dos resultados determinados experimentalmente neste trabalho, pôde-se verificar que o coeficiente de interdifusão depende de diversos parâmetros:

$$\tilde{D} = \tilde{D} (T, N_{\text{PuO}_2}, \Delta\bar{G}(\text{O}_2))$$

e dependendo dos parâmetros que são mantidos constantes, diferentes comportamentos para as curvas de Arrhenius podem ocorrer, como por exemplo:

$$\left. \frac{\partial \tilde{D}}{\partial T} \right)_{x, N_{\text{PuO}_2}} \neq \left. \frac{\partial \tilde{D}}{\partial T} \right)_{\Delta\bar{G}(\text{O}_2), N_{\text{PuO}_2}}$$

Para a determinação do coeficiente de interdifusão utilizando a equação I.6, ou uma relação similar, é necessário o conhecimento dos valores dos coeficientes de auto-difusão D_{Pu} , D_{U} e do fator termodinâmico. Os coeficientes de difusão de traçadores dos dois metais no óxido devem ser determinados para os mesmos valores do potencial de oxigênio e composição do óxido (fração molar de U e Pu).

Em diversos trabalhos, utilizando-se traçadores, foram determinados os coeficientes de auto-difusão do U no UO_2 e do Pu no $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{O}_2$; por outro lado, não há dados disponíveis para o PuO_2 . Neste caso, pode-se aplicar a equação de Darken, somente, para as duas composições limites correspondendo a uma fração molar de PuO_2 igual a 0 ou 0,2 e não ao longo do perfil de interdifusão.

Apesar do coeficiente de auto-difusão no UO_2 ter

sido medido por diferentes autores⁽⁵⁾, há uma certa dispersão nos resultados devido aos efeitos de contornos de grãos, impurezas, etc..., e muitos não controlaram a atividade do oxigênio. Somente para o traçador do Pu no $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2-x}$ ⁽¹³⁰⁾ há resultados em potenciais de oxigênio controlados, coincidindo com as condições experimentais aplicadas neste trabalho. Nestes óxidos a concentração de defeitos na subrede aniônica é maior que na subrede catiônica para um determinado valor da atividade de oxigênio e, os ânions se difundem muito mais rapidamente que os cátions.

Para tentar relacionar o coeficiente de interdifusão com o coeficiente de difusão de espécies catiônicas é necessário analisar os seguintes pontos⁽¹⁸⁵⁾:

1. A estrutura de defeitos para ambos os óxidos (puro e misto) implicando em particular no conhecimento da natureza dos defeitos envolvidos, de suas cargas e dos valores numéricos das constantes de equilíbrio para sua formação em função da temperatura, de maneira que se possam calcular os valores numéricos das concentrações dos vários defeitos e, também, do desvio da estequiometria x em função de T e de a_O . A disponibilidade de um modelo detalhado satisfatório para os defeitos nos óxidos é um pré-requisito necessário para o desenvolvimento de um cálculo subsequente das propriedades de transporte nestes sistemas.

2. Verificação da importância da difusão do oxigênio com respeito aos íons metálicos nestes óxidos. Nas medidas de \bar{D} , as amostras são homogêneas em relação à atividade de oxigênio, e espera-se, portanto, que não ocorra difusão

do íon oxigênio durante o equilíbrio. Entretanto, no caso em que os gradientes de oxigênio puderem ser criados durante o processo de interdifusão, a fim de equilibrar os fluxos dos íons metálicos (como proposto para os sistema NiO-CoO⁽¹⁸⁶⁾), a difusão do oxigênio também deve ser levada em consideração.

Para aumentar a complexidade, um argumento adicional é o da dependência do coeficiente de difusão dos traçadores dos dois íons metálicos com a atividade de oxigênio, ou com a relação oxigênio/metálico. Uma interpretação detalhada da dependência de D_{Pu} com o potencial de oxigênio não foi realizada mesmo no sistema investigado mais cuidadosamente $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ ⁽¹³⁰⁾. Isto implicaria não somente em um conhecimento dos defeitos termodinâmicos (resumidos anteriormente), mas também da mobilidade dos defeitos em função da composição do óxido (relação U/Pu) e da relação O/M.

A análise da relação entre o coeficiente de interdifusão e os coeficientes de difusão das duas espécies iônicas, utilizando-se o fator termodinâmico, é uma pesquisa complexa que envolve os pontos anteriores.

Devido a todos estes problemas mencionados acima, a equação de Darken não foi aplicada no estudo destes óxidos.

IV. CONCLUSÕES

1. Pastilhas de UO_{2+x} e $(U_{0,83}Pu_{0,17})O_{2+x}$

Nestes óxidos submetidos a recozimentos a $1500^{\circ}C$ e a $1580^{\circ}C$ em atmosferas controladas, utilizando-se sete misturas diferentes de gases CO e CO_2 , que possibilitaram um potencial de oxigênio constante, foi observada uma pronunciada dependência dos coeficientes de interdifusão, \bar{D} , com a relação O/M. Para uma concentração de Pu constante, \bar{D} aumenta de duas ordens de grandeza, quando $\Delta\bar{G}(O_2)$ aumenta das condições redutoras (i.e., - 120 kcal/mol) para as condições oxidantes (i.e., - 30 kcal/mol).

Há também uma dependência de \bar{D} com o conteúdo de Pu, tanto a $1500^{\circ}C$ como a $1580^{\circ}C$; entretanto é menos pronunciada que em $\Delta\bar{G}(O_2)$, pelo menos para estas concentrações de Pu analisadas. Foram observados em óxidos reduzidos (O/M - 1,98), coeficientes de interdifusão muito baixos. Estas composições correspondem às especificações dos elementos combustíveis do reator rápido que utiliza material cerâmico. Coeficientes de interdifusão muito maiores (por um fator $\sim 10^2$) foram observados sob condições oxidantes.

Extrapolando-se os valores determinados para \bar{D} quando $N_{PuO_2} = 0$ para as temperaturas de $1500^{\circ}C$ e $1580^{\circ}C$, foram calculados os coeficientes de difusão do Pu no UO_2 . Os valores obtidos concordaram com os resultados publicados

em auto-difusão do U e UO_2 utilizando-se o método de traçadores.

No estudo do processo de interdifusão a temperaturas mais elevadas, de $1675^{\circ}C$ a $1925^{\circ}C$, os recozimentos foram efetuados em atmosfera de argônio purificado. Nas análises realizadas utilizando-se um espectrômetro α de alta resolução, constatou-se que \bar{D} aumentou com o acréscimo da temperatura e nas medidas realizadas na microsonda pode-se constatar que o processo de interdifusão ao longo do contorno de grão foi o mecanismo predominante e que \bar{D} deve assumir valores maiores, devido à contribuição dos contornos de grão.

2. Pastilhas de UO_{2+x} e Pu_{2-x}

Nestes óxidos com alta concentração de plutônio, foram realizados recozimentos a $1600^{\circ}C$ com misturas de gases $CO:CO_2$ em diferentes proporções.

Os coeficientes de interdifusão variam com $\Delta\bar{G}(O_2)$ e com o conteúdo de Pu numa proporção bem menos pronunciada que em resultados obtidos com os pares $UO_2/(U_{0,83}Pu_{0,17})O_2$.

Os \bar{D} aumentam com a concentração de Pu.

3. Monocristais de UO_{2+x} e $(U_{0,82}Pu_{0,18})O_{2+x}$

Para evitar a contribuição ao longo dos contornos de grãos e medir somente a interdifusão por volume, foram realizados experimentos com os monocristais.

Os recozimentos foram realizados a $1600^{\circ}C$ em at-

atmosfera controlada (empregando-se gases $\text{CO}:\text{CO}_2$ em diferentes proporções).

Foi verificada uma forte dependência de \bar{D} com a relação estequiométrica ou potencial de oxigênio $\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$, semelhante aos resultados obtidos com amostras sinterizadas. Para estes óxidos foram eliminados os efeitos de contorno de grão e, portanto, valores menores de \bar{D} foram obtidos com parativamente com as amostras sinterizadas, principalmente em condições redutoras onde os coeficientes de interdifusão são menores. Há uma dependência semelhante no comportamento dos coeficientes de interdifusão e de auto-difusão (utilizando-se traçadores) em função do potencial de oxigênio ($\Delta\bar{G}(\text{O}_2)$).

O presente estudo é importante para salientar que qualquer cálculo ou tratamento teórico de homogeneização de pós de $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ misturados mecanicamente, deveria não somente utilizar os valores de D determinados em experimentos de traçadores, mas também os \bar{D} e sua dependência com o conteúdo de Pu e com a relação O/M.

Os resultados são de relevância para os problemas tecnológicos de homogeneização e formação de solução sólida de pós mecanicamente misturados $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ com subsequente sinterização. Se a sinterização é realizada em condições redutoras, \bar{D} estará perto do valor mínimo e assim a formação de solução sólida será muito lenta, como tem sido frequentemente observado na fabricação do combustível.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudo teórico do fator termodinâmico para o sistema UO_2/PuO_2 , com o objetivo de relacionar o coeficiente de interdifusão com os coeficientes de difusão das espécies catiônicas.
- 2) Estudo da influência do tamanho de grão, na determinação dos coeficientes de interdifusão em pastilhas de UO_2/PuO_2 em função do potencial de oxigênio.
- 3) Determinação dos coeficientes de interdifusão para outros óxidos de interesse, como por exemplo $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ utilizando-se uma microsonda eletrônica.
- 4) Estudo da sinterização dos pós de UO_2/PuO_2 mecanicamente misturados, considerando-se os resultados obtidos nos experimentos de interdifusão, com o objetivo de se encontrar as melhores condições de homogeneização e formação de uma solução sólida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KNIEF, R.A. Nuclear energy technology. New York, McGraw-Hill, 1981. p.358.
- 2 TANG, Y.S.; COFFIELD JR., R.D.; MARKELEY, R.A. Thermal analysis of liquid metal fast breeder reactors. La Grange Park, Ill., ANS, 1978. p.12.
- 3 WIRTZ, K. Lectures on fast reactors. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1973. p. 169.
- 4 GIBBY, R.L. The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (U,Pu)O₂ solid solutions. J. Nucl. Mater., 38:163-77, 1971.
- 5 MATZKE, Hj. Lattice defects and irradiation damage in ThO₂, UO₂ and (U,Pu)O₂. In: BLANK, H. & LINDNER, R. eds. Plutonium and other actinides: 5 th international conference on..., held in Baden-Baden, Sep. 10-13, 1975. Amsterdam, North Holland, 1976. p. 801-31.
- 6 MATZKE, Hj. Diffusion in nonstoichiometric oxides. In: Sørensen, T. Non-stoichiometric oxides. New York, Academic, 1981. p. 155-232.
- 7 MATZKE, Hj. Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO_{2+x} and (U,Pu)O_{2+x}. J. Nucl. Mater., 114:121-35, 1983.
- 8 THÜMMLER, F.; KLEYKAMP, H.; HOFMANN, P. Der Einfluss Chemischer Faktoren auf das Bestrahlungsverhalten von Oxidbrennstoff. J. Nucl. Mater., 81:215-30, 1979.

- 9 LEME, D.G. & MATZKE, HJ. Interdiffusion and chemical diffusion in the UO_2 - $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ system. J. Nucl. Mater., 106:211-20, 1982.
- 10 CHILTON, G.R. & EDWARDS, J. The solid-state diffusion of plutonium in uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 78:182-91, 1978.
- 11 BIRCHENALL, C.E. The mechanism of diffusion in the solid-state. Met. Rev., 3:235-77, 1958.
- 12 LAZARUS, D. Diffusion in metals. Solid State Phys., 10:71-126, 1960.
- 13 HOWARD, R.E. & LIDIARD, A.B. Matter transport in solids. Rep. Prog. Phys., 27:161-240, 1964.
- 14 ROTHMAN, S.J. & PETERSON, N.L. Isotope effect and divacancies for self-diffusion in copper. Phys. Status Solidi, 35:305-12, 1969.
- 15 ROTHMAN, S.J.; PETERSON, N.L.; ROBINSON, J.T. Isotope effect for self-diffusion and vacancy properties in silver. Phys. Status Solidi, 39:635-45, 1970.
- 16 MEHRER, H. & SEEGER, A. Interpretation of self-diffusion and vacancy properties in silver. Phys. Status Solidi, 39:647-58, 1970.
- 17 WERT, C.A. Diffusion coefficient of C in α -iron. Phys. Rev., 79:601-5, 1950.
- 18 MATZKE, HJ. Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric UO_2 and $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. J. Phys. Suppl., 34(C9):c317-25, 1973.
- 19 FRIAUF, R.J. Diffusion of silver in silver bromide and

- evidence for interstitialcy migration. Phys. Rev., 105:843-8, 1957.
- 20 PANETH, H.R. The mechanism of self-diffusion in alkali metals. Phys. Rev., 80:708-11, 1950.
- 21 ZENER, C. Ring diffusion in metals. Acta. Cryst., 3:346-54, 1950.
- 22 HART, E.W. On the role of dislocation in bulk diffusion. Acta Met., 5:597, 1957.
- 23 LE CLAIRE, A.D. The analysis of grain boundary diffusion measurements. Brit. J. Appl. Phys., 14:351-6, 1963.
- 24 BLAKELY, J.M. Surface diffusion. Prog. Mater. Sci., 10:395-435, 1963.
- 25 SHEWMON, P.G. Diffusion in solids. New York, McGraw-Hill, 1963.
- 26 FICK, A. Ueber Diffusion. Annln. Phys. Chem., 4:59-86, 1855.
- 27 ADDA, Y. & PHILLIBERT, J. La diffusion dans les solides. Paris, Presses Universitaires de France, 1966.
- 28 JOST, W. Diffusion in solids, liquids, gases. New York, Academic, 1952.
- 29 DARKEN, L.S. & GURRY, R.W. Formal basis of diffusion theory. In: DARKEN, L.S. & GURRY, R.N. Physical chemistry of metals. New York, McGraw-Hill, 1953. p.437-64.
- 30 CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon, 1956.

- 31 LE CLAIRE, A.D. Random walks and drift in chemical diffusion. Phil. Mag., 52:921-39, 1958.
- 32 MANNING, J.R. Diffusion kinetics for atoms in crystals. New Jersey, Van Nostrand, 1968.
- 33 SHEWMON, P.G. Diffusion. In:CAHN, R.W. Physical metallurgy. Amsterdam, North-Holland, 1970. p.383-401.
- 34 PETERSON, N.L. Diffusion in metals. Solid State Phys., 22:409-513, 1968.
- 35 LE CLAIRE, A.D. Diffusion of metals in metals. Prog. Met. Phys., 1:306-79, 1961.
- 36 COOPER JR, A.R. & HEASLEY, J.H. Extension of Darken's equation to binary diffusion in ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 49:280-4, 1966.
- 37 DARKEN, L.S. Diffusion mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Trans. AIME, 175:184-201, 1948.
- 38 CHIKALLA, T.D. Studies on the oxides of plutonium. Richland, WA, Hanford Atomic Products, 1959. (HW-63574).
- 39 CATLOW, C.R.A. & LIDIARD, A.B. Theoretical studies of point-defects properties of uranium dioxide. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 21-25, October 1974. Vienna, 1975. v.2, p. 27-43.
- 40 NORGETT, M.J. A program for the evaluation of point defect energy in ionic crystals. A user's guide to HADES. Harwell, UKAEA, Atomic Energy Research

Establishment, 1972. (AERE-7015).

- 41 BLANK, H. Covalent and ionic crystals radii and Phillips ionicity. Solid State Commun., 15:907-10, 1974.
- 42 BLANK, H. Interpretation of properties of and lattice defects in UO_2 and PuO_2 on the basis of a covalent model for oxides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 21-25 October, 1974. Vienna, 1975. v.2 p.45-69.
- 43 BLANK, H. Lattice defects and atomic radii in UO_2 and PuO_2 . J. Nucl. Mater., 51:269-70, 1974.
- 44 DE FRANCO, M. & GATESOUBE, J.P. The thermodynamics properties of $(U,Pu)O_{2+x}$ described by a cluster model. In BLANK, H. & LINDER, R. eds. Plutonium 1975 and other actinides. Amsterdam, North-Holland, 1976. p. 133-43.
- 45 KRÖGER, F.A. & VINK, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. Solid State Phys., 3:307-435, 1956.
- 46 KRÖGER, F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam, North-Holland, 1964.
- 47 LIDIARD, A.B. Self-diffusion of uranium in UO_2 . J.Nucl. Mater., 19:106-8, 1966.
- 48 MATZKE, HJ. On the effect of TiO_2 additions of defect structure sintering and gas release of UO_2 . Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1966. (AECL-2585).
- 49 MATZKE, HJ. On uranium self-diffusion in UO_2 and UO_{2+x} .

J.Nucl. Mater., 30:26-35, 1969.

- 50 OLANDER, D.R. Fuel chemistry. Fundamental aspects of reactor fuel elements. Oak Ridge, Fr., USAEC Technical Information Center, 1976. p.145-71. (TID-26711-P1).
- 51 EDWARDS, R.K. & MARTIN, A.E. Phase relations in the uranium-uranium dioxide system at high temperatures. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics: proceedings of the symposium on..., held in Vienna 22-27 July 1965. Vienna, 1966. v.2, p.423-9.
- 52 NADEAU, J.S. Dependence of flow stress on nonstoichiometry in oxygen-rich uranium dioxide at high temperatures. J. Amer. Ceram. Soc., 52:1-7, 1969.
- 53 BOIVINEAU, J.C. Étude par rayons X du diagramme plutonium-oxygène de la température ambiante jusqu'à 1100°C. J.Nucl. Mater., 60:31-8, 1976.
- 54 MARKIN, T.L. & RAND, M.H. Thermodynamic data for plutonium oxides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics: proceedings of the symposium on..., held in Vienna, 22-27 July 1965. 1966. v. 1 p.145-56.
55. GARDNER, E.R.; MARKIN, T.L; STREET, R.S. The plutonium-oxygen phase diagram. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:541-51, 1965.
56. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The plutonium-oxygen and uranium-plutonium-oxygen systems. A thermochemical assessment. Vienna, 1966. (TRS-79).
57. MARKIN, T.L. & STREET, R.S. The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram. J. Inorg. Nucl. Chem., 29:2265-80, 1967.

- 58 SARI, C.; BENEDICT, U.; BLANK, H. A study of the ternary system $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$. J. Nucl. Mater., 35:267-77, 1970.
- 59 BENEDICT, U. & SARI, C. Studies on the ternary system $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-PuO}_2$. Brussels, Commission of the European Communities, 1970. (EUR-4136e).
- 60 AUKRUST, E.; FORLAND, T.; HAGEMARK, K. Equilibrium measurements and interpretation of non-stoichiometry in UO_{2+x} . Kjeller, Institutt for Atomenergi, 1962. (KR-17).
- 61 MARKIN, T.L. & BONES, R.J. The determination of some thermodynamic properties of uranium oxides with O/U ratios between 2.00 and 2.03 using a high temperature galvanic cell. Harwell, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1962. (AERE-R-4178).
- 62 HAGEMARK, K. & BROLI, M. Equilibrium oxygen pressures over the nonstoichiometric uranium oxides UO_{2+x} and U_3O_{8-z} at higher temperatures. J. Inorg. Nucl. Chem., 28:2837-50, 1966.
- 63 ROBERTS, L.E.J. & MARKIN, T.L. Thermodynamics of non-stoichiometric oxide systems. Proc. Br. Ceram. Soc., 8:201-17, 1967.
- 64 PATTORET, A.; DROWART, J.; SMOES, S. Etudes thermodynamiques par spectrométrie de masse sur le système uranium-oxygène. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 4-8 Sep., 1967. Vienna 1968. p. 613-36.
- 65 SZWARK, R. & LATTA, R.E. Vapor pressure of hypostoichiometric uranium as a function of composition. J. Amer. Ceram.

Soc., 51:264-8, 1968.

- 66 MARKIN, T.L.; WHELEER, V.J.; BONES, R.J. High temperature thermodynamic data for UO_{2+x} . J. Inorg. Nucl. Chem., 30:807-17, 1968.
- 67 TETENBAUN, M. & HUNT, P.D. Total pressure of uranium-bearing species over oxygen-deficient urania. J. Nucl. Mater., 34:86-91, 1970.
- 68 WHELEER, J. High temperature thermodynamic data for UO_{2-x} . J. Nucl. Mater., 39:315-8, 1971.
- 69 JAVED, N.A. Thermodynamic study of hypostoichiometric urania. J. Nucl. Mater., 43:219-24, 1972.
- 70 BLACKBURN, P.E. Oxygen pressures over fast breeder reactor fuel I. A model for UO_{2+x} . J. Nucl. Mater., 46:244-52, 1973.
- 71 BREITUNG, W. Berechnung der Dampfdrücke von Oxidischen Brennstoffen bis 5000K bei Gleichgewichts und Nichtgleichgewichtsverdampfung. Karlsruhe, Kernforschungszentrum 1975. (KFK-2091).
- 72 ACKERMANN, R.J. & CHANDRASEKHARAIHAH, M.S. Systematic thermodynamic properties of actinide metal-oxygen systems at high temperatures. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium on..., held at Vienna, 21-25 October 1974. 1975. v.2 p.3-26.
- 73 KIM, K. Reduction of UO_2 and measurement of the oxygen-metal ratio. Berkeley Ca., California Univ., Lawrence Berkeley Lab., 1978. (LBL-10375).
- 74 RAND, M.H.; ACKERMANN, R.J.; GRONVOLD, F.; OETTING, F.L.;

- PATTORET, A. The thermodynamic properties of the urania phase. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 15: 355-65, 1978.
- 75 BROWNING, P. Thermodynamic properties of uranium dioxide: a study of experimental enthalpy and specific heat. J. Nucl. Mater., 98:345-56, 1981.
- 76 FINK, J.K.; CHASANOV, M.G.; LEIBOWITZ, L. The enthalpy and heat capacity of solid UO₂. Argonne, Ill., Argonne National Lab., 1981. (ANL-CEN-RSD-81-2).
- 77 GREEN, D.N. & LEIBOWITZ, L. Vapor pressures and vapor compositions in equilibrium with hypostoichiometric uranium dioxide at high temperatures. J. Nucl. Mater., 105:184-95, 1982.
- 78 UNE, K. & OGUMA, M. Oxygen potentials of (U,Gd)O_{2+x} solid solutions in the temperature range 1000-1500°C. J. Nucl. Mater., 115:84-90, 1983.
- 79 ATLAS, L.M. & SCHLEHMAN, G.J. Defect equilibria of PuO_{2-x}, 1100 to 1600°C. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics: proceedings of the symposium on..., held in Vienna, 22-27, July 1965. Vienna, 1966. v.2, p. 407-21.
- 80 SØRENSEN, O.T. Thermodynamic studies at higher temperatures of the phase relationships of substoichiometric plutonium and uranium/plutonium oxides. In: BLANK, G.R. & LINDER, R. eds. Plutonium and other actinides: 5th international conference on..., held in Baden-Baden, Sep., 10-13, 1975. Amsterdam, North Holland, 1976. p. 123-31.
- 81 MARKIN, T.L. & McIVER, E.J. Thermodynamic and phase studies for plutonium and uranium-plutonium oxides

with application to compatibility calculations. In: KAY, A.E. & WALDRON, M.B. Plutonium 1965. London, Chapman & Hall, 1967. p. 845-57.

- 82 RAND, M.H. & MARKIN, T.L. Some thermodynamic aspects of $(U,Pu)O_2$ solid solutions and their use as nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 4-8 September 1967. Vienna, 1968. p. 637-50.
- 83 McNEILLY, C.E. & CHIKALLA, T.D. Determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium, and (U,Pu) mixed oxides. J. Nucl. Mater., 39:77-83, 1971.
- 84 JAVED, N.A. & ROBERTS, J.T.A. Thermodynamic and defect structure studies in mixed-oxides fuels. Argonne, Ill. Argonne National Laboratory, 1972. (ANL-7901).
- 85 WOODLEY, R.E. Equilibrium oxygen potential-composition relations in $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2-x}$. J. Am. Ceram. Soc., 56: 116-9, 1973.
- 86 JAVED, N.A. Thermodynamic behavior of (U,Pu) mixed-oxide fuels. J. Nucl. Mater., 47:336-44, 1973.
- 87 BLACKBURN, P.E. Partial pressures of vapor species and oxygen potentials in the U-Pu-O systems. Argonne Ill, Argonne National Lab., 1973. (ANL-8022).
- 88 TETENBAUN, M. High-temperature vaporization behaviour of hypostoichiometric U-Pu-O and U-Nd-O solid solutions. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Thermodynamics of nuclear materials, proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 21-25 October, 1974. Vienna, 1975. v.2, p. 305-20.

- 89 CHILTON, G.R. & KIRKHAM, I.A. eds. The determination of oxygen potentials of hyperstoichiometric U-Pu dioxides in the temperature range 1500-1850K. In: BLANK, H. & LINDNER, R. eds. Plutonium 1975 and other actinides: 5th international conference on... held in Baden-Baden, Sep., 10-13, 1975. Amsterdam, North Holland, 1976. p. 171-83.
- 90 EWART, F.T.; TAYLOR, R.C.; HORSPOLL, J.M.; JAMES, G. The chemical effects of composition changes in irradiated oxide fuel materials II. Fission product segregation and chemical equilibria. J. Nucl. Mater., 61:254-70, 1976.
- 91 BREITUNG, W. Berechnung des Sauerstoffpotentials von (U,Pu)O_{2+x} mittels Defektmodellen und Gemessener Daten im Temperaturbereich von 1000 bis 1700K. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1976. (KFK-2363).
- 92 BOBER, M.; BREITUNG, W.; KAROW, H.U.; SCHUMACHER, G. Calculational and experimental approaches to the equation of irradiated fuel. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1977. (KFK-2493)
- 93 BREITUNG, W. Berechnung des Sauerstoffpotentials von (U,Pu)O_{2+x}. Mannheim, Reaktortagung, 1977. p. 514-7
- 94 WOODLEY, R.E. Variation in the oxygen potential of a mixed-oxide fuel with simulated burnup. J. Nucl. Mater., 74:290-6, 1978.
- 95 WOODLEY, R.E. & ADAMSON, M.G. The oxygen potential of near and non-stoichiometric urania-25 mol% plutonia solid solutions: a comparison of thermogravimetric and galvanic cell measurements. J. Nucl. Mater., 82:65-75, 1979.

- 96 CHILTON, G.R. & EDWARDS, J. Oxygen potentials of $U_{0,77}Pu_{0,23}O_{2+x}$ in the temperature range 1250-1550°C. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: international symposium held in Germany, January 29-2 February, 1979. (Preprint IAEA-SM-236/43).
- 97 WOODLEY, R.E. Oxygen potentials of plutonia and uranium-plutonia solid solutions. J. Nucl. Mater., 96:5-14, 1981.
- 98 EWART, F.; LASSMANN, K.; MATZKE, H.J.; MANES, L.; SAUNDERS, A. Oxygen potential measurements in irradiated mixed oxide fuel. J. Nucl. Mater., 124:44-55, 1984.
- 99 EWART, F.; MANES, L.; MATZKE, H.J.; MARI, C.M.; TOCI, F.; SCHREIBER, R. Oxygen potential measurements on irradiated oxide nuclear fuel. J. Nucl. Mater., 81: 185-90, 1979.
- 100 WOODLEY, R.E. & GIBBY, R.L. The room-temperature oxidation of hypostoichiometric mixed-oxide fuels. Richland, WA, Hanford Engineering Development Lab., 1973. (HEDL-TME-73-44).
- 101 BREITUNG, W. Oxygen self and chemical diffusion coefficients in UO_{2+x} . J. Nucl. Mater., 74:10-8, 1978.

- 102 MURCH, G.E. & THORN, R.J. The mechanism of oxygen diffusion in near stoichiometric uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 71:219-226, 1978.
- 103 AUSKERN, A.B. & BELL, J. Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 3:267-76, 1961.
- 104 DORNELAS, W. & LACOMBE, P. Diffusion sous champ électrique de l'oxygène aux températures de 900°C à 1000°C dans l'oxyde d'uranium UO₂. J. Nucl. Mater., 21:100-4, 1967.
- 105 CONTAMIN, P. & STEFANI, R. Contribution à l'étude de l'auto-diffusion de l'oxygène dans les oxydes réfractaires. Application au dioxyde d'uranium. Grenoble, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, 1967. (CEA-R-3179).
- 106 ROBERTS, WHEELER, PERRIN. Unpublished data apud BELLE, J. Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 30:3-15, 1969.
- 107 BELLE, J. Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 30:3-15, 1969.
- 108 MARIN, J.F. & CONTAMIN, P. Uranium and oxygen self-diffusion in UO₂. J. Nucl. Mater., 30:16-25, 1969.
- 109 LIGEON, E.; FONTENILLE, J.; BONTEMPS, A.; CONTAMIN, P. Application de la réaction $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ à l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène dans le dyoxyde d'uranium. Grenoble, Centre d'Études Nucléaires, CEA, 1970. (CEA-R-4095).
- 110 HADARI, Z.; KROUPP, M.; WOLFSON, Y. Self-diffusion measurements of oxygen in UO₂ by the nuclear reaction $^{18}\text{O}(p,\gamma)^{19}\text{F}$. J. Appl. Phys., 42:534-5, 1971.

- 111 CONTAMIN, P.; BACMANN, J.J.; MARIN, J.F. Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstoéchiométrique. J. Nucl. Mater., 42:54-64, 1972.
- 112 MURCH, G.E.; BRADHURST, D.H.; DE BRUIN, H.J. Oxygen self-diffusion in non-stoichiometric uranium dioxide. Phil. Mag., 32:1141-50, 1975.
- 113 DEATON, R.L. & WIEDENHEFT, C.J. Self diffusion of oxygen in $^{238}\text{PuO}_2$. J. Inorg. Nucl. Chem., 35:649-50, 1973.
- 114 CHEREAU, P. & WADIER, J.F. Mesures de résistivité et de cinétique d'oxydation dans PuO_{2-x} . J. Nucl. Mater., 46:1-8, 1973.
- 115 MATZKE, H.J. Fluorine self-diffusion in CaF_2 and BaF_2 . J. Mater. Sci., 5:831-6, 1970.
- 116 MATTHEWS, J.R. Mechanical properties and diffusion data for carbide and oxide fuels. Harwell, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, 1974. (AERE-M-2643).
- 117 LINDNER, R. & SCHMITZ, F. Diffusion von Uran-233 in urandioxyd. Z. Naturforsch., 16A:1373-8, 1961.
- 118 AUSKERN, A.B. & BELLE, J. Uranium ion self-diffusion in UO_2 . J. Nucl. Mater., 3:311-9, 1961.
- 119 SCHMITZ, F. & LINDNER, R. Diffusion of Pu in UO_2 . Radiochim. Acta, 1:218-20, 1963.
- 120 SCHMITZ, F. & LINDNER, R. Diffusion of heavy elements in nuclear fuels: actinides in UO_2 . J. Nucl. Mater., 17:259-69, 1965.

- 121 MARIN, J.F. & MICHAUD, H. Physique des solides. Application de la spectrométrie α à la mesure de faibles coefficients de diffusion; cas du bioxyde d'uranium. C.R. Acad. Sc. Paris, 261:693-6, 1965.
- 122 ALCOCK, C.B.; HAWKINS, R.J.; HILLS, A.W.D.; McNAMARA, P. A study of cation diffusion in stoichiometric UO_2 using α -ray spectrometry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics: proceedings of the symposium on..., held in Vienna 22-27, July, 1965. Vienna, 1966. v.2, p. 57-72.
- 123 YAGIMA, S.; FURUYA, H.; HIRAI, T. Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in UO_2 . J. Nucl. Mater., 20:162-70, 1966.
- 124 NAGELS, P.; VAN LIERD, W.; DE BATIST, R.; DENAYER, M.; DE JONCHE, L.; GEVERS, R. Migration and re-orientation of oxygen interstitials and migration and self-diffusion of uranium in UO_2 . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics: proceedings of a symposium on..., held in Vienna, 22-27, July 1965. 1966. p.311-26.
- 125 MARIN, J.F. & CONIGLIO, M. Détermination des coefficients d'autodiffusion par spectrométrie α . Nucl. Instrum. Meth., 42:302-4, 1966.
- 126 HAWKINS, R.J. & ALCOCK, C.B. A study of cation diffusion in UO_{2+x} and ThO_2 using α -ray spectrometry. J. Nucl. Mater., 26:112-22, 1968.
- 127 REIMANN, D.K. & LUNDY, T.S. Cation self-diffusion in UO_2 . J. Nucl. Mater., 28:218-9, 1968.
- 128 REIMANN, D.K. & LUNDY, T.S. Diffusion of ^{233}U in UO_2 . J. Amer. Cer. Soc., 52:511-12, 1969.

- 129 KING, A.D. Thorium diffusion in thoria and urania. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1970. (AECL-3655).
- 130 LAMBERT, R.A. The diffusion of plutonium in uranium/plutonium mixed oxide single crystals at varying oxygen to metal ratios. Surrey, U.K. 1978. (PhD. Thesis, Univ. Surrey).
- 131 DAVIES, J.H. & NOVAK, P.E. Diffusion of plutonium and uranium in oxide fuel at 2400°C. Pleasanton, CA., General Electric Co., 1966. (GEAP-4877).
- 132 MARIN, J.F.; MICHAUD, H.; CONTAMIN, P. Métallurgie-autodiffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium: rôle de l'écart à la stoechiométrie et des joints de grains. C.R. Acad. Sc. Paris, 264:1633-6, 1967.
- 133 MARIN, J.F. Estimation des énergies d'activation de diffusion intergranulaire de l'uranium dans le dioxyde surstoechiométrique UO_{2+x} . J. Nucl. Mater., 34:348-50, 1970.
- 134 LEE, H.M. & ALCOCK, C.B. Cation diffusion in UO_2 -based solid solutions as a function of stoichiometry. Mass transport in non-metallic solids. Proc. Brit. Ceram. Soc., 19:85-93, 1971.
- 135 LINDNER, R.; REIMANN, D.; SCHMITZ, F. Diffusion in mixed U/Pu oxides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Plutonium as a reactor fuel: proceedings of a symposium held in Brussels, 13-17, March 1967. p. 265-72.
- 136 RIEMER, G. & SCHERFF, H.L. Plutonium diffusion in hyperstoichiometric mixed uranium-plutonium dioxides. J. Nucl. Mater., 39:183-8, 1971.

- 137 MATZKE, HJ. & LAMBERT, R.A. The evaporation behaviour and metal. Self-diffusion processes in (U,Pu)C and (U,Pu)O₂. J. Nucl. Mater., 49:325-8, 1973/74.
- 138 SCHMITZ, F. & MARAJOFSKY, A. Autodiffusion du plutonium dans (U,Pu)O_{2-x}: Rôle du potentiel d'oxygène et de la teneur en plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamics of nuclear materials: proceedings of a symposium, held in Vienna, 21-25 October, 1974. 1975. p. 457-68.
- 139 MATZKE, HJ. & LAMBERT, R.A. Gradients of U, Pu and O at surfaces of (U,Pu)O_{2+x}. J. Nucl. Mater., 64:211-9, 1977.
- 140 MATZKE, HJ. Diffusion in doped UO₂. Nucl. Appl., 2:131-7, 1966.
- 141 BITTEL, J.T.; SJODAHL, L.H.; WHITE, J.F. Steam oxidation kinetics and oxygen diffusion in UO₂ at high temperatures. J. Am. Ceram. Soc., 52:446-51, 1969.
- 142 LAY, K.W. Oxygen chemical diffusion coefficient of uranium dioxide. J. Am. Ceram. Soc., 53:369-73, 1970.
- 143 CARTER, R.E. & LAY, K.W. Surface-controlled oxidation-reduction of UO₂. J. Nucl. Mater., 36:77-86, 1970.
- 144 TASKINEN, A. & KULLBERG, H. Oxygen chemical diffusion coefficient in hyperstoichiometric uranium dioxide. J. Nucl. Mater., 83:333-4, 1979.
- 145 D'ANNUCCI, F. & SARI, C. Oxygen diffusion in uranium-plutonium oxide fuels at low temperatures. J. Nucl. Mater., 68:357-9, 1977.
- 146 SARI, C. Oxygen chemical diffusion coefficient of

- uranium -plutonium oxides. J. Nucl. Mater., 78: 425-6, 1978.
- 147 BAYOGLU, A.S. & LORENZELLI, R. Diffusion chimique de l'oxygène dans $(U,Pu)O_{2-x}$. J. Nucl. Mater., 79:437-8, 1979.
- 148 BAYOGLU, A.S. & LORENZELLI, R. Étude de la diffusion chimique de l'oxygène dans PuO_{2-x} par dilatométrie et thermogravimétrie. J. Nucl. Mater., 82:403-10, 1979.
- 149 THEISEN, R. & VOLLATH, D. Plutonium distribution and diffusion in UO_2 - PuO_2 ceramics. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Plutonium as a reactor fuel: proceedings of a symposium held in Brussels, 13-17 March, 1967. p. 253-67.
- 150 MATZKE, Hj. Self diffusion processes. Karlsruhe, European Institute for Transuranium Elements, Semiannual Progress Report, 1971 (TUSR 11,21)
- 151 BUTLER, E.M. & MEYER, R.O. Diffusion of plutonium and uranium in irradiated mixed-oxide fuel. J. Nucl. Mater., 47:229-40, 1973.
- 152 JEAN BAPTISTE, P. Étude de la redistribution des cations dans les oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ et $(U,Pu)O_2$ sous gradient thermique. Grenoble, CEA, Centre d'Etudes Nucléaires, 1981. (CEA-R-5139).
- 153 SØRENSEN, O.T. Thermodynamic studies of the phase relationships of nonstoichiometric cerium oxides at higher temperatures. J. Solid State Chem., 18: 217-33, 1976.
- 154 MATZKE, Hj. CaF_2 als Modellsubstanz für Diffusionsvorgänge

- in UO_2 . *J. Nucl. Mater.*, 11:344-7, 1964.
- 155 KING, A.D. & MOERMAN, J. Calcium diffusion in pure and YF_3 -doped single crystal CaF_2 . *Phys. Stat. Solidi*, A22:455-63, 1974.
- 156 MATZKE, HJ. & LINDNER, R. Diffusion von Ca-45 in CaF_2 . *Z. Naturforsch.*, 10:1178-80, 1964.
- 157 BERARD, M.F. Self-diffusion of Ca in single-crystal CaF_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 54:144-6, 1971.
- 158 LEME, D.G. & MATZKE, HJ. Cation diffusion in CaF_2 above and below the temperature of the λ -transition. *Solid St. Chem.*, 3:201-6, 1983.
- 159 SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.*, B25:925-46, 1969.
- 160 SCHEIDECKER, R. & BERARD, M.F. Interdiffusion in the system CaF_2 - SrF_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 56:204-6, 1976.
- 161 VISSER, R.G.; SCHIAVI, W.F.; BERARD, M.F. Interdiffusion in the CaF_2 - YF_3 system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58:438-41, 1975.
- 162 SCHEIDECKER, R.W. & BERARD, M.F. Interdiffusion in the system SrF_2 - BaF_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 59:431-3, 1976.
- 163 MATANO, C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals. *Japan J. Phys.*, 8:109-13, 1933.
- 164 HALL, L.D. An analytical method of calculating variable diffusion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 21:87-9, 1953.

- 165 BOLTZMANN, L. Zur Integration de Diffusionsgleichung bei variabeln Diffusions-Coefficienten. Ann. Phys. Chimie, 53:959-64, 1894.
- 166 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for sintered uranium dioxide pellets. 1979. (ANSI ASTM C776-79) In: 1980 ANNUAL book of ASTM Standards, part 45: Nuclear Standards. P.543-7.
- 167 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for sintered (uranium-plutonium) dioxide pellets. 1976. (ANSI ASTM C833-76) In:1980 ANNUAL book of ASTM Standards, part 45: Nuclear standards. p. 625-9.
- 168 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade plutonium dioxide powders and pellets. 1980. (ANSI ASTM C697-80) In: 1980 ANNUAL book of ASTM Standards, part 45: Nuclear standards. p. 258-303.
- 169 KUMMERER, K, Spaltstoffe - Analyse des Gefährdungspotentials. J. Nucl. Mater., 106:319-26, 1982.
- 170 SAFETY procedure. Karlsruhe, European Institute of Transuranium Elements, 1971 (Internal publication).
- 171 HÖH, A & MATZKE, Hj. α -Spectroscopy as a tool to measure very small diffusion coefficients. Nucl. Instrum. Meth. 114:459-65, 1974.
- 172 NITZKI, V. & MATZKE, Hj. Stopping power of 1-9 Mev He⁺⁺ ions in UO₂, (U,Pu)O₂ and ThO₂. Phys. Rev. B, 8:1894-1900, 1973.
- 173 LEME, D.G. & MATZKE, Hj. Dependence upon oxygen potential of the interdiffusion in single crystalline UO₂-(U,Pu)O₂.

Solid State Ionics., 12:217-25, 1984.

- 174 GALLET, G. Unpublished data apud JEAN-BAPTISTE, P. Étude de la redistribution des cations dans les oxydes mixtes (U,Ce)O₂ et (U,Pu)O₂ sous gradient thermique. Fontenay-aux-Roses, CEA, Centre d'Etudes Nucléaires, 1981. (CEA-R-5139).
- 175 GIACCHETTI, G. & WALKER, C.T. A shielded microprobe facility for the analysis of irradiated nuclear fuel. Electron Microscopy, 3:38-9, 1980.
- 176 DIECKMANN, R. & SCHMALZRIED, H. Point defects and cation diffusion in magnetite. Z. Phys. Chem., 96:331-3, 1975.
- 177 DIECKMANN, R. & SCHMALZRIED, H. Defects and cation diffusion in magnetite I. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 81:344-7, 1977.
- 178 DIECKMANN, R. & SCHMALZRIED, H. Defects and cation diffusion in magnetite II. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81:414-9, 1977.
- 179 DIECKMANN, R. Point defects and transport properties of binary and ternary oxides. Solid State Ionics., 12:1-22, 1984.
- 180 MANES, L. & POZZI, B.M. A unified model for defects in substoichiometric plutonium dioxide and uranium-plutonium mixed oxides. In: BLANK, H. & LINDNER, R. eds. Plutonium and other actinides: 5th international conference on..., held in Baden-Baden, Sep. 10-13, 1975. Amsterdam, North-Holland, 1976. p. 145-63.
- 181 MANES, L. & MATZKE, H.J. Some comments to the thermodynamics of mixed oxide reactor-fuels. J. Nucl. Mater., 74:167-71, 1978.

- 182 STEELE, B.C. Measurements of chemical diffusion coefficients in nonstoichiometric oxides using solid-state electrochemical techniques. In: COOPER, A.R. & HEUER, A.H. Mass transport in ceramics. New York, Plenum, 1975. p. 269-83.
- 183 YUREK, G.J. & SCHMALZRIED, H. Interdiffusion in (A,B)O-type solid solutions and the validity of Darken's equation. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 78:1379-86, 1974.
- 184 GESMUNDO, F. The evaluation of the thermodynamic factor for the diffusion of cations in pure oxides and in solid solutions of the (A,B)O type. J. Phys. Chem. Solids., 44:819-31, 1983.
- 185 GESMUNDO, F. Genova, Italy, Istituto di Chimica Fisica Applicata dei Materiali, 1982. Private communication.
- 186 YUREK, G.J. & SCHMALZRIED, H. Deviations from local thermodynamic equilibrium during interdiffusion of CoO-MgO and CoO-NiO. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 79:255-62, 1975.