AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação
como combustível nuclear**

RAFAEL HENRIQUE LAZZARI GARCIA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Nelson Batista de Lima

Coorientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação
como combustível nuclear**

RAFAEL HENRIQUE LAZZARI GARCIA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Nelson Batista de Lima

Coorientador:

Prof. Dr. Adonis Marcelo Saliba Silva

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

GARCIA, Rafael H. L. ***Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação como combustível nuclear***. 2019. 200 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Garcia, Rafael Henrique Lazzari

Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação como combustível nuclear / Rafael Henrique Lazzari Garcia; orientador Nelson Batista de Lima; coorientador Adonis Marcelo Saliba Silva. - São Paulo, 2019.
200 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Siliceto de Urânio. 2. Combustível Nuclear. 3. DRX. 4. Rietveld. I. Lima, Nelson Batista de, orient. II. Saliba Silva, Adonis Marcelo, co-orient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Rafael Henrique Lazzari Garcia

Título: Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação como combustível nuclear.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em Ciências

Data: 15/02/2019

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Thomaz Augusto Guisard Restivo

Instituição: Universidade de Sorocaba

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Alexandre Cuin

Instituição: Universidade Federal de Juiz de Fora

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Adilson e minha mãe Teresinha,
que se dobraram e desdobraram
pela educação dos filhos.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Marisa, pela compreensão e paciência durante todo esse tempo e meus filhos Martim e Henrique, por serem os mais lindos do mundo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao meu orientador e amigo, Dr. Nelson B. de Lima, pelas discussões acerca dos dados das análises de difração de raios X, além de muitas outras discussões de caráter não necessariamente acadêmico.

Ao coorientador e amigo Adonis M. Saliba Silva, pela ajuda com os dados, programação e ter aceitado o desafio da orientação após o início o trabalho.

Aos colegas do CCN Adriano Giardino, Dr. Artur Cesar De Freitas, Ary Pereira Junior, Cristina Oscrovani Leandro, Dra. Daphne Said, Msc. Edeval Vieira, Edvaldo Dal Vecchio, Eliezer Silas Bertellini, Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho, Eneas Tavares de Oliveira, Eriki Masahiko Takara, Msc. Felipe Bonito Jaldin Ferrufino, Fernando Fornarolo, Msc. Gilberto Hage Marcondes, Dr. Giovanni de Lima Cabral Conturbia, Dr. Humberto Gracher Riella, Msc. Ilson Carlos Martins, Ivo Oliveira de Jesus, Msc. João Batista da Silva Neto, João Lopes de Araújo, Jorge Clementino dos Santos, Dr. José Antônio Batista de Souza, José Marcos Felix da Silva, Dr. Michelangelo Durazzo, José Maria Fidelis, José Ronaldo de Oliveira Marques, José Vicente Pereira, José Carlos de Carvalho, Dr. Lauro Roberto dos Santos, Msc. Olair dos Santos, Paulo Alves Costa, Sebastião Macedo, Sérgio Rabello, Raimundo Rodrigues da Silva, Dr. Reinaldo Leonel Caratin e Dra. Tânia De Paula Brambilla pelo incentivo e colaboração do desenvolvimento desse trabalho e pela amizade.

Aos colegas da GRP, Cláudio Calixto de Almeida, Msc. Robson De Jesus Ferreira e Dra. Teresinha De Moraes Da Silva pelo suporte técnico e pronta ajuda na proteção radiológica.

Aos colegas e amigos do CCTM, Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Dr. Valter Ussui, Dra. Larissa Otubo, Dra. Flávia Rodrigues, Dr. Luis Gallego Martinez, Dra. Marilene Morelli Serna, Nildemar A. Messias, Dr. Rene R. de Oliveira, Dr. Glauson A. Ferreira, Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, Dr. Rodrigo

Uchida Ichikawa e Dr. Xabier Maisterra Mikel Turrillas pela ajuda nas análises, contribuições técnicas e pela amizade.

Aos colegas e amigos do CTR, Dra. Solange Kazumi Sakata, Dra. Yasko Kodama e Dr. Pablo Vasquez pelas contribuições técnicas, parcerias em eventos e pela amizade.

Aos colegas do CQMA Dr. Helio Akira Furusawa, Dra. Luciana Vieira de Santana, Sérgio Carvalho Moura, Elias Santana Da Silveira, Marta Yoshiko Maekawa e Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim, pela ajuda com as análises químicas.

Aos colegas e amigos do CRPQ Dra. Maria José Aguirre Armelin, Dr. Paulo Sérgio Cardoso Da Silva, Dr. Francisco Souza e Frederico Genezini, pela ajuda com análises e amizade.

Aos colegas do CLA, CEN, CR, DS e GRR, Dr. Marcus Paulo Raele, Dr. Julian Shorto, Msc. Otavio de Oliveira Luis, Dra. Lorena Pozzo, Dra. Glacy Sabra Vieira, Dr. Goro Hiromoto e Dr. Ademar Jose Potiens Junior, pela ajuda na elaboração do trabalho e pelos cafés que tomei e não paguei.

Às minhas irmãs, meus pais e aos meus velhos e preciosos amigos, e todos que me dão apoio e contribuem diariamente na minha formação pessoal e acadêmica.

“A Rietveld refinement is never perfected,
merely abandoned.”

Peter Stephens

RESUMO

GARCIA, Rafael H. L. **Caracterização e quantificação de fases em ligas de urânio-silício para aplicação como combustível nuclear**. 2019. 200 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A segurança da operação de reatores nucleares depende dos materiais envolvidos em sua construção, pois são submetidos a variações de temperaturas em ambiente corrosivo e avarias causadas por partículas de alta energia. O combustível, que proporciona energia para o reator, possui vida útil muito menor, mas é submetido às mesmas condições. Dentre as ligas de urânio, o U_3Si_2 é bastante utilizado em reatores de pesquisa, dada a elevada densidade de urânio, boa condutividade térmica e resistência à amorfização induzida por radiação, ao inchamento e à propagação de trincas. Porém, no processo de fabricação da liga U-Si geralmente são formadas duas ou mais fases cristalinas, com comportamentos distintos sob irradiação. Por esse motivo, a especificação do pó de siliceto de urânio utilizado no reator IEA-R1 do IPEN, e do RMB (Reator Multipropósito Brasileiro) é de, pelo menos, 80% em massa de U_3Si_2 . No entanto, as técnicas de caracterização atualmente utilizadas no controle de qualidade não permitem quantificar as fases cristalinas diretamente. Assim, esse trabalho propõe a utilização da difração de raios X (DRX), alinhada a refinamento pelo método de Rietveld para caracterização do pó de siliceto. Para tal, foram produzidas ligas de urânio contendo 33 a 67 mol% de silício, e técnicas de moagem e ajustes de refinamento foram testados. O método desenvolvido inclui cominuição em moinho vibratório e DRX com refinamento automatizado dos dados, permitindo a quantificação das fases cristalinas de maneira confiável, rápida e com mínima interferência do operador. Os resultados obtidos foram corroborados com os de técnicas como análise de imagem obtida por microscópio eletrônica de varredura (MEV), densidade e análises elementares de U e Si.

Palavras-chave: Siliceto de Urânio, Combustível Nuclear, DRX, Rietveld.

ABSTRACT

GARCIA, Rafael H. L. **Characterization and quantification of crystalline phases of uranium-silicon alloys for nuclear fuel**. 2019. 200 p. Thesis (PhD in Nuclear Technology) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN CNEN/SP. São Paulo.

The safe operation of a nuclear power system relies on the materials of its construction. During the lifetime of a nuclear power system, the materials are subject to high temperature, a corrosive environment, and damage from high-energy particles released during fission. The fuel which powers the reactor has a much shorter life, but is also subject to the harsh environments. Considering the several uranium alloys, the U_3Si_2 is largely used in research reactors, due to its high uranium density, high thermal conductivity, resistance to radiation-induced amorphization, swelling and crack propagation. During its fabrication by melting, however, more than one crystalline phase is usually formed, and, the behavior of each, under irradiation is different and possibly dangerous. For this reason, the specification of the IEA-R1 and RMB (*Brazilian Multipurpose Reactor*) nuclear reactors describes a minimum of 80wt.% of U_3Si_2 for the uranium silicide powder. In this sense, a quality control system is vital for the safety and performance of the reactor. Since the currently characterization techniques used do not quantify the crystalline phases directly, the present work proposes the use of X-ray diffraction (XRD), together with Rietveld refinement of the results, for uranium silicide powder characterization. To accomplish this objective, uranium alloys were produced containing 33 to 67 mol% of silicon. Milling methods and refinements strategies were tested to improve XRD results. The proposed method includes vibration grinding and XRD with automatic refinement of results, producing fast, reliable and more unbiased results. The quantification results obtained were supported by other techniques as scanning electron microscopy image analysis, density and elementary U and Si characterization.

Keywords: Uranium silicide, Nuclear Fuel, XRD, Rietveld.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Radiofármacos e RMB	11
1.2	Combustíveis nucleares para reatores de pesquisa	12
1.3	Fabricação de elementos combustíveis no CCN.....	12
2	OBJETIVO	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Combustíveis nucleares	15
3.2	Siliceto de Urânio	19
3.3	Processo de fabricação do elemento combustível no CCN	31
3.4	Técnicas de quantificação de fases cristalinas	39
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	40
3.4.2	Difração de raios X.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1	Produção de amostras de siliceto de urânio	62
4.1.1	Moagem a seco com almofariz e pistilo de ágata.....	64
4.1.2	Moagem a seco em moinho de facas.....	64
4.1.3	Cominuição por hidretação.....	64
4.1.4	Moagem em moinho vibratório com meios de moagem cilíndricos	66
4.1.5	Codificação das amostras	67
4.2	Caracterização das amostras.....	69
4.2.1	Picnometria a Hélio	69
4.2.2	Granulometria por espalhamento de laser	69
4.2.3	Termogravimetria	69
4.2.4	Gravimetria indireta e titulação potenciométrica.....	70
4.2.5	Espectrometria de emissão óptica	70
4.2.6	Análise de gases a partir de fusão inerte	71
4.2.7	Fluorescência de raios X.....	71
4.2.8	Microscopia óptica.....	71
4.2.9	Microindentação	71
4.2.10	Microscopia eletrônica de varredura com EDS	72

4.2.11	Difração de raios X.....	72
4.2.12	Identificação de fases cristalinas e refinamento	72
4.3	Automatização do programa de refinamento	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	Identificação das fases cristalinas formadas	75
5.2	Micrografia (MO) de superfície polida e microindentação.....	76
5.3	Micrografias (MEV) de superfícies polidas	79
5.3.1	Quantificação de fases por MEV	83
5.4	Cominuição das amostras.....	84
5.4.1	Cominuição por almofariz.....	88
5.4.2	Cominuição em moinho de facas	90
5.4.3	Cominuição por hidratação.....	93
5.4.4	Cominuição por moinho vibratório.....	103
5.5	Análises elementares e densidade	113
5.5.1	Impurezas contidas nos insumos de silício e urânio	113
5.5.2	Impurezas e frações de U e Si nas ligas fundidas.....	114
5.5.3	Densidade	117
5.6	Quantificação de fases cristalinas por DRX	117
5.7	Comparação dos resultados	139
5.8	Automatização do processo de refinamento	149
6	CONCLUSÕES	156
7	IDÉIAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	158
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
9	APÊNDICE.....	186
9.1	Dados cristalográficos de fases U-Si	186
9.2	Especificações de ligas de urânio para uso como combustível....	193
9.3	Arquivo .INP de refinamento no programa TOPAS	198

1 INTRODUÇÃO

1.1 Radiofármacos e RMB

O uso de radioisótopos na medicina está entre as mais importantes aplicações da tecnologia nuclear, inclusive no Brasil. Distribuídos para hospitais e clínicas por todo o país, são realizados anualmente cerca de dois milhões de procedimentos envolvendo radiofármacos ^{1,2}.

Para utilização como radiofármacos, os radioisótopos são incorporados a moléculas, que são metabolizadas e absorvidas temporariamente no organismo, com duas possibilidades de uso. A primeira se refere aos diagnósticos realizados por meio da imagem de sua emissão gama, de dentro do corpo; a segunda diz respeito à terapia feita mediante a destruição de tecidos circunvizinhos, o que é interessante particularmente no tratamento do câncer. Mais de 80% de todos os procedimentos de medicina nuclear utilizam o Tc-99m, oriundo do Mo-99. Esse radioisótopo é de grande importância na área de diagnóstico, pois permite o acompanhamento de funções de um determinado órgão de maneira não invasiva. Assim, o Tc-99m possibilita a identificação de câncer em estado inicial, acompanhamento evolutivo de doenças e avaliação da eficácia de um determinado tratamento ^{3,4}.

O consumo per capita de Tc-99m no Brasil ainda é muito menor que o da União Europeia, Estados Unidos e até mesmo da Argentina, o que representa um grande mercado potencial para utilização do radiofármaco. Atualmente o fornecimento de Tc-99m é garantido pela conversão de molibdênio importado, feita no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com tecnologia nacional. Cerca de 95% da produção mundial de Mo-99 está distribuída em quatro reatores, HFR (Holanda), Safari-1 (África do Sul), BR2 (Bélgica), e OPAL (Austrália). No entanto, com exceção do OPAL, esses reatores têm mais de 50 anos de operação e, além das constantes interrupções de funcionamento (programadas ou não), têm previsão de serem desligados definitivamente em breve, como foi o caso dos reatores Osiris (França) e RNU (Canadá) fechados em 2015 e 2018, respectivamente ⁴⁻⁷.

Assim, a previsão de baixa disponibilidade internacional, aliada à tendência de elevação do uso do Tc-99m no mercado interno são fatores que justificam o estabelecimento imediato de uma produção local do Mo-99³.

Em 2018 o Brasil, por meio do IPEN, fabricou 38 radiofármacos – dos gerados em reatores, como o Iodo-131, aos processados no ciclotron, como a fluorodesoxiglicose (FDG, ou flúor-18) e o tálio (Tl-201). No entanto, a configuração do reator IEA-R1 do IPEN inviabiliza uma escala de produção comercial do Mo-99. Nesse sentido, a construção do Reator Multipropósito Brasileiro – RMB, tem a função de prover segurança de abastecimento do Tc-99m, além de pesquisas envolvendo difração de nêutrons, testes e certificações de materiais e combustíveis nucleares para propulsão, usinas e reatores nucleares^{3,8,9}.

1.2 Combustíveis nucleares para reatores de pesquisa

A segurança da operação de reatores nucleares, como o RMB^{3,8,9} e o IEA-R1 do IPEN depende, em grande parte, dos materiais envolvidos em sua construção. Durante a vida útil de um reator, os materiais são submetidos à variação de temperatura em ambiente corrosivo, e avarias causadas por partículas de alta energia geradas nos processos de fissão. O combustível, que proporciona energia para o reator, possui vida útil muito menor, mas também é submetido às mesmas condições severas^{10,11}.

1.3 Fabricação de elementos combustíveis no CCN

O IPEN trabalha na área do ciclo do combustível nuclear praticamente desde a sua fundação, em 1956. Entre 1964 e 1965, elementos combustíveis (EC) baseados em U_3O_8 -Al foram fabricados para o reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN). Esse início foi um grande marco, pois criou as bases tecnológicas que tornaram possível a fabricação de EC's para manter a operação do reator IEA-R1 do IPEN. Em setembro de 1988 foi entregue pelo Centro do Combustível Nuclear – CCN do IPEN o primeiro EC de fabricação nacional para o IEA-R1. O EC fabricado, do tipo *MTR* (*Materials Testing Reactor*), possui enriquecimento de até 20% em massa do isótopo 235 do urânio, ou seja,

do tipo *LEU* (*low enriched uranium*). A partir de então, todos os elementos desse reator foram fornecidos pelo CCN, inicialmente baseados em dispersões de U_3O_8 em alumínio, com densidades de urânio em torno de $2,3 \text{ gU/cm}^3$. Com o aumento da potência e regime de tempo de operação do reator IEA-R1, densidades de urânio mais elevadas se fizeram necessárias. Para suprir essa demanda, um novo EC foi desenvolvido, baseado em dispersão de U_3Si_2 em alumínio, com densidade de $3,0 \text{ gU/cm}^3$. Essa concentração de urânio é suficiente para operar o IEA-R1 em 5MW. A produção desse combustível foi iniciada em 2005 no IPEN a partir do UF_6 fornecido pela Marinha do Brasil – (CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo) ^{12,13,14}.

No processo de fabricação adotado no IPEN, o pó de siliceto de urânio é produzido a partir da fusão do urânio com silício. Nesse processo geralmente é formada mais de uma fase cristalina, e cada fase apresenta comportamento distinto (e potencialmente perigoso) sob irradiação. Por esse motivo, o pó de siliceto de urânio utilizado do reator IEA-R1 do IPEN, e do RMB, possui como especificação conter ao menos 80% em massa de U_3Si_2 ^{15,16}. No entanto, as caracterizações realizadas atualmente permitem somente uma aferição indireta e aproximada desses valores, se fazendo necessária uma técnica complementar para uma maior acurácia desse resultado.

Nesse sentido, um sistema de qualidade para controle das fases cristalinas do material produzido é fundamental para a segurança e bom desempenho do reator.

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é elaborar um método, baseado em difração de raios X, que permita a obtenção de resultados confiáveis de quantificação das fases cristalinas do pó de siliceto de urânio, de maneira rápida e com mínima interferência do operador, para emprego no controle de qualidade do processo produtivo do CCN.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Combustíveis nucleares

Após o bombardeamento realizado com armas nucleares no Japão pelos Estados Unidos em 1945, a Organização das Nações Unidas (ONU) prontamente se organizou com o objetivo de suprimir o uso desse tipo de armamento. Em 1946, foi nomeada, em assembleia geral, uma comissão para lidar com os problemas levantados pela descoberta da energia atômica ¹⁷. Nesse mesmo sentido, em 1953 foi lançado pelos Estados Unidos o programa “Átomos para a Paz” (*Atoms for Peace*) ^{18,19}. Esse programa possibilitou ao Brasil adquirir seu primeiro reator nuclear, o IEA-R1, com tecnologia e suprimento de combustível fornecidos inicialmente pelos Estados Unidos ^{20,21}. Em 1970 foi concretizado o tratado de não proliferação das armas nucleares (*Non-Proliferation of Nuclear Weapons – NPT*) ²².

Em 1980, a questão do enriquecimento do urânio foi o foco de uma avaliação internacional patrocinada pela ONU, na qual foi concluído que uma medida de segurança contra a proliferação de armas nucleares seria a limitação do enriquecimento de urânio a não mais que 20% de U-235 (*low-enriched uranium - LEU*) ²³, seguindo uma iniciativa similar dos Estados Unidos, quando, em 1978, foi iniciado o Programa de Redução de Enriquecimento para Reatores de Testes e Pesquisas (*Reduced Enrichment for Research and Test Reactors - RERTR*) pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (*Department of Energy - DOE*). O objetivo primário do *RERTR* é o desenvolvimento da tecnologia para uso de *LEU* sem prejuízo econômico, de performance e segurança. Especialmente a partir do fim da guerra fria, em 1991, o governo dos Estados Unidos priorizou a preocupação com a proliferação de armas de destruição em massa, minimizando o uso de urânio altamente enriquecido para fins civis ²⁴.

Inicialmente, os reatores nucleares para pesquisa (*Materials Testing Reactor – MTR*) utilizavam urânio com alto enriquecimento do isótopo físsil ^{235}U (*highly-enriched uranium - HEU*), em concentrações de até 93% em massa desse isótopo²⁵. Os três tipos principais de combustível utilizados eram^{26,27}:

- Dispersão de $\text{UAl}_x\text{-Al}$, com densidades de urânio de até $1,7 \text{ gU/cm}^3$,
- Dispersão de $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ com densidades de urânio de até $1,3 \text{ gU/cm}^3$,
- Liga UZrH_x , com $0,5 \text{ gU/cm}^3$.

Combustíveis com altas concentrações de urânio conferem uma vida útil maior para cada EC. Desse modo, representam não só vantagem econômica, mas o número de substituições de EC's é reduzido, e são geradas menores quantidades de rejeito radioativo. Assim, a partir da limitação da concentração de urânio enriquecido estabelecida pelo *RERTR*, na conversão dos reatores que operavam com combustíveis *HEU* para *LEU* se fez necessário o desenvolvimento de combustíveis com maiores densidades de urânio. A densidade de alguns desses compostos está descrita na tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1 – Densidades de compostos contendo urânio.

Composto	Densidade (g·cm⁻³)	Densidade U (g·cm⁻³)
UAl ₂	8,1	6,6
UAl ₃	6,8	5,1
UAl ₄	5,7	3,9
U ₃ O ₈	8,3	7,0
UO ₂	11,0	9,7
USi (t)*	11,0	9,8
USi (o)*	10,4	9,3
U ₃ Si ₂	12,2	11,3
U ₃ Si	15,3	14,7
UN	14,3	13,5
U-9Mo	17,0	15,5
U-5Mo	17,9	17,0
U ₆ Fe	17,4	16,7
U	19,1	19,1

* (t) e (o) refere-se às fases cristalinas do USi, respectivamente, tetragonal e ortorrômbica

Fonte: adaptado de KEISER et al. ²⁸, FINLAY et al. ²⁵, SNELGROVE et al. ²⁹, WHITE et al. ³⁰ e banco de dados Powder Diffraction Data, versão 2003 ³¹.

Inicialmente, o composto U₆Fe despertou grande interesse como substituto de combustíveis do tipo *HEU*, já que possui elevada densidade de urânio. Porém, a partir de testes de irradiação realizados na década de 1980, verificou-se que o mesmo causa o crescimento de bolhas de grande tamanho (e subsequente inchamento do EC) já em baixas e médias taxas de queima (*burn-ups*) ^{32,33}, dificultando o uso em elementos combustíveis do tipo placa ³⁴. O mecanismo sugerido é de que, em condições de irradiação, o material se torna amorfo, com redução da dureza, possibilitando deformação plástica causada pelas bolhas formadas nos processos de fissão ^{35,36}. Além disso, é menos resistente à oxidação que compostos de U-Si ³⁷.

Apesar do nitreto de urânio (UN) e as ligas de urânio-molibdênio (UMo) possuírem elevada densidade de urânio, algumas limitações ainda precisam ser superadas para o uso comercial, especialmente no caso do UN.

O UN possui elevado ponto de fusão e condutividade térmica, e comportamento aceitável sob irradiação. No entanto, possui elevado potencial de oxidação em ar, água ou vapor ³⁰ e dificuldades de sinterização, necessitando de técnicas como sinterização por plasma (*SPS - Spark Plasma Sintering*) ³⁸. A fim de contornar a limitação relacionada à oxidação do UN, também é estudado seu uso misturado ao U_3Si_2 ³⁹⁻⁴¹. Testes de irradiação desse tipo de combustível foram recentemente iniciados em Oak Ridge ⁴².

As ligas de UMo se encontram em estágio mais avançado de desenvolvimento, com testes de irradiação realizados em laboratórios de diversos países ^{43,44}, e na fase inicial de construção de um reator que utilizará esse tipo de combustível ⁴⁵, possuem boa condutividade térmica e excelente desempenho sob irradiação. Porém, dada a baixíssima solubilidade dos gases de fissão como Xe e Kr nessa liga, esse combustível tende a apresentar significativo inchamento, o que pode comprometer a estrutura do combustível ⁴⁶. Além disso, testes de irradiação sugerem que o crescimento da camada de interação com a matriz de alumínio é considerável, podendo provocar não só a redução da espessura do revestimento, mas também descolamento e consequente inchamento, comprometendo a condutividade térmica do EC ⁴⁷. Esse problema vem sendo contornado com a adição de silício ao revestimento de alumínio ⁴³.

No desenvolvimento de um combustível nuclear, devem ser consideradas as seguintes etapas ^{48,49}:

1. Definição do tipo de reator onde o combustível será utilizado: propósito, desempenho, tipo de refrigerante;
2. Cálculo das dimensões do combustível, projeto, montagem, fluxos de calor e detalhes de criticalidade;
3. Levantamento das possibilidades de material combustível e revestimento disponíveis e escolha do mais adequado para o projeto;
4. Consideração das propriedades de material combustível e revestimentos, avaliando o comportamento dentro e fora do reator;
5. Avaliação das interações físicas e químicas do revestimento com material combustível;
6. Desenvolvimento de um projeto de elemento combustível (EC);

7. Elaboração de procedimentos de fabricação para o combustível, revestimento e EC, caso necessário;
8. Desenvolvimento de modelos matemáticos para o EC, especificando e obtendo os dados de entrada do modelo;
9. Teste do EC, fora do reator (termo-hidráulica) e dentro do reator (aumento de escala), incluindo testes transientes;
10. Análises de pós-irradiação incluindo mecanismos de falha, queima do combustível além da ruptura do revestimento, desenvolvimento de modelos e melhoras no projeto;
11. Otimização do EC com interação dos pontos 8,9 e 10 citados;
12. Planejamento de fabricação: garantia de qualidade, ensaios não destrutivos, otimização do procedimento, segurança contra criticalidade, salvaguardas, viabilidade econômica e automação;
13. Estabelecer interfaces com o resto do ciclo do combustível – mineração, enriquecimento, reprocessamento, gerência de rejeitos;
14. Licenciamento.

Vale ressaltar que os trabalhos da área de combustível nuclear por vezes não são publicados por motivações estratégicas nacionais ou comerciais. Além disso, as caracterizações pós-irradiação, que estão entre as mais importantes na área, são bastante complexas, necessitando de laboratórios especializados, equipados com células quentes (*hot cells*) tornando essas análises extremamente onerosas, diminuindo ainda mais a disponibilidade desses dados na literatura ⁵⁰.

3.2 Siliceto de Urânio

3.2.1 Histórico

Parte dos diagramas de equilíbrio do sistema urânio-silício foi desenvolvido na década de 1940, durante o Projeto *Manhattan*, durante a segunda guerra mundial ^{51,52}. Em 1949, ZACHARIASEN ⁵³ propôs modelos de estruturas cristalinas dessas ligas. Trabalhos subsequentes ^{54–59} contribuíram para o diagrama de fases mais atual, proposto por OKAMOTO ⁶⁰ (figura 3.2.1.1).

Figura 3.2.1.1 - Diagrama de fases do silício e urânio. As linhas tracejadas representam fases recentemente adicionadas ao sistema.

Fonte: Adaptado de OKAMOTO, H.⁶⁰ e LOPES et al.⁶¹.

Recentemente LOPES et al.⁶¹, a partir de dados de simulações computacionais, recomendaram a exclusão da fase U_5Si_4 do diagrama. Essa fase não havia sido identificada experimentalmente de forma categórica. Os dados referentes à estrutura cristalina (a partir de fichas *PDF – Powder Diffraction File* e *CIF – Crystallographic Information File*) de compostos do sistema U-Si estão descritos no apêndice 9.1 - Dados cristalográficos de fases U-Si.

Trabalhos mais recentes exploram a estabilidade das fases com pequenas variações de estequiometria⁶², misturas com alumínio^{63,64} e até predição de novas estruturas^{65,66}. No apêndice 9.1 podem ser encontradas informações de fases cristalinas do sistema. A estrutura cristalina do U_3Si_2 está ilustrada na figura 3.2.1.2.

Figura 3.2.1.2 – Estrutura cristalina tetragonal da fase U_3Si_2 , a partir dos dados de ficha cristalográfica ⁶⁷. Todos os vértices da estrutura possuem um átomo do tipo U1. Os átomos de Si localizam-se no plano basal, e os do tipo U2, no plano (002).

Fonte: Autor da tese.

Tratando-se de um sistema com muitas possibilidades de composições intermetálicas, pequenas diferenças de estequiometria ou de processamento acarretam a formação de diferentes fases cristalinas, tornando-se virtualmente impossível a obtenção de uma única fase cristalina, com estequiometria perfeita ⁶⁸. Ainda, o U_3Si_2 ⁶⁹ permite pequenas variações na estequiometria por

conta da formação de defeitos, e o urânio metálico possibilita a formação de solução sólida com reduzidas quantidades de silício ²⁷. Assim, para garantir a segurança de operação do reator, é fundamental o conhecimento do comportamento sob irradiação das diversas possibilidades de fases cristalinas do siliceto de urânio.

No início da década de 1980, como parte dos esforços na busca de compostos que pudessem elevar a densidade de urânio do elemento combustível, ligas de urânio foram sintetizadas por vários fabricantes e submetidas a testes de irradiação no reator de Oak Ridge, nos Estados Unidos ⁷⁰⁻⁷⁴.

3.2.2 Qualificação

Dentre as publicações com dados de pós-irradiação, destaca-se o trabalho de HOFMAN ³³, que descreve testes pós-irradiação com combustíveis à base de siliceto de urânio, especificamente, U_3Si , USi e U_3Si_2 . *A priori*, U_3Si seria o candidato de preferência, pois possui a maior densidade de urânio dentre os três compostos. No entanto, quando o U_3Si é submetido à radiação, a exemplo do U_6Fe , o material sofre deformação plástica por meio da formação das bolhas dos gases de fissão, que coalescem formando vazios ainda maiores. Com isso, além de problemas de condutividade térmica, o combustível tende a apresentar maior inchamento e menor estabilidade, reduzindo bastante o grau de queima possível e praticamente inviabilizando o uso para combustíveis do tipo placa.

Na figura 3.2.2.1 são exibidas micrografias ópticas de superfícies de dispersões de U_3SiAl , U_6Fe , UAl_x , U_3Si e U_3Si_2 após irradiação, em taxas de queimas de 20 a 90%, com urânio enriquecido a 20% de U-235. É possível verificar a presença das bolhas formadas, com exceção do UAl_x e U_3Si_2 . Na figura 3.2.2.2 são exibidas imagens de microscopia eletrônica obtidas a partir dos compostos U_3Si e U_3Si_2 .

Figura 3.2.2.1 – Micrografias ópticas obtidas a partir de compostos de urânio enriquecido a 20%, com diferentes taxas de queima. A escala das micrografias (a, b, d, e) não puderam ser identificadas na publicação original.

(a) U₃SiAl (taxa de queima de 85%)

(b) U₆Fe (taxa de queima de 40%)

(c) UAl_x (taxa de queima de 90%)

(d) U₃Si (taxa de queima de 90%)

(e) U₃Si₂ (taxa de queima de 90%)

Fonte: HOFMAN, G.L.³³.

Figura 3.2.2.2 – Micrografias eletrônicas de varredura evidenciando a forma de bolhas causadas por gases de fissão no U_3Si (a) e U_3Si_2 (b), após queima de 90%.

Fonte: HOFMAN, G.L.³³.

A partir dos dados de tamanhos de bolhas e inchamento nos compostos como U_6Fe , U_3Si e U_6Mn , concluiu-se que a formação e crescimento das bolhas se dá por conta de mecanismo de redução de dureza do material sob irradiação, diretamente relacionado à amorfização das estruturas cristalinas desses materiais. Assim, já que no U_3Si_2 irradiado as bolhas de gases de fissão apresentavam-se em tamanho e distribuição muito menor, pressupôs-se que esse composto mantinha a estrutura cristalina sob irradiação. De acordo com o modelo, a nucleação de bolhas dos gases de fissão ocorre preferencialmente em contornos de grão, contornos de subgrão e discordâncias do sólido cristalino, o que limitava o coalescimento e crescimento das bolhas³².

No entanto, em trabalhos realizados na década de 1990 por BIRTCHE et al.^{50,75}, foi verificado que o U_3Si_2 também se torna amorfo quase que instantaneamente sob irradiação, em temperaturas próximas à ambiente. Assim, uma reavaliação das placas irradiadas no programa de qualificação em Oak Ridge foi realizada. De acordo com o estudo^{25,76}, o U_3Si_2 , quando amorfizado, reduz o volume a um valor próximo ao da forma cristalina, enquanto que no caso do U_3Si , a forma amorfa apresenta contração muito maior,

favorecendo a formação de grandes bolhas. Desse modo, no caso de compostos como U_3Si , o crescimento e coalescimento das bolhas são facilitados. Ainda, no caso do U_3Si_2 , a maior parte dos gases de fissão se mantém em solução. Somente cerca de 30% dos gases gerados estão localizados nas bolhas visíveis. Além disso, a redução da proporção de U/Si por conta da fissão dos átomos de urânio durante a irradiação promove a formação de novas ligações Si-Si, elevando a solubilidade dos gases formados. Desse modo, o USi possui comportamento de inchamento sob radiação similar ao U_3Si_2 , e possui maior mobilidade dos gases de fissão, dado o tamanho e espaço entre as bolhas observadas. Em estudos mais recentes, MIAO et al.⁷⁷⁻⁸⁰ realizaram testes de irradiação com íons de Kr e Xe em amostras de siliceto produzidas por sinterização de pós e fusão. Foi constatada a amorfização do U_3Si_2 assim como nos trabalhos realizados por BIRTCHE et al.^{50,75}. Porém, verificou-se que em temperaturas mais elevadas (350, 550 e 600 °C) o U_3Si_2 apresenta um mecanismo de recristalização, mantendo a estrutura cristalina em doses de radiação mais elevadas. A partir de bombardeamento do U_3Si_2 com Xe^+ e análise de microscopia eletrônica de transmissão *in-situ*, YAO et al.⁸¹, concluíram que a 350 °C a estrutura cristalina do U_3Si_2 é bastante estável, mesmo em doses mais elevadas. Ainda, resultados sugerem que o U_5Si_3 é mais resistente à amorfização que o U_3Si_2 ⁸².

Na figura 3.2.2.3 é ilustrado o bom desempenho do U_3Si_2 e do USi em termos de inchamento em relação à fissão dos átomos de urânio. Na figura 3.2.2.4, são exibidas micrografias eletrônicas de varredura de U_3Si (a), U_3Si_2 (b) e USi (c) após a irradiação. Pode-se notar a grande diferença no tamanho e homogeneidade das bolhas.

A partir dos resultados positivos obtidos na caracterização pós-irradiação, foram qualificados compostos de urânio como o U_3Si_2 disperso em alumínio^{27,37}, com densidades de até 4,8 gU/cm³. Essa densidade de urânio é suficiente para conversão de grande parte dos reatores *HEU* para operarem com *LEU*²⁹. Estudos posteriores confirmaram a possibilidade de utilização do U_3Si_2 -Al com concentrações de até 6,0 gU/cm³, no entanto, tais elementos ainda não possuem qualificação frente à comissão nuclear reguladora dos Estados Unidos (*NRC – Nuclear Regulatory Commission*)^{27,83,84}. Assim, até o final da década de

1990, foram convertidos de *HEU* para *LEU* a maioria dos reatores onde a mudança era possível ⁸⁵.

Como mencionado, o elevado inchamento sob irradiação praticamente inviabiliza o uso do U_3Si em combustíveis do tipo placa. Entretanto, em projetos de combustível do tipo vareta ⁸⁶ esse combustível foi testado com sucesso e qualificado, com taxas de queima de até 85% ⁸⁷⁻⁸⁹, e é atualmente utilizado no reator HANARO ⁹⁰, localizado na Coreia do Sul.

Figura 3.2.2.3 – Inchamento médio de partículas em função da densidade de fissão, calculadas a partir de análise dimensional de miniplacas.

Fonte: FINLAY, M.R. et al. ²⁵.

Figura 3.2.2.4 – Micrografias, obtidas por MEV, evidenciando a forma de bolhas causadas por gases de fissão no U_3Si (a), U_3Si_2 (b) e USi (c).

(a) U_3Si (taxa de queima de 73%)

(b) U_3Si_2 (taxa de queima de 96%)

(c) USi (taxa de queima de 87%)

Fonte: FINLAY, M.R. et al. ²⁵.

3.2.3 Uso em reatores de potência

Especialmente após o acidente na usina nuclear de Fukushima, em 2011, combustíveis à base de siliceto de urânio ganharam destaque em publicações científicas da área, como candidato a uso em reatores de potência do tipo *LWR* (*Light Water Reactor*) para substituição do UO_2 comumente usado. Isso porque as vantagens do siliceto em relação aos combustíveis baseados em óxido de urânio permitem o emprego desse material em sistemas ATF (*Accident-Tolerant Fuel*)^{30,39,77,81,91–108}. Na figura 3.2.3.1 pode ser verificada a frequência da ocorrência do termo “uranium silicide” no portal *Science Direct*¹⁰⁹.

Figura 3.2.3.1 – Ocorrência do termo “uranium silicide” ao longo dos últimos anos no portal *Science Direct*. As médias exibidas foram calculadas entre 2005 e 2011 e entre 2012 e 2018.

Fonte: Autor da tese.

Entre as vantagens do U_3Si_2 pode ser destacada a elevada densidade de urânio (e consequente ciclo de operação mais longo)^{37,96}, condutividade térmica^{91,110}, difusividade de defeitos e gases de fissão¹¹¹, resistência à amorfização induzida por radiação^{50,77,81,82}, ao inchamento²⁵ e à propagação de

trincas⁹². Cabe também salientar que o alumínio usado na dispersão do siliceto melhora a resistência à oxidação do combustível⁹³ e o U_3Si_2 é compatível com os revestimentos de Zircalloy-4, comumente usado em reatores de potência¹¹², e com novos revestimentos estudados, como o FeCrAl¹¹³. Por sua vez, óxidos como UO_2 possuem maior temperatura de fusão e maior estabilidade em condições de acidente do reator, já que o U_3Si_2 inicia um processo de oxidação em temperaturas acima de 360 °C e é completamente oxidado acima de 600 °C em atmosfera de vapor de água^{102,114–117}. Ainda, o U_3Si_2 é pulverizado com relativa facilidade na presença de H_2 (em concentração de poucos ppm) em temperaturas acima de 350 °C⁹⁴. Além disso, a disponibilidade de dados do UO_2 em condições de operação é grande, e também conta com um processo produtivo muito bem estabelecido, já que há décadas é utilizado em reatores de potência¹¹⁸.

Com o objetivo de empregar o siliceto de urânio em reatores de potência, em 2015 foram realizados trabalhos de produção de pastilhas⁹⁹ e iniciados testes de irradiação de combustíveis baseados em siliceto de urânio, em condições próximas às de reatores comerciais de potência¹¹⁹, incluindo testes de novos revestimentos como carbeto de silício e zircônio recoberto com cromo¹²⁰.

ROSALES et al.⁹⁸ fabricaram composições via sinterização de pós a 1550 °C variando a concentração de silício em urânio. Verificou-se a formação de fases de U_3Si_2 , USi , Si e USi_3 , o que demonstra dificuldade na homogeneização no material produzido por essa técnica. Melhores resultados foram obtidos por LOPES et al.¹²¹, utilizando uma rota de sinterização por plasma (SPS - *Spark plasma sintering*).

A fim de maximizar a quantidade da fase U_3Si_2 em processo produtivo divulgado em trabalho anterior⁹⁹, HOGGAN et al.¹²² realizaram um trabalho de caracterização do siliceto de urânio, definindo um método para quantificação de fases baseado em análise de imagens. Apesar das amostras do trabalho terem sido analisadas também por difração de raios X, não foi realizada quantificação de fases pelo método de Rietveld, possivelmente por conta das distorções encontradas no difratograma, atribuídas a tensão residual.

OBBARD et al.¹²³ estudaram o efeito da temperatura na isotropia (até 1600 °C) do U_3Si_2 por meio de difração de nêutrons. Os resultados sugerem que,

acima de 1000 °C, o crescimento se torna anisotrópico e um novo pico de difração é observado, por conta de mudança de posições atômicas, concentração de defeitos ou mudança de grupo espacial.

TURNER et al.¹²⁴ estudaram a síntese de siliceto de urânio com gadolínio, com o objetivo de obtenção de combustível com veneno queimável. Porém, as pastilhas obtidas se mostraram heterogêneas e com fases cristalinas indesejáveis.

ECKERDT et al.⁶³ fundiram composições de 66,67 e 65,30 mol% de Si em urânio, e, a partir da concentração de U e Si de cada fase, obtida por *EDS*, inferiu-se que as fases cristalinas obtidas foram USi_3 , USi_2 e USi_{2-x} .

No trabalho de WAGNER et al.¹²⁵ foi verificada elevada diferença do tamanho dos grãos de siliceto de urânio em relação à distância das paredes da peça sinterizada. Além disso, mesmo sendo um material frágil, averiguou-se, por DRX, significativa tensão residual em pastilhas de siliceto de urânio que possuem acentuada distribuição no tamanho de grãos.

3.3 Processo de fabricação do elemento combustível no CCN

O CCN é atualmente o responsável pelo suprimento de EC's para o IEA-R1 ¹²⁶, e será o responsável também pela produção de combustíveis para o RMB. Como especificado pelo CEN, Centro de Engenharia Nuclear do IPEN, e a empresa argentina INVAP, o RMB deverá utilizar um combustível análogo ao do IEA-R1, baseado na tecnologia de siliceto de urânio. Porém, para atender a maior potência do RMB (30 em vez de 5 MW, do IEA-R1), dentre outros diferenciais, o novo combustível conta com placas mais finas, concentrações de urânio de $2,8 \text{ gU/cm}^3$ e fio de cádmio embutido como veneno queimável ^{15,127}.

O desenvolvimento desse combustível foi realizado em conjunto com o CCN ¹²⁸, e o primeiro elemento combustível com essa configuração foi fabricado pelo CCN e entregue para avaliação do CEN em 2017 ¹²⁹.

É especificado, tanto para o reator IEA-R1 como para o RMB, que o produto de fusão do urânio e silício possua, em sua fase cristalina, U_3Si_2 em concentração maior que 80% em massa ^{15,16}, especificação que poderia ser mais restritiva com o desenvolvimento de técnicas de produção e caracterização mais acuradas. Vale ressaltar que se trata de um material pertencente a uma área sensível, de divulgação restrita de dados na literatura, com poucas publicações de procedimentos de caracterização.

O processo de fabricação executado no CCN está resumido no diagrama de blocos da figura 3.3.1 ^{13,14,126,130}. Se inicia com o recebimento do cilindro de hexafluoreto de urânio, seguido de processamento químico, metalúrgico e mecânico, chegando à montagem do EC, pronto para utilização no reator. Tais etapas serão detalhadas a seguir.

Figura 3.3.1 – Diagrama de blocos simplificado do processo de fabricação de elementos combustíveis do Centro do Combustível Nuclear - CCN.

Fonte: Autor da tese.

Transferência do hexafluoreto de urânio^{131,132}

No processamento de combustíveis nucleares, o processo é iniciado com o recebimento de hexafluoreto de urânio (UF_6) em cilindros tipo 5A e/ou 5B no enriquecimento de $19,75 \pm 0,20$ % em peso de ^{235}U .

O UF_6 enriquecido é fornecido pela Marinha do Brasil. Após a entrega, o cilindro de UF_6 é conduzido para a sala de salvaguardas, onde permanece

armazenado até que seja iniciado o processamento do UF_6 . A massa bruta do cilindro é registrada, assim como os dados relativos ao cilindro. Para retirada de UF_6 do cilindro, o mesmo é acoplado ao sistema de transferência, composto de um forno de aquecimento resistivo, um sistema de vácuo e uma ampola 1S colocada num frasco criogênico. Inicialmente verifica-se a ausência de vazamento na linha efetuando vácuo em todo o sistema.

A quantidade de UF_6 transferido do cilindro 5A para a ampola é de 3,0 +/- 0,3 kg, de acordo com a massa segura calculada considerando aspectos de criticalidade.

Hidrólise do hexafluoreto de urânio^{131,132}

A ampola de hexafluoreto de urânio obtida do sistema de transferência de UF_6 enriquecido é introduzida em uma autoclave a vapor e aquecida para geração de UF_6 gasoso. Este é transferido por diferença de pressão para o reator de hidrólise, onde na presença de água destilada reage obtendo-se uma solução de fluoreto de urânio (UO_2F_2).

Obtenção do tetrafluoreto de urânio^{131,132}

A solução de fluoreto de urânio (UO_2F_2) é bombeada para o reator de precipitação de tetrafluoreto de urânio (UF_4). O U^{+6} contido na solução de UO_2F_2 é reduzido a U^{+4} utilizando como agente redutor cloreto de estanho II, sendo o urânio precipitado na forma de UF_4 mediante a adição de ácido fluorídrico (HF) à solução.

A suspensão obtida é transferida do reator de precipitação para o filtro horizontal a vácuo. A torta de UF_4 é então lavada com água deionizada. A massa contendo UF_4 é inicialmente seca em estufa e posteriormente transferida para o forno para a retirada da água de cristalização. O produto é amostrado para caracterização química e física, e transferido para o Setor de Redução e Fusão de Ligas.

Redução do UF_4 a urânio metálico^{22,23}

Para a obtenção de urânio metálico, o pó de UF_4 é transferido para uma caixa de luvas (*glovebox*) de carregamento, onde é pesado, misturado com

magnésio metálico e homogeneizado. A carga é colocada no cadinho de grafite que é, então, colocado na bomba de redução, a qual é inserida no interior do forno de redução.

O forno de redução é aquecido, e depois de decorrido o tempo necessário para a conclusão da reação de redução, é obtido o urânio metálico.

Após a desmontagem da bomba de redução, a escória gerada é separada do lingote de urânio metálico. O lingote então é decapado por 2 minutos em ácido nítrico 65%, limpo com água e etanol e seco, pesado e armazenado para posterior fusão com silício para a obtenção do siliceto de urânio.

Obtenção do siliceto de urânio ^{14,133–135}

O siliceto de urânio é obtido por fusão, em um forno de indução equipado com sistema a vácuo e controle de atmosfera (figura 3.3.2-a). A carga é preparada em capela de laboratório, colocando-se U^0 e Si^0 num cadinho de zircônia (figura 3.3.2-b).

A pesagem das alíquotas de silício e urânio é uma etapa importante, para que na fusão desses materiais seja maximizada a formação da fase U_3Si_2 e prevenida a formação de fases cristalinas indesejáveis que podem representar um risco para a segurança do combustível. Considerando que o silício e o urânio possuem diferentes pressões de vapor em elevadas temperaturas (a fusão é realizada a 1700 °C), variações no sistema de vácuo utilizado no forno acarretam diferenças na estequiometria da formação dos produtos. Em sistemas de fusão a arco elétrico em vácuo (*arc melting*), é reportada perda de silício ^{95,99,136}, e em atmosfera de argônio é reportada maior oxidação do siliceto ¹³⁷. Adicionalmente, os distintos graus de pureza dos insumos, aliados à heterogeneidades locais no resfriamento podem resultar na formação de regiões com fases alternativas ao U_3Si_2 , como U^0 e USi . A formação da fase U_3Si se dá por reação peritetóide, e pode ser produzido a partir da mistura de U_3Si_2 com $U_{metálico}$ a 800 °C por 72 h ¹³⁸. Assim, em sistemas de fusão com resfriamento rápido em ligoteira não é de se esperar a formação dessa fase ¹³⁹.

Figura 3.3.2 – Forno de indução utilizado (a) e peça de urânio metálico sendo inserida no cadinho para montagem da carga de fusão (b).

(a)

(b)

Fonte: Autor da tese.

De qualquer modo, além dos problemas já comentados associados à presença da fase U_3Si , o urânio metálico é especialmente deletério nesse tipo de combustível. Possui significativa instabilidade dimensional sob irradiação ¹³⁸, e, com maior densidade de material físsil que qualquer composto de urânio, forma um ponto quente (ou *hotspot*) no combustível, podendo causar superaquecimento e heterogeneidade na distribuição de nêutrons no reator, com risco de fusão do revestimento e liberação de material radioativo. Além disso, a presença de U^0 eleva drasticamente a taxa de corrosão do combustível ¹⁴⁰. Ainda, reage com facilidade com a matriz de alumínio, que, mesmo formando um componente estável sob irradiação (UAl_x), pode reduzir a espessura do revestimento do combustível ¹³⁹.

Para reduzir a possibilidade de formação das fases U^0 e U_3Si ³⁹ é recomendado excesso de silício na estequiometria ^{27,136}. Assim, no procedimento produtivo adotado no IPEN é utilizado excesso de cerca de 0,3%, em massa, de silício na pesagem dos insumos de partida para a fusão. Esse valor foi determinado empiricamente baseando-se nos valores de densidade e

concentração de silício permitidos pela especificação do EC ^{15,16}. Cabe ressaltar que a estequiometria de U_3Si_2 puro equivale a 7,3% em massa de Si.

Após a colocação do cadinho no forno, um pequeno fragmento de silício é posicionado acima da peça de urânio, que, durante o aquecimento do forno, serve como um indicador da fusão da carga, já que o silício possui ponto de fusão maior que o urânio.

A câmara de fusão é fechada, e, com o uso da bomba de vácuo, a pressão de $1,2 \cdot 10^{-1}$ mbar é estabelecida, seguido de preenchimento com argônio até a pressão de $2 \cdot 10^1$ mbar. Esse procedimento é repetido duas vezes, de modo a minimizar a presença de oxigênio na câmara. Então, com a bomba de vácuo ligada, é mantido um fluxo de argônio, de modo que as névoas liberadas durante a fusão sejam dissipadas e não atrapalhe a visualização do cadinho. O aquecimento do forno é iniciado com aumento de potência gradual até 12kW, e é esperada a fusão completa da carga, verificada visualmente (figura 3.3.3-a). O material é mantido líquido (e sob agitação, por conta do processo indutivo) por cerca de 10 segundos, e vertido em lingoteira de grafite ou cobre. Do início do aquecimento até o vertimento da amostra, o tempo é de cerca de 20 minutos. O material bruto de fusão, após a retirada da lingoteira, é exibido na figura 3.3.3-b.

Quando a fusão é completada, o forno é desligado, resfriado e completamente preenchido com argônio até a pressão atmosférica, sendo aberto para a retirada do lingote, que é removido do cadinho e separado da escória.

O lingote de U_3Si_2 é transferido para uma caixa de luvas com atmosfera de argônio, para reduzir a oxidação durante a moagem, já que o U_3Si_2 é pirofórico. Na produção do pó para o combustível nuclear, o pó é inicialmente fragmentado com auxílio de pistilo e almofariz de aço, e então moído em um moinho de facas, até que boa parte atravesse a peneira granulométrica de abertura 150 μm . As moagens subsequentes são realizadas em almofariz e pistilo de forma a evitar que o pó fique demasiadamente fino, já que a especificação definida pelo centro de engenharia nuclear (CEN) do IPEN ^{15,16} é de que o pó deve ser mais fino que 150 μm , e que pelo menos 80% (em massa) esteja no intervalo de 150 a 44 μm .

Figura 3.3.3 – Carga de urânio e silício em início de fusão (a) e lingote de siliceto de urânio (b).

(a)

(b)

Fonte: Autor da tese.

Visando um aumento da escala de produção do U_3Si_2 para uso em reatores de potência, GODDARD et al.¹⁰⁸ vêm estudando a possibilidade de aumentar a produtividade da fabricação de siliceto de urânio evitando a etapa de produção do urânio metálico, por meio da reação do UF_6 com Si^0 ou SiH_4 , ou UF_4 com Si^0 . No entanto, os resultados indicam formação preferencial de compostos como USi_{2-x} e USi_3 em vez de U_3Si_2 .

Obtenção de núcleos combustíveis (briquetes)^{141,142}

Para a fabricação dos briquetes, pós de U_3Si_2 e de alumínio são pesados, homogeneizados e compactados. Após a sua remoção da matriz, os briquetes gerados são rebarbados, pesados, medidos e identificados. Os briquetes qualificados são desgaseificados em um forno, embalados em papel alumínio e enviados ao Setor de Fabricação de Placas e Montagem do EC, onde são acondicionados em um dessecador.

Laminação e montagem do elemento combustível^{143,144,145}

As placas combustíveis são fabricadas utilizando a tecnologia de montagem e a laminação de um conjunto composto pelo núcleo (briquete), uma

placa de moldura em alumínio e duas de revestimento em alumínio. O conjunto montado é soldado em sua borda. A laminação a quente é realizada em vários passes, seguida de laminação a frio. Em seguida, as placas combustíveis são aplainadas, radiografadas, traçadas e cortadas. As placas combustíveis são então identificadas e encaminhadas para análise dimensional. A seguir as placas combustíveis são desengraxadas quimicamente. As placas são estocadas em estojos especiais fabricados até a montagem do elemento combustível.

A montagem do elemento combustível é realizada com a fixação das placas por cravamento. O elemento combustível montado é caracterizado quanto às suas dimensões.

O elemento combustível qualificado é transferido assim que possível para o reator IEA-R1. No máximo dois elementos combustíveis podem permanecer estocados no cofre do CCN.

Ensaio de qualificação do EC no CCN

O elemento combustível é submetido a diversos testes que incluem medidas dimensionais, homogeneidade na dispersão do material físsil no núcleo e ensaios mecânicos de estabilidade das placas no conjunto.

O controle de impurezas se faz fundamental para garantir o desempenho neutrônico e termo-hidráulico, além da inibição de processos corrosivos ou de formação de produtos de fissão indesejáveis. No apêndice 9.2 - Especificações de compostos de urânio para uso como combustível nuclear, podem ser encontradas especificações de diversas publicações para os compostos U_3Si_2 , UO_2 , U_3O_8 , UAl_x e urânio metálico. Dentre as especificações definidas pelo Centro de Engenharia Nuclear do IPEN¹⁶, a pureza do U_3Si_2 é normalmente verificada por várias técnicas:

- Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente com plasma de argônio (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - ICP-OES*) para determinação dos elementos **Li, B, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Ba, Pb e Sn**;
- Aquecimento com analisador de gases para determinação dos elementos **H, O e N**;

- Oxidação a CO_2 e SO_2 com determinação por adsorção na região do infravermelho para determinação dos elementos **C** e **S**.

A quantificação de urânio e silício no controle de qualidade do processo produtivo do EC do IPEN tradicionalmente era realizada por gravimetria para determinação do silício e potenciometria pelo método de Davies-Gray para o urânio. Recentemente, esses métodos foram substituídos por fluorescência de raios X (FRX), que possui a vantagem de proporcionar resultados com maior rapidez e mínima geração de rejeitos, já que se trata de um método não destrutivo. No entanto, para uma análise quantitativa por FRX é necessária uma curva de calibração, calculada a partir de amostras com proporções próximas às analisadas, dificultando o uso dessa técnica para estequiometrias diferentes às do processo produtivo do siliceto de urânio no IPEN, já que a curva de calibração atualmente utilizada é baseada em amostras de produção anteriormente analisadas por métodos químicos.

Como mencionado, a especificação exigida pelo CEN para o pó do combustível do IEA-R1 e RMB é de que o produto de fusão possua, em sua fase cristalina, U_3Si_2 em concentração maior que 80% em massa ^{15,16}. Porém, as técnicas de caracterização atualmente utilizadas (densidade por picnometria a hélio e quantificação dos elementos urânio e silício por fluorescência de raios X) permitem uma aferição somente aproximada desses valores, se fazendo necessária uma técnica complementar para uma melhor acurácia desse resultado.

3.4 Técnicas de quantificação de fases cristalinas

Dentre as poucas técnicas que permitem quantificar diretamente as fases cristalinas dos materiais, destacam-se a análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com uso ou não de acessórios como EBSD (*Electron backscatter diffraction*, ou difração de elétrons retroespalhados), e o tratamento de dados obtidos por difração de raios X (DRX). Micrografias são realizadas em superfícies polidas de fragmentos do material, enquanto a DRX pode ser realizada também no material cominuído. Assim, caso a liga analisada não seja homogênea, a DRX se torna bastante interessante, uma vez que as

imagens obtidas por micrografia representam uma fração muito pequena da amostra, ao contrário de um pó homogeneizado, que pode representar o bruto de fusão com acurácia.

Caso sejam identificadas as fases cristalinas presentes, é possível estimar a proporção de fases de forma indireta, utilizando técnicas alternativas como determinação de densidade por picnometria de hélio e quantificações elementares por fluorescência de raios X, ativação neutrônica, espectrofotometria, ICP-OES, espectrometria alfa e análises químicas, por gravimetria (para determinação de silício) e titulação potenciométrica (para determinação de urânio).

Outros métodos também utilizados com o objetivo de quantificação de fases cristalinas são: espectroscopia Raman e infravermelho, ressonância magnética nuclear, análises térmicas como termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória, correlação com densidade e composição elementar e baseadas em propriedades específicas de determinada fase, como dissolução química e magnetismo ¹⁴⁶.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

O limite de resolução (dado pela menor distância entre dois pontos na qual é possível de distingui-los como duas entidades separadas) de um microscópio óptico (MO) é da ordem de 200 nm, mas pode ser ainda mais limitado, dependendo da qualidade das lentes e do comprimento de onda da luz utilizado ^{147,148}.

Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui maior poder de resolução (cerca de 1 nm), permitindo a obtenção de imagens com maior detalhamento de topografia e maior profundidade de campo, além de contraste por conta da composição das fases analisadas.

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície do material analisado é varrida por um feixe de elétrons, cuja interação com a amostra resulta em vários fenômenos, como a produção de elétrons secundários, retroespalhados e raios X característicos. Cada um desses sinais pode ser coletado por um

detector adequado e formar imagens com diferentes tipos de contrastes e informações.

Os elétrons secundários são ejetados das bandas de valência ou condução dos átomos da amostra, com energias menores que 50 eV. Embora de baixa energia, são os mais abundantes e mais comumente usados na formação de imagens de topografia.

Adicionalmente, elétrons retroespalhados são provenientes do feixe primário, que perdem pouca ou nenhuma energia na interação com a amostra. A intensidade e direção desses elétrons varia com a composição, topografia e cristalinidade da amostra. Não são abundantes como os secundários, mas possuem altas energias, e a intensidade de espalhamento dos elétrons retroespalhados é elevada conforme o aumento do número atômico dos elementos que compõem a amostra, sendo indicados para análises quantitativas de amostras com fases de composições distintas. A textura cristalográfica também pode ser observada por meio do sinal produzido por esses elétrons.

A interação dos elétrons com a amostra pode ainda resultar na emissão de raios X característicos, utilizados para a espectroscopia de energia dispersiva (*EDS – Energy Dispersive Spectroscopy*). Com a incidência do feixe de elétrons, um elétron de camada interna de um átomo da amostra pode ser arrancado. Com o decaimento de um elétron de camada de maior energia para preenchimento da camada com vacância, a diferença de energia é emitida na forma de um fóton de raios X. Estes fótons possuem energias características para cada elemento, e são utilizados na caracterização elemental por *EDS* acoplado ao MEV. Ainda, a energia desse fóton pode ser transferida para outro elétron, que pode ser ejetado do átomo, chamado nesse caso de elétron Auger.

A imagem 3.4.1.1 ilustra a penetração do feixe de elétrons em uma amostra analisada, e diversos fenômenos associados utilizados na microscopia eletrônica de varredura.

Figura 3.4.1.1 – Interação do feixe de elétrons com a amostra, com fenômenos associados à microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: adaptado de AES – Auger Electron Spectroscopy¹⁴⁹.

Quantificação de fases de siliceto de urânio com MEV

HOGGAN et al.^{122,150} quantificaram fases de siliceto de urânio em amostras de pastilhas de combustível fabricadas por três métodos diferentes, por meio de análise de imagens de MEV, correlacionando com dados de EDS e DRX. Foram realizadas análises de imagens de modo manual e automático, sendo o último baseado em algoritmo desenvolvido para quantificar a pureza das amostras de U_3Si_2 . Foram observados desvios maiores na comparação das quantificações manual versus automática para fases contendo Fe, pelo seu tamanho reduzido; e UO_2 e poros/vazios, pela dificuldade de diferenciação entre eles.

WHITE et al.³⁰ determinaram a porcentagem volumétrica das fases através de diferenças de níveis de cinza nas imagens de MEV e MO de compósitos de UN/ U_3Si_2 e utilizaram modelamento para prever o comportamento de condutividade térmica com os dados da análise microestrutural.

LOPES et al.¹²¹ determinaram a densidade de uma amostra de lingote de U_3Si_2 produzida por fusão a arco, por análise de imagens de microscopia e pelo método de Arquimedes. Foi observado um desvio de 2% entre os resultados das técnicas. Segundo os autores, o método de Arquimedes possui tendência a superestimar a densidade, enquanto a presença do óxido superestima a porosidade do material, na análise de imagem.

Com a finalidade para uso como combustível em reatores de potência, HARP et al.⁹⁹ estudaram a fabricação de pastilhas de siliceto de urânio pela metalurgia do pó. Foram determinadas as densidades das amostras, e a caracterização foi feita por DRX e MEV. As análises de DRX indicaram a presença das fases U_3Si_2 e U_3Si , que podem ser observadas nas imagens de MEV por sua distinção de níveis de cinza na imagens, como escuro e claro, respectivamente.

ROSALES et al.⁹⁸ fizeram um estudo de três composições de preparação de siliceto de urânio variando a quantidade inicial de Si (7,3 e 7,5 % em massa) e caracterização microestrutural. Através da análise de imagens de MEV, foi determinada a fração da matriz de U_3Si_2 e as de UO_2 , USi e porosidade, além de confirmar as fases presentes por DRX.

3.4.2 Difração de raios X

O fenômeno de difração de raios X (DRX) se dá pelo espalhamento coerente da radiação pelos elétrons de materiais cristalinos. Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição da Lei de Bragg (eq. 3.4.2.1).

$$\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 3.4.2.1})$$

λ : Comprimento de onda da radiação utilizada

d : Distância interplanar do material

θ : Ângulo de incidência dos raios X na estrutura cristalina

O difratograma, ou padrão de difração, pode ser obtido variando-se o ângulo θ (fonte de raios X) conjuntamente com o ângulo 2θ (detector). Assim, o

difratograma é normalmente expresso em intensidade em função do ângulo 2θ . O esquema é ilustrado na figura 3.4.2.1. Desse modo, cada reflexão em 2θ equivale a determinado plano cristalino do material, sendo necessários vários picos de difração para identificação do material.

Figura 3.4.2.1 – Incidência de raios X em ângulo θ e difração de acordo com a lei de Bragg.

Fonte: PADILHA, A. ¹⁵¹.

Considerando que a intensidade das reflexões é relativa à concentração de planos atômicos de cada fase presente na composição, amostras com várias fases cristalinas podem ser analisadas, identificadas e até mesmo quantificadas.

Em 1919, no artigo intitulado “*A new method of chemical analysis*” ¹⁵², A.W. Hull postulou que, em uma mistura, a fração de uma fase cristalina poderia ser quantificada de acordo com a intensidade dos picos de difração de cada fase, registrados em filme fotográficos. No entanto, em uma mistura de fases cristalinas, a intensidade dos feixes difratados de determinado material não varia necessariamente de forma linear com sua concentração na mistura, já que, dentre outros fenômenos, o espalhamento de raios X é diferente para cada fase cristalina. Assim, a quantificação direta por correlação com intensidades difratadas é dificultada, como ilustrado na figura 3.4.2.2.

Figura 3.4.2.2 – Intensidade relativa de determinado pico em função da concentração das fases cristalinas em um sistema binário.

$I_{ij} / (I_{ij})_0$ = Intensidade de determinado pico i da fase j em relação à matriz.

C_j = Concentração da fase j

1: Coeficiente de absorção linear é igual para fase j e matriz

2: Coeficiente de absorção linear da fase j dez vezes maior que o coeficiente de absorção linear da matriz

3: Coeficiente de absorção linear da fase j dez vezes menor que o coeficiente de absorção linear da matriz

Fonte: ZEVIN, L.S. ¹⁵³.

Para contornar esse entrave, em 1925 L. Navias utilizou padrões sintéticos para quantificar mulita em cerâmicas ¹⁵⁴, e em 1936, G. L. Clark e D. H. Reynolds, adaptando um procedimento utilizado em espectroscopia ultravioleta, desenvolveram um método baseado em padrão interno ¹⁵⁵, que proporcionou a obtenção de resultados quantitativos reproduzíveis e com maior acurácia (até 5%, segundo os autores), o que despertou grande interesse para o desenvolvimento de métodos de quantificação baseados em DRX. Ainda, em 1945, com o advento dos difratômetros equipados com contadores Geiger, a precisão desse tipo de análise foi bastante melhorada ¹⁵⁶. A partir de então, foram criados e desenvolvidos métodos para quantificação de fases cristalinas, também baseados em intensidades de picos selecionados do difratograma, como método do padrão interno ^{156,157}, método de dopagem ¹⁵⁸, método de diluição ¹⁵⁹, método de Chung

(ou “*matrix-flushing method*”) ¹⁶⁰ e Razão das Intensidades de Referência (*Reference Intensity Ratio – RIR*) ¹⁶¹.

Métodos de quantificação baseados em um único pico estão sujeitos à erros maiores devido à configuração instrumental, menor amostragem, orientação preferencial e extinção de picos da amostra, além de dificuldades relacionadas a sobreposição de picos de diferentes fases ^{162–164}. Assim, métodos que utilizam todo o difratograma, aumentando a quantidade de picos analisados, permitem uma maior acurácia na quantificação. Nesse sentido, em 1979, WERNER et al. apresentaram resultados de quantificação realizada com abordagem do difratograma inteiro ¹⁶⁵. Posteriormente foram estabelecidos os métodos do padrão externo ¹⁶⁶, padrões observados (*observed patterns*) ¹⁶⁷, *WPPD* (*Whole-Powder-Pattern Decomposition*) ¹⁶⁸ e, mais recentemente, *PONCKS* (*Partial Or No Known Crystal Structures*) ¹⁶⁹ e *DD* (*Direct Derivation*) ¹⁷⁰. Métodos como Le BAIL et al. ¹⁷¹ e PAWLEY ¹⁷² para decomposição do padrão de difração também podem ser utilizados, e os resultados aplicados nos métodos de análise de picos individuais já mencionados, produzindo resultados com grande acurácia ¹⁷³.

Método de Rietveld de refinamento de estruturas

Hugo M. Rietveld desenvolveu um método para refinamento de estruturas, divulgado em trabalho publicado em 1969 ¹⁷⁴, a partir de dados de difração de nêutrons. Apesar da sugestão inicial da possível viabilidade para uso também com raios X, somente a partir de 1977 o método foi amplamente aplicado a dados de DRX ^{175–177}.

Uma grande vantagem do método é a eliminação da necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos, já que a obtenção de um padrão de difração é feita por modelos matemáticos e comparado, usando um computador, com um padrão de difração observado experimentalmente. O padrão calculado é obtido inicialmente a partir da radiação utilizada na aquisição dos dados, parâmetros da célula unitária e posições atômicas das fases presentes. Esses fatores são suficientes para a definição das posições e intensidade dos picos. Além dessas variáveis, no refinamento são aplicados modelos matemáticos para ajuste de distorções do difratograma. Entre as possibilidades, são refinados fenômenos de alargamento dos picos por

funções como lorentziana e/ou gaussiana, fatores de vibração atômica, funções de radiação de fundo, absorção, deslocamento da amostra e outros parâmetros^{178,179}. O método utilizado para a comparação entre os difratograma calculado e experimental é baseado nos mínimos quadrados (eq. 3.4.2.2), que conta com a ponderação de um fator relacionado à radiação de fundo e desvio padrão associado a cada medida de intensidade (eq. 3.4.2.3). As variáveis que contribuem para o cálculo da intensidade são exibidas nas equações 3.4.2.4 e 3.4.2.5.

$$S = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (\text{Eq. 3.4.2.2})$$

S = Residual (parâmetro a ser minimizado)

w_i = Contribuição do desvio padrão e radiação de fundo (*background*)

y_{io} = Intensidade medida, para cada passo de 2 teta

y_{ic} = Intensidade calculada

$$(w_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (\text{Eq. 3.4.2.3})$$

w_i = Contribuição do desvio padrão e radiação de fundo

σ_{ip} = Desvio padrão associado a cada intensidade ($n^{1/2}$)

σ_{ib} = Intensidade da radiação de fundo

No caso do cálculo do y_{ic} (eq. 3.4.2.4 e 3.4.2.5), uma vez que a variável **s** está diretamente relacionada à intensidade dos picos de determinada fase, pode-se utilizar os valores de **s** para quantificação das fases existentes na amostra, no caso de uma mistura.

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib} \quad (\text{Eq. 3.4.2.4})$$

y_{ic} = Intensidade calculada

s = Fator de escala

k = Determinado plano hkl

m_k = Multiplicidade de planos

L_k = Fator de polarização

F_k = Fator de estrutura

$G(\Delta\theta_{ik})$ = Função de ajuste de perfil

y_{ib} = Intensidade de radiação de fundo

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Eq. 3.4.2.5})$$

F_{hkl} = Fator de estrutura

N_j = Ocupação do átomo j

f_j = Espalhamento do átomo j

$hx_j + ky_j + lz_j$ = Posição do átomo j na rede

B = Fator de vibração do átomo (comumente relacionado à temperatura)

Durante o refinamento, o ideal é que seja minimizada a quantidade de parâmetros ajustados, diminuindo o número de variáveis ajustadas e reduzindo a possibilidade de erro. Para tal, precauções experimentais como o controle da granulometria dos pós são fundamentais para obtenção de bons resultados de DRX. Geralmente, a condição ideal dos pós é que a distribuição granulométrica seja unimodal e reduzida, com partículas de aspecto isotrópico e diâmetro equivalente cerca de $1 \mu\text{m}$ ^{180,181}. O tamanho reduzido das partículas se faz ainda mais importante no caso de materiais com elevada microabsorção de raios X, como é o caso dos compostos de urânio^{182,183}.

Para se avaliar a qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o experimental, os indicadores normalmente utilizados são R_{wp} (*weighted profile*, perfil ponderado), e CHI^2 (χ^2), ou GOF (*Goodness of fit*, qualidade do ajuste), que

é o R_{wp} dividido por R_e (*expected R, R esperado*). Ainda, pode ser utilizado o R_b , ou R_{Bragg} , que desconsidera fatores de alargamentos de picos^{176,184}. Estes indicadores são exibidos nas equações 3.4.2.6, 3.4.2.7, 3.4.2.8 e 3.4.2.9¹⁸⁴.

O R_{wp} (eq. 3.4.2.6) reflete a soma da diferença entre as intensidades medidas e calculadas, dividida pela soma das intensidades medidas. É normalmente multiplicado por 100 para expressar o valor em %.

$$R_{wp} = \left[\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.4.2.6})$$

R_{wp} = Perfil ponderado

w_i = Contribuição do desvio padrão e radiação de fundo (background)

y_{io} = Intensidade medida, para cada passo de 2teta

y_{ic} = Intensidade calculada

O R_E (eq. 3.4.2.7) reflete o menor valor possível de R no refinamento, considerando o número de observações, parâmetros estimados, radiação de fundo e soma das intensidades.

$$R_E = \left[(N - P) / \left(\sum w_i y_{io}^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.4.2.7})$$

R_E = R esperado (expected R)

N = Número de observações (número de passos em 2teta)

P = Número de parâmetros estimados do modelo

w_i = Contribuição do desvio padrão e radiação de fundo (background)

y_{io} = Intensidade medida, para cada passo de 2teta

Assim, o CHI^2 (também chamado de *GOF – Goodness of Fit*), descrito na equação 3.4.2.8, é obtido dividindo-se R_{wp} por R_E , e exprime a qualidade do ajuste levando em consideração a qualidade dos dados experimentais. Quanto o CHI^2 se aproxima de 1, geralmente melhor está o ajuste.

$$CHI^2 = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (\text{Eq. 3.4.2.8})$$

Ainda, o R_B (ou R de Bragg, eq. 3.4.2.9) expressa a diferença entre as intensidades dos picos do difratograma experimental e calculado, desconsiderando fatores como alargamento e assimetria dos picos.

$$R_B = \sum |I_{ko} - I_{kc}| / \left(\sum I_{ko} \right) \quad (\text{Eq. 3.4.2.9})$$

R_B = R Bragg

I_{ko} = Valor experimental de intensidade do pico em ângulo de difração determinado

I_{kc} = Valor teórico de intensidade do pico em ângulo de difração determinado

Um dos critérios mais utilizados na literatura para expressar a qualidade do ajuste realizado pelo método de Rietveld é o CHI^2 , já que no cálculo desse índice um grande número de variáveis é utilizado. No entanto, difratogramas produzidos em condições experimentais de menor precisão como radiação de fundo elevada e baixas contagens levam a uma redução desse indicador, apontando erroneamente um resultado de melhor qualidade, se comparado à resultados obtidos em condições experimentais mais elaboradas, como a partir de dados obtidos em síncrotons. Além disso, durante o refinamento alguns parâmetros podem ser refinados e melhorar o ajuste entre o difratograma calculado e o experimental, mas nem sempre esses parâmetros refletem condições possíveis e reais da amostra, notadamente, parâmetros de vibração atômica (U_{iso} ou B_{eq}), fatores de ocupação e orientação preferencial.

Assim, apesar de levarem em consideração um número grande de variáveis, os indicadores de qualidade de ajuste citados não podem ser interpretados isoladamente, isso é, por si só não expressam a acurácia ou critério com o qual a análise foi realizada^{179,185,186}.

Quantificação de fases utilizando método de Rietveld

Em publicação de 1987, R.J. Hill e C.J. Howard descrevem uma equação que permite a quantificação de fases cristalinas utilizando o método de Rietveld¹⁸⁷, melhorando a acurácia e agilidade do método em relação à trabalhos

anteriores ¹⁶⁵. O método propõe que, em uma mistura, a fração mássica de uma fase é obtida diretamente a partir do seu valor refinado de fator de escala (eq. 3.4.2.10).

Curiosamente, 3 dias antes da submissão do artigo de R. J. Hill, os autores D. L. Bish e S. A. Howard haviam submetido uma publicação descrevendo equação similar, utilizando a densidade de cada fase em vez das variáveis Z , M e V ¹⁸⁸. Porém, após as revisões, o artigo de D. L. Bish acabou publicado no ano seguinte (1988).

$$W_i = \frac{S_i(Z \cdot M \cdot V)_i}{\sum_j S_j(Z \cdot M \cdot V)_j} \quad (\text{Eq. 3.4.2.10})$$

W = Fração mássica

S = Fator de escala da fase

Z = Número de moléculas por célula unitária

M = Massa molecular

V = Volume da célula unitária

I = Fase quantificada da mistura

J = Fases presentes na mistura

Como já mencionado, essa técnica possui vantagens como a dispensa de pré calibração do equipamento e a percepção de todos os picos de difração do padrão gerado, reduzindo a incerteza na quantificação. Além disso, os resultados de quantificação de fases utilizando esse método costumam apresentar mais acurácia que outras técnicas de quantificação usando dados de DRX como *RIR* (*Reference Intensity Ratio*) ou método de padrão interno ¹⁸⁹.

De qualquer modo, uma vez que é muito grande o número de variáveis envolvidas durante o refinamento, se torna extremamente complexo definir o intervalo de significância dos resultados obtidos ^{173,190–192}. Assim, pesquisadores mais experientes referem-se ao uso da técnica, com o objetivo de quantificação, de forma muitas vezes reticente ^{193,185,194,195}. Assim, é fundamental que sejam definidos com critério os parâmetros que serão refinados, e a faixa na qual esses parâmetros poderão variar.

PEPLINSKI et al. ¹⁹⁶ sugerem que fatores de ocupação e de vibração atômica não devem ser refinados em quantificações, especialmente os relativos

às fases de menor concentração, pois os dados são insuficientes, acarretando maior desvio nos parâmetros refinados. Essas recomendações são confirmadas no estudo realizado a partir do resultado de refinamento de vários laboratórios (*Round Robin*) realizado por SCARLETT et al.¹⁹².

SNELLINGS et al.¹⁹⁴ relataram efeitos deletérios do refinamento de correções de orientação preferencial na quantificação de amostras de minérios. No entanto, os resultados publicados por MADSEN et al., em estudo *Round Robin*, a partir de amostra com baixa tendência de orientação preferencial (mistura de alumina, fluorita e zincita), sugere que o refinamento de orientação preferencial a partir do cálculo com esféricos harmônicos melhora sensivelmente a acurácia dos resultados de quantificação¹⁸⁹. SCARLETT et al., a partir de estudo complementar¹⁹², utilizando amostra composta de alumina, fluorita, zincita e brucita (essa última com elevada tendência de orientação preferencial), concluiu que a utilização de correções de orientação preferencial melhoraram a acurácia da quantificação, com o modelo de esféricos harmônicos¹⁹⁷ produzindo resultados sensivelmente melhores que os baseados em March-Dollase^{198,199}.

A partir dos pontos levantados, pondera-se que o uso de técnicas complementares como forma de ratificar a acurácia dos resultados se faz interessante. Dentre as possibilidades, quantificações elementares, análise de imagens obtidas por microscopia e densidade. Desse modo, se torna possível elaborar um procedimento de preparação de amostra, análise e refinamento que produza resultados dentro de um intervalo de confiança aceitável.

Em trabalhos anteriores de quantificação de fases de siliceto de urânio por DRX^{183,200–202} não foram divulgados dados de aferição dos resultados de quantificação obtidos, a partir da utilização de técnicas complementares. Além disso nesses estudos as etapas de preparação de amostra são pouco detalhadas, e essas que se fazem fundamentais no caso de análises de compostos de urânio, que possuem elevada absorção de raios X.

DRX de materiais com elevada absorção de raios X

Amostras que contém elementos de grande número atômico geralmente produzem elevado espalhamento de raios X, o que representa uma vantagem no caso da DRX, já que essa propriedade se reflete em difratogramas com elevado

número de contagens, e, conseqüentemente, menor ruído. No entanto, outra propriedade também é destacada: a elevada absorção de raios X pela amostra. Assim, o feixe tem pouca penetração no material, e, com isso, menor amostragem de unidades de difração. Na tabela 3.4.2.1 verifica-se o elevado valor de coeficiente de absorção linear dos compostos com urânio, comparados com o quartzo (SiO_2). Os cálculos foram realizados para raios X com energia de 8,048 keV (equivalente ao comprimento de onda $K\alpha_1$ do cobre, ou 1,5406 Å).

Tabela 3.4.2.1 – Coeficiente de absorção linear (μ) de compostos, para feixe de raios X de energia equivalente à produzida por tubo de cobre.

Coeficiente de absorção linear (μ)		
Fase	μ (cm^{-1})	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
U	5801	18,95
U_3Si_2	3524	12,2
USi	2924	10,41
$\text{USi}_{1,047}$	3090	11,043
U_3Si_5	2421	9,08
$\text{USi}_{1,84}$	2393	9,09
USi_3	1980	8,15
UO_2	2979	10,97
SiO_2	92,3	2,58

* Os valores de densidade dos compostos com urânio foram obtidos de fichas CIF (tabela 9.1.2), e do SiO_2 , a partir da referência ²⁰³.

* Os valores de μ foram obtidos a partir dos trabalhos de EBEL et al. ²⁰⁴ e ELAM et al. ²⁰⁵.

Fonte: autor da tese.

Na figura 3.4.2.3 são exibidos valores de penetração na amostra de um feixe de 8,048 keV em função do ângulo 2 teta analisado, para compostos de siliceto de urânio e quartzo. Verifica-se que nas amostras com urânio, mais densas, uma camada de menos de 1 μm é analisada em boa parte do intervalo 2 teta. Em contraste, o feixe de raios X pode analisar profundidades maiores que 60 μm em materiais como a alumina ou quartzo nas mesmas condições, o que se reflete em amostragem muito maior.

Figura 3.4.2.3 – Profundidade de penetração de 90% do feixe de raios X com energia de 8,048 keV em fases de siliceto de urânio e quartzo.

* Os valores de μ foram obtidos a partir dos trabalhos de EBEL et al.²⁰⁴ e ELAM et al.²⁰⁵.

Fonte: autor da tese.

D.K Smith estimou o número de cristalitos envolvidos na difração em condições usuais de difratômetros de laboratório, a partir da penetração e volume de amostra analisado pelos raios X¹⁸¹. Na tabela 3.4.2.2 são apresentados esses dados, de acordo com o tamanho dos cristalitos, e o respectivo erro padrão de estimativa de contagens. O exemplo considera uma amostra de SiO₂ analisada por radiação Cu K_α em geometria bragg-brentano, com área de amostra iluminada de cerca de 1 cm². A estimativa de erro estatístico (σ_{ep}) é calculada a partir da equação 3.4.11.

Tabela 3.4.2.2 – Relação do tamanho do cristalito com o erro estatístico dos picos de difração, calculados a partir de uma amostra de SiO₂.

<i>Tamanho do cristalito e erro estatístico de contagens</i>			
Diâmetro do cristalito (μm)	40	10	1
nº de cristalitos existentes em 20 mm ³	5,97·10 ⁵	3,82·10 ⁷	3,82·10 ¹⁰
nº de cristalitos envolvidos na difração	12	760	38.000
σ _{ep}	0,289	0,036	0,005

$$\sigma_{ep} = \frac{\sqrt{N_{dif}}}{N_{dif}} \quad (\text{Eq. 3.4.2.11})$$

σ_{ep}: Estimativa de erro estatístico

N_{dif}: número de cristalitos envolvidos na difração de um plano

Fonte: Adaptado de D. K. SMITH, 2001¹⁸¹ e R. E. DINNEBIER et al., 2008²⁰⁶

A partir dos dados da tabela 3.4.2.2, é possível estimar o número de cristalitos envolvidos em análises de difração de compostos de siliceto de urânio. A penetração dos raios X nos compostos de urânio é muito menor, e conseqüentemente, o volume analisado e número de cristalitos, também (figura 3.4.2.4). Verifica-se que para amostras com cristalitos maiores que 10 μm, a estimativa do número de unidades difratadas chega a ser menor que 1, o que representa, além de uma baixíssima amostragem, tendência de extinção de picos do difratograma.

Figura 3.4.2.4 – Estimativa de números de cristalitos analisados de acordo com o tamanho dos cristalitos da amostra, em fases de siliceto de urânio e quartzo, considerando penetração de 90% do feixe de raios X com energia de 8,048 keV.

Fonte: autor da tese.

Outro aspecto fundamental a ser considerado em análises quantitativas de amostras com elevado coeficiente de absorção diz respeito ao efeito de microabsorção, que talvez pudesse ser melhor definido como contraste de absorção, descrito por G. W. Brindley, em 1945²⁰⁷ (eq. 3.4.2.12). A quantificação de fases por DRX é calculada a partir de intensidades difratadas, que estão relacionadas ao volume de cada fase presente na amostra. Porém, em fases com maior coeficiente de absorção de raios X, a penetração do feixe é reduzida, e, conseqüentemente, um menor volume é analisado. Esse fenômeno causa diferença nas intensidades obtidas, e conseqüentemente, na quantificação das fases.

Para verificar a viabilidade do emprego dessa correção, segundo BRINDLEY²⁰⁷, inicialmente deve ser calculada a classificação do pó quanto à sua

granulometria e absorção de raios X, que é calculada multiplicando o diâmetro da partícula (D) pelo coeficiente de absorção linear (μ). A classificação é descrita a seguir:

- **Fino** (μD menor que 0,01) - O efeito da microabsorção é desprezível, já que todo o volume da partícula tende a ser analisado.
- **Médio** (μD entre 0,01 e 0,1) - o efeito de microabsorção torna mais evidente e pode ser corrigido pela equação 3.4.12.
- **Grosso** (μD entre 0,1 e 1) – correção somente estimada da microabsorção
- **Super grosso** (μD acima de 1) – o fenômeno de difração passa a ter caráter mais superficial do que volumétrico, e a equação utilizada não consegue prever o efeito da microabsorção com acurácia, não sendo indicada.

$$\tau_a = \frac{1}{V_a} \int_0^{V_a} e^{-(\mu_a \cdot \mu) \cdot x} dV_a \quad (\text{eq. 3.4.2.12})$$

τ_a : fator de absorção da partícula da fase a

V_a : volume da partícula da fase a

μ_a : coeficiente de absorção linear da fase a

μ : coeficiente de absorção linear médio da amostra

x : penetração do feixe na partícula, ou “dimensão efetiva” da partícula da fase a

DE WOLFF²⁰⁸ e WILCHINSKY²⁰⁹ avaliaram o modelo de BRINDLEY²⁰⁷ para estimar o efeito da microabsorção em pós grossos, e a incorporação do modelo ao método de Rietveld foi realizada por TAYLOR et al.^{210,211}, em 1991.

TAYLOR et al.²¹⁰ testaram com sucesso a correção de Brindley na quantificação de pós de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com μD próximo à unidade, em relação à pós de LiF, que possui coeficiente de absorção dez vezes menor que o nitrato de chumbo.

Segundo MADSEN et al.¹⁸⁹ e SCARDI et al.¹⁹² os maiores problemas na quantificação de fases por DRX estão relacionados aos efeitos de microabsorção. Para aplicar o modelo de correção de BRINDLEY corretamente, é importante determinar o tamanho das partículas (por granulometria a laser e/ou microscopia) e a densidade de empacotamento do material, análises que nem sempre são realizadas. Ainda assim, o modelo considera as partículas esféricas e de distribuição unimodal, e normalmente as amostras são compostas por partículas de vários tamanhos e formas. Assim, a recomendação é que antes da utilização do método, sejam tentados métodos para reduzir o tamanho das partículas da amostra e utilização de uma radiação que seja menos absorvida pela amostra. O uso incorreto do modelo pode causar um erro maior do que a não utilização do mesmo^{182,189,192}.

A tabela 3.4.2.3 apresenta os valores máximos de tamanho de partícula para compostos de U e Si, para cada faixa de classificação de tamanho de partícula proposto por BRINDLEY²⁰⁷.

Devido à elevada densidade e absorção dos compostos de urânio, a limitação no tamanho das partículas do pó é extremamente restritiva, dificultando muito a preparação de amostras com características adequadas para condições de microabsorção desprezível ou mesmo de utilização da correção de BRINDLEY em condições ideais. Vale lembrar que em tamanhos reduzidos (abaixo de 0,1 μm), o efeito de alargamento dos picos de difração por conta do tamanho de cristalito passa a ser significativo, aumentando a ocorrência de sobreposição de picos, dificultando a identificação e quantificação de fases.

Por esses motivos, no caso de amostras com alta concentração de urânio se faz fundamental uma preparação adequada dos pós a serem analisados por DRX.

Tabela 3.4.2.3 – Relação de tamanho das partículas com absorção para compostos de U e Si, considerando a radiação Cu- α , segundo classificação de G. W. Brindley ²⁰⁷.

Classificação de tamanho de partículas segundo Brindley			
Fase	Pó fino	Pó médio	Pó grosso
	$\mu D < 0,01$	$0,01 < \mu D < 0,1$	$0,1 < \mu D < 1$
Diâmetro equivalente máximo (μm)			
U	0,017	0,172	1,724
U₃Si₂	0,028	0,284	2,838
USi	0,034	0,342	3,420
USi_{1,047}	0,032	0,324	3,236
U₃Si₅	0,041	0,413	4,131
USi_{1,84}	0,042	0,418	4,179
USi₃	0,051	0,505	5,051
UO₂	0,034	0,336	3,357
SiO₂	1,083	10,83	108,3

* Os valores de μ foram obtidos a partir dos trabalhos de EBEL et al. ²⁰⁴ e ELAM et al. ²⁰⁵.

Fonte: autor da tese.

Preparação do pó para análise de quantificação de fases por DRX

A preparação de amostras é uma das etapas críticas na difração de raios X. Dependendo da natureza do material e dos resultados esperados, a preparação pode ser de mínima importância, ou crucial. No caso da quantificação de fases por DRX, grande atenção deve ser dada à preparação da amostra, nas etapas de amostragem, cominuição e disposição em porta amostras adequado.

O problema mais comum é uma moagem insuficiente, já que partículas acima de 10 μm geralmente representam problemas de extinção, amostragem reduzida e microabsorção, além de imprecisões em intensidades difratadas ²¹².

Por outro lado, cominuição excessiva pode causar alargamento dos picos por conta da redução do tamanho dos cristalitos (em equipamentos convencionais de laboratório, esse efeito se torna mais evidente em cristalitos abaixo de 1000 Å). Além disso, pode causar amorfização, mudanças de fase e reações do

estado sólido. Vale salientar também o risco de contaminação, apesar de normalmente não ser um problema para DRX, já que o limite de detecção de fases é relativamente alto quando comparado a outros métodos analíticos, e o contaminante geralmente não causa interferência na quantificação das fases do material analisado.

Outro aspecto relevante diz respeito à diferença de dureza das fases cristalinas presentes na amostra, o que tende a causar uma moagem preferencial das fases. Assim, esperar-se-á que, após a moagem, fases mais duras possuam granulometria mais elevada que as demais, o que também pode causar problemas na quantificação, especialmente em amostras com microabsorção pronunciada, como é o caso dos compostos com urânio ²¹².

Pela simplicidade, preço e facilidade de uso com quantidades de pós compatíveis com análises de DRX, muitas vezes é utilizado almofariz e pistilo. Porém, a obtenção de pós de granulometrias reduzidas (10 µm ou abaixo) geralmente é dificultada com essa técnica. Além disso, o mecanismo de moagem promove redução do tamanho dos cristalitos, o que é normalmente deletério para análises quantitativas por DRX ^{213,214}.

A cominuição por moinho de facas geralmente é indicada para materiais fibrosos e micas, porém também é utilizada com sucesso na cominuição de pós de compostos de urânio em granulometrias maiores ¹²⁸.

Moinhos de bolas e disco vibratório também podem ser utilizados mas requerem cuidados especiais, já que em tempos muito curtos reduzem o tamanho do pó a poucos micra, com efeitos significativos nos tamanhos de cristalito da amostra ²¹³. Nesse sentido, a utilização de um moinho vibratório do tipo *Mccrone* ²¹⁵ é muitas vezes recomendada pela eficiência na redução do tamanho das partículas, com menores consequências às propriedades cristalinas do material ^{206,212,214,216,217}.

MASKOVA et al. e MIDDLEBURGH et al. ^{218,219} recentemente demonstraram a possibilidade de hidratação do U_3Si_2 , método frequentemente usado para cominuição de outros materiais a granulometrias bastante reduzidas ^{220,221}. O método consiste na hidratação do material, causando a expansão da rede cristalina e consequente formação de trincas. Assim, já que se

trata de material com reduzida ductilidade, após a desidretação a cominuição do material é bastante facilitada, por métodos simples como almofariz e pistilo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção de amostras de siliceto de urânio

Para produção das amostras foi utilizado urânio natural (fabricado no IPEN, de pureza 99,9%) e silício analítico (pureza 99,8%), fundidos em forno de indução eletromagnética da marca INDUTHERM, de 15 kW (figura 3.3.1-a). A massa total de insumos utilizados para cada composição foi de cerca de 700 g. Utilizou-se cadinho de ZrO_2 estabilizado com MgO e lingoteira de cobre ou grafite.

A estequiometria (conforme a pesagem dos insumos) e condição de fusão das amostras sintetizadas são exibidas na tabela 4.1.1. As contaminações dos insumos foram contabilizadas e subtraídas nos valores apresentados. A temperatura programada no forno foi de 1700 °C, exceto para a amostra 67Si (1750 °C), por conta do ponto de fusão mais elevado das fases cristalinas previstas (U_3Si_5 e $USi_{1,84}$).

Em relação às amostras de lotes de produção de EC (sintetizadas com urânio enriquecido) analisadas nesse trabalho, o processo de fusão adotado é essencialmente o mesmo, porém, com massa dos insumos sensivelmente maior (cerca de 900 g por batelada, em vez de 700 g), temperatura programada no forno de indução de fixa em 1700 °C, e lingoteira de cobre.

Tabela 4.1.1 – Condições de fusão das composições de U-Si.

Codificação	%mássica U	%mássica Si	%molar U	%molar Si	Temperatura (°C)	Lingoteira
33Si	94,47	5,53	66,86	33,14	1703	Cobre
40Si	92,70	7,30	59,96	40,04	1702	Grafite
41Si	92,38	7,62	58,85	41,15	1700	Cobre
42Si	91,96	8,04	57,45	42,55	1699	Cobre
50Si	89,56	10,44	50,30	49,70	1707	Cobre
67Si	80,91	19,09	33,34	66,66	1769	Cobre

Fonte: autor da tese.

Foram separados fragmentos das amostras para corte, polimento e análise de imagem por microscopia, e a maior fração foi cominuída.

Para evitar oxidação, a cominuição inicial dos lingotes foi realizada em caixa de luvas com atmosfera de argônio (figura 4.1.1). Foram utilizados almofarizes e pistilos de inox e porcelana, até a granulometria desejada (determinada por peneira granulométrica).

Figura 4.1.1 – Cominuição inicial dos lingotes de siliceto de urânio, realizada em caixa de luvas.

Fonte: autor da tese.

No intuito de garantir um pó adequado para a análise de DRX, algumas técnicas foram usadas para reduzir ainda mais a granulometria dos mesmos, nomeadas a seguir.

4.1.1 Moagem a seco com almofariz e pistilo de ágata

A moagem de uma pequena fração da amostra em almofariz de ágata foi realizada fora da caixa de luvas, por 1 hora, lentamente, a fim de evitar aquecimento da amostra e combustão do pó.

4.1.2 Moagem a seco em moinho de facas

Um moinho de facas da marca IKA, modelo M20 (figura 4.1.2.1), com lâminas retas, foi utilizado dentro da caixa de luvas, em atmosfera de argônio, com tempos de 1, 3 e 15 minutos, a seco. Cada moagem utilizou cerca de 100 g de amostra. A cada três minutos de moagem foi intercalado um minuto de repouso, para evitar superaquecimento.

Figura 4.1.2.1 – Moinho de facas IKA modelo M20.

Fonte: *M20 Universal batch mill by IKA*²²²

4.1.3 Cominuição por hidratação

Para a realização desses experimentos, foi utilizado cerca 100g de material para cada batelada, na forma de fragmento. Utilizou-se cadinho de alumina com tampa, para que o material não se espalhasse durante o processo. O forno, montado no IPEN (figura 4.1.3.1), possui a forma tubular e é equipado com sistema de aquisição de dados automatizado da marca Aqdados e bomba de vácuo que permitiu pressões abaixo de 10^{-2} mbar.

Nos processos de hidretação, antes de cada aquecimento, foi realizado vácuo, intercalado com preenchimento com argônio a 1 bar por três vezes, para eliminar o máximo de oxigênio possível, para então preenchimento com hidrogênio a 4 bar. As válvulas do cilindro de H_2 e alívio de pressão do forno foram acionadas manualmente para que durante o aquecimento fosse mantida a pressão de 4 bar. O aquecimento se deu até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, na taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com patamar de 15 minutos e resfriamento sem controle de temperatura.

Na etapa subsequente de desidretação, o procedimento inicial de eliminação de oxigênio foi repetido. O aquecimento até $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ou $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), na taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se deu em vácuo dinâmico e patamar de 3 horas, e o resfriamento foi lento, sem controle de temperatura. Foi também testada desidretação à frio, submetendo a amostra hidretada à vácuo por 12h, em temperatura ambiente. No final do processo, foi estabelecida atmosfera de argônio no forno antes de sua abertura. O pó resultante foi ainda moído por 3 minutos em almofariz de ágata.

Figura 4.1.3.1 - Sistema de hidretação (a), e abertura do forno tubular do sistema (b).

(a)

(b)

Fonte: autor da tese.

4.1.4 Moagem em moinho vibratório com meios de moagem cilíndricos

Um moinho da marca Retsch, modelo McCrone (figura 4.1.4.1), com meios de moagem de alumina, foi utilizado na velocidade de cerca de 18,75 Hz (velocidade 3/4 do equipamento), por 5 ou 20 minutos. A massa de siliceto utilizada na moagem (cerca de 5g) foi misturada a cerca de 10 mL de isopropanol. Após a moagem, o pó foi seco em um sistema com vácuo com aquecimento a cerca de 80 °C (figura 4.1.4.2). Para evitar oxidação, após o término da secagem, os pós foram mantidos em vácuo por mais cerca de 12 h, para que o contato com o ar fosse realizado em temperatura próxima à ambiente.

Figura 4.1.4.1 – Moinho McCrone, com copo e meios de moagem.

Fonte: XRD–Mill McCrone | The McCrone Group²²³.

Figura 4.1.4.2 – Sistema de secagem da amostra e condensação do isopropanol após moagem.

Fonte: autor da tese.

4.1.5 Codificação das amostras

A codificação das amostras desse trabalho foi baseada na % molar de Si em relação ao U, seguida do aspecto da amostra (F: fragmento ou P: pó), granulometria selecionada por peneira granulométrica (325 mesh, ou 44 μm , após cominuição inicial do bruto de fusão), procedido da descrição do processamento ao qual o material foi submetido (polimento, corte, ataque químico, moagem por moinho vibratório, moinho de facas ou almofariz), e o tempo de moagem. As amostras provenientes de lotes de produção do CCN possuem, ainda, a sigla “prod” após a % molar. Exemplo:

42Si – P44/MV20: 42 mol % de Si (58 mol % de U), aspecto de pó, cominuído inicialmente até passar pela peneira de 44 μm , moagem adicional em moinho vibratório por 20 minutos.

As seis composições fundidas, a partir de urânio natural, e o processamento às quais foram submetidas estão descritas na tabela 4.1.5.1.

Quatro amostras provenientes de lotes de produção do EC do CCN, a partir de urânio enriquecido, também foram analisadas, descritas na tabela 4.1.5.2.

Tabela 4.1.5.1 – Codificação das composições de U-Si, sintetizadas a partir de urânio natural, submetidas a diversas condições de processamento.

Codificação de amostras sintetizadas a partir de urânio natural				
Codificação	%Si (mol)	Pó / Fragmento	Processamento	tempo (min.)
33Si – F/pol	33	F	Corte e Polimento	
33Si – P44	33	P	Inicial (<44um)	
33Si – P44/MV20	33	P	Moinho vibratório	20
40Si – F/corte	40	F	Corte em isomet	
40Si – F/pol	40	F	Corte e Polimento	
40Si – P44	40	P	Inicial (<44um)	
40Si – P/H	40	P	Hidretação	3*
40Si – P44/MV20	40	P	Moinho vibratório	20
41Si – F/pol	41	P	Corte e Polimento	
41Si – P44	41	P	Inicial (<44um)	
41Si – P44/A60	41	P	Almofariz	60
41Si – P44/MV5	41	P	Moinho vibratório	5
41Si – P44/MV20	41	P	Moinho vibratório	20
41Si – F/pol	41	F	Corte e Polimento	
41Si – F/pol/quím	41	F	Polimento e ataque químico	
42Si – P44	42	P	Inicial (<44um)	
42Si – P/H	42	P	Hidretação	3*
42Si – P/HdeH	42	P	Hidretação / desidretação	3*
42Si – P44/MV20	42	P	Moinho vibratório	20
50Si – F/pol	50	F	Corte e Polimento	
50Si – P44	50	P	Inicial (<44um)	
50Si – P44/resíduo	50	P	Resíduo dissolução química	
50Si – P44/MV20	50	P	Moinho vibratório	20
67Si – P	67	P	Antes segregação inicial (>44um)	
67Si – P44	67	P	Inicial (<44um)	
67Si – P44/resíduo	67	P	Resíduo dissolução química	
67Si – P44/MF1	67	P	Moinho de Facas	1
67Si – P44/MF3	67	P	Moinho de Facas	3
67Si – P44/MF15	67	P	Moinho de Facas	15
67Si – P44/MV20	67	P	Moinho vibratório	20

* as amostras hidretadas foram cominuídas posteriormente em almofariz, por 3 minutos.

Fonte: autor da tese.

Tabela 4.1.5.2 – Codificação das composições de U-Si, sintetizadas a partir de urânio enriquecido em cerca de 20% de U235, para produção de EC, submetidas a moagem em moinho vibratório por 20 minutos.

Codificação de amostras da produção				
Codificação	%Si (mol)	Pó / Fragmento	Processamento	tempo (min.)
40Si – prod-A	40	P	Moinho vibratório	20
40Si – prod-B	40	P	Moinho vibratório	20
40Si – prod-C	40	P	Moinho vibratório	20
40Si – prod-D	40	P	Moinho vibratório	20

Fonte: autor da tese.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Picnometria a Hélio

As medidas de densidade foram realizadas por picnometria a hélio no equipamento Micromeritics Accupyc 1300. Cada análise utilizou cerca de 50g de pó, obtido após a cominuição inicial em caixa de luvas e separação com peneira 325mesh (44 μm), e foi calculada a média de três análises, com cinco corridas cada uma.

4.2.2 Granulometria por espalhamento de laser

Para determinação da granulometria dos pós, foram utilizados equipamentos de análise por espalhamento de laser, da marca Cilas, modelo 1190, com faixa de medida de 0,04 a 2500 μm , utilizando o método Fraunhofer para cálculo de distribuição. O meio utilizado foi etilenoglicol.

4.2.3 Termogravimetria

Para avaliação de possíveis solventes adsorvidos nas partículas após a moagem realizada em moinho vibratório, foi realizada uma análise termogravimétrica do pó em equipamento da marca Setaram, modelo Setsys 18, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de argônio.

4.2.4 Gravimetria indireta e titulação potenciométrica

A determinação do teor de silício foi realizada de acordo com procedimento operacional interno ²²⁴. As amostras (cerca de 1,2 g) foram solubilizadas com água régia e aquecimento. Em seguida, com a adição de ácido sulfúrico, o silício se torna insolúvel, e após filtração e calcinação, o precipitado é pesado. Na etapa seguinte, o precipitado é atacado com ácido fluorídrico e submetido a nova calcinação, provocando a volatilização do silício como SiF_4 . A massa do segundo precipitado final é subtraída da primeira e é possível calcular o teor de silício na massa inicial. Os resultados apresentados no trabalho são compostos por uma média de três análises.

Para determinação do teor de urânio foi utilizado um procedimento interno ²²⁵ baseado no método de Davies-Gray ²²⁶. Em resumo, solubiliza-se a amostra com água-régia e é feita a remoção dos interferentes por meio de ácidos concentrados. O teor de urânio é calculado pela quantidade de dicromato de potássio utilizado na titulação potenciométrica, que promove a oxidação quantitativa do urânio contido na solução, de +4 para +6, indicado pelo valor apresentado em condutivímetro (entre 580 e 605 milivolts). Os resultados apresentados são médias calculadas de triplicadas.

4.2.5 Espectrometria de emissão óptica

Para determinação de impurezas nas amostras foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) marca Spectro, modelo Arcos (Spectro Analytical Instruments Co, Kleve, Alemanha), com tocha axial e detector tipo CCD, montagem Paschen Runge em arranjo circular de Rowland com alinhamento otimizado (ORCA), contendo duas grades de difração holográfica. Para preparação, 2,0 g da amostra são dissolvidos com 15 mL de água régia em chapa aquecida. A seguir, a amostra é filtrada para separação do silício, e a solução resultante é passada em coluna cromatográfica preenchida com resina XAD-4 impregnada com fosfato de tributila (TBP), que retém o urânio e permite a eluição das impurezas, usando ácido nítrico 5,5 molar.

4.2.6 Análise de gases a partir de fusão inerte

Um equipamento da marca LECO, modelo TCHEN600, foi utilizado para determinação dos teores de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio nas amostras, conforme procedimento estabelecido ²²⁷. O hidrogênio e o oxigênio são analisados a partir da absorção, na região do infravermelho, e o nitrogênio, por condutividade térmica.

4.2.7 Fluorescência de raios X

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em equipamento da marca Bruker, modelo Tiger S8. Amostras de pó de siliceto de urânio provenientes da processo produtivo de EC do CCN foram analisadas a partir de pastilhas de 40mm, prensadas com 3,6 g de siliceto misturado a 0,4 g de cera *Hoechst wax C micropowder*, da marca Merck, lote K19118714647, suportado em cerca de 5 g de ácido bórico.

4.2.8 Microscopia óptica

Para realização de imagens de microscopia óptica (MO), realizou-se inicialmente o corte e polimento de lingotes. Para a revelação dos grãos, utilizou-se de ataque químico com solução ácida contendo 170 mL de água, 72 mL de HNO₃ (70%), 1 mL de HF (48%) e 3,4 g de ácido cítrico, por 3 segundos. As imagens foram obtidas com microscópio da marca Olympus, modelo PME3.

4.2.9 Microindentação

Para confirmação das diferentes fases cristalinas nos grãos distinguidos por coloração de grão na microscopia óptica, foram realizados testes de impressão Vickers utilizando durômetros modelos VMT-7 e MMT-3, da marca Buehler, sobre as amostras preparadas para MO. Foram realizadas três impressões em cada região.

4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

Um microscópio da marca Philips, modelo XL30, foi utilizado para análise de superfícies cortadas e polidas dos lingotes, com imagens produzidas a partir de elétrons retroespalhados. As amostras foram recobertas com evaporação de carbono. Para quantificação das fases cristalinas, as imagens foram analisadas pelo software livre ImageJ 1.50b. Foram utilizadas ao menos 12 imagens para cada quantificação. Para morfologia dos pós, foi utilizado um microscópio Hitachi modelo TM3000. Morfologia de pós com *EDS* também foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Thermo, modelo Prisma E.

4.2.11 Difração de raios X

As análises de difração, para caracterização e quantificação das fases cristalinas e amorfas presentes no material foram realizadas no equipamento Bruker D8, equipado com detector de cintilação e monocromador de grafite. O porta amostras utilizado foi confeccionado em vidro, com cavidade para amostra de dimensões (comprimento x largura x profundidade) 32 x 22 x 0,25 mm. As análises foram realizadas com passo de 0,025 °, 25 segundos por passo, 1200 W de radiação Cu- α , fendas divergente e de espalhamento de 2,0 mm (aproximadamente 1 °), fenda de recepção de 0,2 mm e raio do goniômetro de 250mm, com variação de 2 teta de 16,5 a 90 °. Os parâmetros foram escolhidos de modo que o intervalo analisado abrangesse uma grande quantidade de reflexões das fases analisadas, que os picos mais intensos atingissem um mínimo de 5 mil contagens e o passo fosse menor que um terço da largura à meia altura dos picos mais estreitos, como recomendado por R.J. Hill ²²⁸.

4.2.12 Identificação de fases cristalinas e refinamento

A identificação das fases cristalinas, a partir dos dados de DRX, foi realizada com o auxílio do programa DIFFRAC.EVA, versão 4.2.2, da Bruker, usando o banco de dados *Powder Diffraction Data (PDF)* ³¹, versão 2003. As fichas *PDF* das fases identificadas nesse trabalho estão no apêndice 9.1, na tabela 9.1.1.

Para visualização das estruturas e outras informações cristalográficas foi utilizado o programa Mercury, da *Cambridge Crystallographic Data Centre*^{229,230}.

O refinamento dos resultados de difração pelo método de Rietveld foi realizado utilizando a versão comercial do programa DIFFRAC.TOPAS, versão 5.0^{231,232}, da Bruker.

Durante os refinamentos os seguintes parâmetros foram fixados: perfil de emissão Cu- $\text{K}\alpha_5$, parâmetros fundamentais geométricos do equipamento (axiais e equatoriais), “*tube tails*”, absorção da amostra (500 cm^{-1}), ocupação e posição dos sítios atômicos e fator de polarização de Lorentz (26,4).

Foram refinados os seguintes parâmetros, com maior ou menor grau de liberdade dependendo do comportamento do refinamento:

- Posicionamento (*shift*) da amostra;
- Rugosidade (modelo Suortti);
- Radiação de fundo com polinômio de grau 8 para radiação de fundo (Chebychev);
- Fator de escala das fases presentes;
- Parâmetros de rede das células;
- Tamanho de cristalito (limitados para tamanho entre 45 e 4489 nm, medido pelo método *Double-Voigt*²³³, parâmetro Lvol-IB);
- Microtensão entre 0 e 0,007 (parâmetro e0).
- Perfil de pico (Split-PearsonVII)
- Fatores de vibração atômica (beq entre 0,01 e 8, o que corresponde a um deslocamento linear de aproximadamente 0,0001 a 0,1 Å).
- Ajuste de orientação preferencial, por modelo de esféricos harmônicos¹⁹⁷, com oito termos.
- Correção de microabsorção pelo modelo de BRINDLEY²⁰⁷, com densidade do pó (*packing density*) de 0,4, e raio de partícula de acordo com o tamanho médio medido por difração de laser.

Para as fases minoritárias (concentração menor que 5% em massa, e fases UO_2 e Al_2O_3), os picos foram ajustados com o modelo *FP* (*First Principles*), ao

invés do Split-PearsonVII, limitando o tamanho mínimo de cristalito em 10nm (medido a partir do método *Double-Voigt*, parâmetro Lvol-IB), a fim de evitar ajuste inadequado dessas fases como alargamento dos picos das fases majoritárias. Ainda, para essas fases, ajustes de microtensão, fatores de vibração atômica e orientação preferencial não foram aplicados.

4.3 Automatização do programa de refinamento

Para automatização do procedimento de refinamento dos dados obtidos por DRX, foi desenvolvido um aplicativo para plataforma Windows®, utilizando o desenvolvedor RAD Studio versão 10.2.2 da Embarcadero, baseado nas linguagens Delphi e C++. Nesses refinamentos, além dos parâmetros fixos já citados, outros tiveram a variação limitada a uma faixa, como parâmetros de rede, perfil de ajuste de pico e fatores de vibração atômica. Nesses refinamentos, os parâmetros de ajuste de microabsorção foram definidos de forma empírica, de modo a elevar a acurácia das quantificações. O detalhamento do método está descrito no apêndice 9.3: Arquivo .INP de refinamento automatizado no programa TOPAS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Identificação das fases cristalinas formadas

A identificação inicial das fases cristalinas formadas foi realizada a partir de superfícies cortadas e polidas dos lingotes fundidos. A presença de níquel metálico se dá devido à composição da resina de embutimento. A amostra 40Si foi analisada previamente ao polimento e embutimento, sem a presença da resina, e a amostra 67Si fora totalmente cominuída, tendo a identificação de fases realizada a partir do pó (P44).

Tabela 5.1.1 – Fases cristalinas identificadas a partir dos difratogramas obtidos das superfícies de corte dos lingotes.

Fases identificadas por DRX (de maior para menor intensidade: +++, ++, +)									
Fase PDF nº	U 72-0657	U₃Si₂ 80-1374	USi 65-2606	USi_{1,047} 86-0854	USi₂-h* 65-5957	USi_{1,84} 65-0657	USi₃ 65-0607	UO₂ 41-1422	Ni 04-0850
Amostra									
33Si-F/pol	+	+++							+++
40Si-F/corte		+++							
41Si-F/pol		+++		+				+	+++
42Si-F/pol		++		++					+++
50Si-F/pol		+	+	+++	+				+++
67Si-P44						+++	++	+	

* A fase U₃Si₅, utilizada nos refinamentos posteriores, não foi encontrada no banco de dados PDF2003, é equivalente à fase USi₂-h (hexagonal).

** A DRX para identificação de fases da amostra 67Si foi realizada a partir de pó

Fonte: autor da tese.

As fases identificadas estão de acordo com as previstas para cada composição, como pode ser visto no diagrama da figura 5.1.1.

Na composição 50Si, apesar da estequiometria de 50 mol%, foram formadas as fases adjacentes U₃Si₂ e U₃Si₅ (ou USi₂-h), provavelmente devido à pequenos gradientes de composição no líquido fundido.

Não foram identificadas as fases U₃Si e USi₂ tetragonal nas composições 33Si e 67Si, respectivamente. A fase U₃Si é formada por reação

peritetóide de $72h^{138}$ e a fase USi_2 tetragonal é metaestável, sendo obtida por tratamento químico de remoção do excesso de urânio da fase $USi_{1,84}$ (ou $USi_{1,88}$)²³⁴.

Figura 5.1.1 – Diagrama de fases do silício e urânio, indicando as composições sintetizadas nesse trabalho.

Fonte: Adaptado de OKAMOTO, H.⁶⁰ e LOPES et. al.⁶¹.

5.2 Micrografia (MO) de superfície polida e microindentação

A fim de se verificar a homogeneidade dos grãos das diversas fases cristalizadas no lingote, foi realizada uma seção de corte transversal do lingote da composição 41Si, de acordo com a figura 5.2.1.

Na figura 5.2.2 é exibida uma imagem obtida por micrografia óptica, da seção de corte transversal do lingote da composição 41Si. A peça foi cortada, polida e atacada quimicamente. A lateral do lingote está representada na parte

superior da micrografia (zona colunar), e a região interna do lingote (zona equiaxial), na parte inferior. As regiões pretas são atribuídas a vazios (trincas) formados no processo de resfriamento do lingote.

Figura 5.2.1 – Ilustração do lingote fundido com representação da seção de corte transversal. As áreas mais escuras representadas no lingote constituem o volume submetido a resfriamento mais rápido.

Fonte: autor da tese.

É possível verificar que o ataque químico discriminou grãos azuis e brancos. As regiões de cor bege são atribuídas à efeito de oxidação pronunciada promovida pelo ataque, já que aparenta surgir concomitantemente em grãos brancos e azuis. A partir da proporção das fases esperadas para essa estequiometria (U_3Si_2 e USi), identificou-se a fase azul como U_3Si_2 e a fase branca como USi . A morfologia confirma essa identificação, já que a fase U_3Si_2 possui ponto de fusão mais elevado, e deve ser a responsável pela formação das dendritas observadas na figura.

Pode ser notada também o aumento do tamanho dos grãos conforme a distância das extremidades do lingote aumenta. Isso ocorre devido às diferentes taxas de resfriamentos as quais as diversas regiões são submetidas. Além disso, são notadas regiões heterogêneas com predominância de grãos brancos ou azuis. Essas características dificultam uma boa amostragem e consequentemente uma quantificação de fases por análise de imagem com alta acurácia, especialmente em maiores magnificações. Em estudo de pastilhas de combustível U_3Si_2 obtidas por 3 métodos de fabricação, HOGGAN et al.^{122,150} também observaram diferença de tamanhos ao longo da seção transversal, com distribuição bimodal, e em uma das amostras, trimodal, com grãos mais finos nas bordas e grosseiros no interior da pastilha, indicando a influência do método de preparação do combustível na distribuição dos grãos e fases na amostra.

Figura 5.2.2 – Micrografia óptica da seção transversal do lingote da composição 41Si, cortado, polido e atacado quimicamente.

Fonte: autor da tese.

A partir da impressão Vickers (figura 5.2.3), constatou-se maior dureza dos grãos de coloração azulada, em relação aos de coloração branca. Esses valores se aproximam aos da fase U_3Si_2 obtidos a partir de amostras de alta densidade do trabalho de METZGER et al.⁹⁵ (683 ± 57 HV), porém diferentes do trabalho de CARVAJAL-NUNES et al.²³⁵, que encontrou valores de dureza mais elevados para fases de USi em relação ao U_3Si_2 (508 ± 58 e 462 ± 37 HV, respectivamente). Uma vez que os materiais foram obtidos por diferentes rotas, e existem poucas referências sobre propriedades mecânicas desses materiais, mais estudos devem ser realizados para a determinação desses valores.

Figura 5.2.3 – Dureza Vickers em regiões distintas do lingote da amostra 41Si.

Fonte: autor da tese.

5.3 Micrografias (MEV) de superfícies polidas

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida das amostras 33 a 50Si-F/pol são exibidas nas figuras 5.3.1 a 5.3.3. Não são exibidas imagens da composição 67Si pois fora completamente cominuída. Assim como observado para a amostra 41-F/pol/quím, analisada por MO, para todas as composições apuradas, o tamanho dos grãos diferiu entre regiões analisadas da mesma amostra, devido a diferenças na taxa de resfriamento para cada região do lingote.

Figura 5.3.1 – MEV de superfícies polidas das composições 33Si (a, b, c) e 40Si (d, e, f).

33Si (a)

33Si (b)

33Si (c)

40Si (d)

40Si (e)

40Si (f)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.3.2 – MEV de superfícies polidas das composições 41Si (a, b, c) e 42Si (d, e, f).

41Si (a)

41Si (b)

41Si (c)

42Si (d)

42Si (e)

42Si (f)

Fonte: autor da tese.

Figura 5.3.3 – MEV de superfícies polidas da composição 50Si (a, b, c).

50Si (a)

50Si (b)

50Si (c)

Fonte: autor da tese.

Nas micrografias da amostra 33Si-F/pol, exibidas na figura 5.3.1 a, b, c (obtidas com elétrons retroespalhados, o que confere contraste de composição), podem ser notadas regiões com diferentes tonalidades, com predominância da área escura. De acordo com os dados de DRX (tabela 5.1.1) e o diagrama de fases, pode-se identificar a região escura como U_3Si_2 , fase primária da cristalização, seguida da cristalização do eutético de urânio metálico ($U-\alpha$) e U_3Si_2 (regiões mais claras, com inclusões de pequenas áreas escuras). Vale lembrar que a formação da fase U_3Si não é termodinamicamente favorável. A formação dos grãos de urânio metálico com uma pequena fração de U_3Si_2 eutético também foi observada por LOPES et al.¹²¹, a partir de síntese por fusão em arco.

Para a amostra 40Si-F/pol (fig. 5.3.1 d, e, f), como previsto pelo DRX, só pode ser visualizada a fase U_3Si_2 . Essa foi a única amostra vertida em lingoteira de grafite, que confere menor velocidade de resfriamento, possibilitando maior homogeneidade e crescimento dos grãos.

Na amostra 41Si-F/pol (fig. 5.3.2 a, b, c) podem ser observadas três tonalidades principais, identificadas como U_3Si_2 , USi (tetragonal) e UO_2 . O U_3Si_2 pode ser correlacionado à fase clara (em maior proporção nas imagens), como fase primária da cristalização. Considerando que foi a única amostra na qual óxido (identificado como pequenas áreas mais escuras e circulares nas imagens) foi identificado no produto bruto de fusão por DRX, avalia-se que na etapa de fusão possa ter ocorrido algum problema com o vácuo ou alimentação de argônio, oxidando uma pequena fração do material.

Na amostra 42Si-F/pol (fig. 5.3.2 d, e, f) foram observadas apenas fases de duas tonalidades, corroborando os dados da análise de DRX, na qual não puderam ser encontrados picos referentes ao UO_2 , tendo sido identificadas as demais fases (U_3Si_2 e $USi_{1,047}$) da amostra 41Si-F/pol.

Três tonalidades são destacadas nas micrografias da amostra 50Si-F/pol (fig. 5.3.3 a, b, c). Interessante notar que, de acordo com o diagrama de fases, essa composição possui um ponto de fusão congruente, porém, por meio da análise de DRX foram observadas 4 fases cristalinas (além do níquel do suporte). Apesar de praticamente a mesma composição estequiométrica, as fases USi (ortorrômbica) e $USi_{1,047}$ (tetragonal) possuem densidades significativamente diferentes ($10,41$ e $11,04 \text{ g/cm}^3$). Assim, espera-se que tons diferentes sejam observados no MEV. Com base somente nesses dados, a fase mais clara pode ser identificada como U_3Si_2 ou USi, a fase intermediária USi ou $USi_{1,047}$, e a fase escura, $USi_{1,047}$ ou USi_2 .

5.3.1 Quantificação de fases por MEV

Na tabela 5.3.1.1 são exibidos os resultados de quantificação por análise de área de imagens obtidas por MEV, de superfícies polidas das amostras. Os níveis de cinza de cada fase na imagem foram correlacionadas com densidade das fases identificadas por DRX. Para algumas amostras, verifica-se significativo desvio padrão nas frações de fases quantificadas em diferentes

regiões da amostra: até 20% no caso da amostra 50Si-F/pol para as fases $USi_{1,047}$ e USi , e 7% no caso da amostra 42Si, para as fases U_3Si_2 e $USi_{1,047}$. Tal fato pode ser devido às diferentes taxas de resfriamento a qual cada parte do lingote é submetido, após o vertimento. Assim, as fases de maior ponto de fusão cristalizam-se primeiro, alterando a composição do líquido e, subsequentemente, a composição das fases cristalizadas posteriormente, no interior do lingote, onde o resfriamento é mais lento. Como resultado, ocorre uma distribuição de grãos com diferentes tamanhos dependendo da região, como observado na imagem de microscopia óptica da amostra 41Si-F/pol (fig. 5.2.2). Tal distribuição não uniforme dos grãos pode dificultar, por essa técnica, a obtenção de um resultado representativo do material obtido pela rota desse trabalho. Adicionalmente, a comparação com as outras técnicas utilizadas no trabalho pode ser prejudicada, já que a fração do lingote avaliada não é a mesma analisada pelas outras técnicas, com possibilidade de diferença de composição.

Tabela 5.3.1.1 – Resultados de quantificação de fases por análise de imagens obtidas por MEV de superfícies polidas das amostras.

Quantificação de fases por análise de imagens de MEV (% em massa)						
Amostra	U	U_3Si_2	$USi_{1,047}$	USi	U_3Si_5	UO_2
33Si (desvio padrão)	21% (3%)	79% (3%)	0% -	0% -	0% -	0% -
40Si (desvio padrão)	0% -	100% -	0% -	0% -	0% -	0% -
41Si (desvio padrão)	0% -	81% (3%)	17% (3%)	0% -	0% -	2% (1%)
42Si (desvio padrão)	0% -	71% (7%)	28% (7%)	0% -	0% -	1% (0%)
50Si (desvio padrão)	0% -	0% -	45% (20%)	44% (20%)	11% (2%)	0% -

Fonte: autor da tese.

5.4 Cominuição das amostras

Uma vez que as faixas granulométricas do siliceto de urânio utilizadas no processo produtivo do elemento combustível não são adequadas para quantificação das fases do material por refinamento pelo método de Rietveld dos

dados de DRX, quatro técnicas adicionais foram testadas para redução da granulometria do pó, após a cominuição inicial e separação com peneira de 325 mesh (44 μm) realizada em caixa de luvas. São elas:

- 1) almofariz com pistilo de ágata;
- 2) moinho de facas;
- 3) hidratação seguida de desidratação e cominuição com pistilo em moinho de ágata;
- 4) moinho vibratório com meios de moagem cerâmicos (McCrone).

Os resultados de granulometria após a cominuição e segregação inicial estão ilustrados na figura 5.4.1. É possível verificar que a granulometria é bastante próxima para todas as amostras, com alguma diferença em relação à amostra 33Si-P44, o que pode ser explicado pela ductilidade do urânio metálico presente, fazendo necessária uma moagem mais intensa, reduzindo ainda mais o tamanho das partículas de siliceto até que as partículas de urânio metálico atingissem a granulometria mínima para passagem pela peneira de 325 mesh. Na figura 5.4.2 são exibidas micrografias obtidas por MEV das amostras após a cominuição inicial (P44). A morfologia não permite distinguir as composições claramente, assim, as micrografias são ilustrativas para todas as composições. A partir da forma das partículas, é possível averiguar o caráter frágil das fraturas proporcionadas pela moagem em almofariz e pistilo.

Figura 5.4.1 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós das amostras sintetizadas nesse trabalho, após cominuição até passagem (da totalidade do pó) por peneira com abertura de 44 μm .

dm: diâmetro médio

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4.2 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras 33Si (a), 40Si (b), 41Si (c), 42Si (d), 50Si (e) e 67Si (f), após moagem até passagem pela peneira 325 mesh (P44).

33Si (a)

40Si (b)

41Si (c)

42Si (d)

50Si (e)

67Si (f)

Fonte: autor da tese.

5.4.1 Cominuição por almofariz

A composição ^{41}Si foi utilizada para teste da moagem com almofariz e pistilo. Aproximadamente 5 g de pó proveniente da moagem e peneiramento inicial (^{41}Si -P44) foi submetida à moagem com almofariz e pistilo de ágata por 60 min, fora da caixa de luvas. A partir das curvas granulométricas (figura 5.4.1.1), verifica-se que houve redução do tamanho médio das partículas. A fase UO_2 , foi quantificada antes e após esse processo de moagem, por refinamento dos resultados de DRX, como 1,4 e 1,0% respectivamente (em massa), o que significa que não houve oxidação significativa do material.

De qualquer modo, para esse tipo de moagem, ao ar, cuidados como redução da velocidade de moagem devem ser tomados, já que o U_3Si_2 é pirofórico. Em uma das tentativas o pó iniciou pontualmente um processo de combustão, que se estendeu lentamente para todo material que estava sendo moído.

Figura 5.4.1.1 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós da amostra 41Si, de tamanho inicial (P44) e submetida a 60 minutos de moagem em almofariz (A60).

dm: diâmetro médio

Fonte: autor da tese.

O aspecto do pó moído por almofariz pode ser visualizado na figura 5.4.1.2. Pode ser verificada considerável distribuição de tamanho de partículas, de formas irregulares. A disposição do pó sugere a ocorrência de algum grau de aglomeração fraca.

Figura 5.4.1.2 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 41Si-P44 após moagem em almofariz por 1h.

Fonte: autor da tese.

5.4.2 Cominuição em moinho de facas

A amostra 67Si foi submetida às moagens de 1, 3 e 15 minutos no moinho de facas. Não houve mudança significativa da granulometria do pó, mesmo com o tempo maior de moagem. Na figura 5.4.2.1 estão projetadas as curvas granulométricas das amostras 67Si moídas por 1, 3 e 15 minutos, a partir do pó proveniente da moagem inicial (P44).

Apesar do moinho de facas geralmente ser indicado para moagens de materiais fibrosos e micas, ele é utilizado com sucesso na cominuição de pós de siliceto mais grossos na fabricação do elemento combustível ¹²⁸. Porém, nesse trabalho não houve sucesso na redução do tamanho das partículas. Isso pode ser explicado pelo tipo de lâminas utilizadas nesse trabalho (retas), em relação às lâminas curvas utilizadas no processo produtivo do CCN. Além disso, na produção, o objetivo é atingir uma faixa granulométrica mais grossa (entre 150 e 44 µm).

Figura 5.4.2.1 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós da composição 67Si, após moagem e peneiramento inicial (P44) e submetidas a 1,3 e 15 minutos de cominuição em moinho de facas (MF).

dm: diâmetro médio

Fonte: autor da tese.

Nas micrografias obtidas por MEV, exibidas na figura 5.4.2.2, pode-se verificar o aspecto dos pós das amostras 67Si-P, 67Si-P44, 67Si-P44/MF1, 67Si-P44/MF3 e 67Si-P44/MF15, a partir da cominuição inicial, moagem e peneiramento inicial, e com moagens adicionais de 1, 3 e 15 minutos em moinho de facas, respectivamente. Verifica-se uma tendência de aglomeração das partículas, especialmente em relação às partículas menores nas maiores. Nas micrografias (a), (b) e (e) são notados pequenos pontos escuros, presumidamente, óxidos. Também pode ser notada, para os pós menores que 44 μm, grande irregularidade na forma das partículas.

Figura 5.4.2.2 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 67Si após cominuição inicial, 67Si - P (a, b), moagem e peneiramento inicial, 67Si - P44 (c), e submetida a moagens adicionais de 1 (d), 3 (e) e 15 (f) minutos em moinho de facas.

67Si-P-g-0013

AL D3.8 x60 1 mm

67Si - P (a)

67Si-P-g-0012

AL D3.8 x1.0k 100 um

67Si - P (b)

67Si-P-M1-0008

AL D4.2 x100 1 mm

67Si - P44 (c)

67Si-P-f-0007

AL D4.0 x1.0k 100 um

67Si - P44/MF1 (d)

67Si-P-M3-0007

AL D4.0 x2.5k 30 um

67Si - P44/MF3 (e)

67Si-PM15-0010

AL D4.2 x500 200 um

67Si - P44/MF15 (f)

Fonte: autor da tese.

5.4.3 Cominuição por hidretação

A cominuição por hidretação foi avaliada nas composições 40 e 42Si. Na figura 5.4.3.1 é exibido o gráfico relativo à hidretação de um fragmento com 24,65g da composição 42Si. Analisando-se as curvas relativas ao fluxo de alimentação de gás e pressão no forno até 40 minutos, podem ser identificadas as variações de pressão para remoção inicial de oxigênio (vácuo intercalado com pressurização com argônio). Em seguida, pressurização com 4bar de hidrogênio, seguido do início da rampa de aquecimento. Por volta de 115 minutos, pode ser verificado um estreito pico de fluxo de gás, porém, não é acompanhado com queda de pressão do sistema. Assim, não se pode precisar se o mesmo é consequência de um processo de hidretação rápido.

Vale observar que a abertura do forno não se faz necessária entre a etapa de hidretação e desidretação, e, inclusive, torna o procedimento mais seguro. Em um dos experimentos de hidretação da composição 40Si, o material foi retirado do forno ao fim do resfriamento da etapa de hidretação, quando o termômetro registrava cerca de 50 °C, e entrou em combustão espontânea, quebrando o cadinho de alumina e contaminando a bancada. Assim, cuidados são necessários para retirar a amostra, incluindo resfriamento adequado e/ou realização de um processo de passivação.

Na figura 5.4.3.2 são exibidas fotografias da amostra antes (a) e após (b) o processo de hidretação da composição 42Si. A cominuição da amostra é evidente, e a posição do pó no cadinho sugere que o processo promove movimentação considerável do material.

Micrografias da amostra 42Si-P/H, obtidas por MEV, são exibidas na figura 5.4.3.3. Verifica-se a formação de trincas, supostamente causadas pela incorporação do hidrogênio na frágil estrutura cristalina do siliceto de urânio.

Figura 5.4.3.1 – Gráfico de temperatura, pressão e fluxo de alimentação de gás de acordo com o tempo no processo de hidretação da amostra 42Si-F.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4.3.2 – Aspecto da amostra 42Si-F antes (a) e após (b) o processo de hidretação a 700°C em atmosfera de 4bar de H₂.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4.3.3 – Micrografias, obtidas por MEV, de fragmento da composição 42Si após hidratação a 700°C em atmosfera de 4bar de H₂.

Fonte: autor da tese.

O processo de desidratação da amostra 42Si-P/H foi realizado sob vácuo e elevada temperatura, no mesmo forno utilizado para hidratação. Exibida na figura 5.4.3.4, a curva relativa à pressão do forno sugere que mesmo com a elevação da temperatura, a pressão continua estável, subindo somente após cerca de 30 minutos de experimento, quando a temperatura já superava 300 °C. Essas informações sugerem que o processo de desidratação ocorreu em torno dessa temperatura, e foi finalizado em cerca de 80 minutos, quando o forno já estava na temperatura de patamar de 440 °C. Ainda que visualmente o pó se apresentasse grosseiro, a subsequente cominuição em almofariz pôde ser realizada com razoável facilidade.

Para a amostra 40Si-P/H, a desidretação foi testada em duas condições, a primeira, similar à amostra 42Si-P/H (figura 5.4.3.4), porém a 700 °C em vez de 440 °C. Na segunda condição, à vácuo em temperatura ambiente. Porém, nessa condição não foi notado deslocamento dos picos de DRX ou redução significativa do teor de hidrogênio (tabela 5.4.3.2), o que sugere que a temperatura é fundamental também para o processo de desidretação.

Figura 5.4.3.4 – Gráfico de temperatura e pressão em relação ao tempo, no processo de desidretação da amostra 42Si-P/H

Fonte: autor da tese.

Na figura 5.4.3.5 é possível observar o difratograma experimental e calculado, da composição 42Si, antes da hidretação (a), hidretado (b), e após a desidretação (c), com a indicação dos picos relativos à cada fase.

Figura 5.4.3.5 – Difratoograma experimental (azul) e calculado (vermelho), diferença (preto) e ajuste de radiação de fundo (cinza) da amostra 42Si – P44.

(a) Pó proveniente de cominuição inicial (42Si - P44)

(b) Após hidratação (42Si – P/H)

(c) Após desidratação (42Si – P/HdeH)

Fonte: autor da tese.

Pode ser notado o considerável deslocamento dos picos da fase U_3Si_2 hidretada. Além disso, diferenças significativas de intensidade entre um difratograma e outro, provavelmente efeito de orientação preferencial dos cristalitos, pois, ainda que as partículas tenham sido reduzidas, o pó ainda é considerado grosso para esse tipo de material. A correção de orientação preferencial não foi realizada nesses refinamentos. Com isso, não pôde ser realizado um ajuste adequado, o que causa erro maior nas quantificações de fases. Outro aspecto verificado é que o processo de hidretação promoveu a transformação da fase USi (ortorrômbica) para $USi_{1,047}$ (tetragonal).

Na tabela 5.4.3.1 estão descritos os parâmetros de rede obtidos para as fases, antes (42Si-P44), posterior à hidretação (42Si-P/H) e após a desidretação (42Si-P/HdeH). Verifica-se a significativa expansão da célula de U_3Si_2 , enquanto que na fase $USi_{1,047}$ a alteração foi pequena, assim, essa fase não deverá apresentar a formação de trincas como na fase U_3Si_2 , dificultando sua cominuição. O resultado pode ser um pó com fases em granulometrias diferentes, o que é deletério para a quantificação de fases por DRX, especialmente no caso de materiais com elevado coeficiente de absorção de raios X. Os valores obtidos de parâmetro de rede da fase U_3Si_2 hidretada são compatíveis aos publicados no trabalho de MASKOVA et al.²¹⁸ ($a=7,5926 \text{ \AA}$ e $c=4,0003 \text{ \AA}$).

Tabela 5.4.3.1 – Variação dos parâmetros de rede das fases cristalinas presentes nas composições 40 e 42Si causada pelo processo de hidretação e desidretação. Valores em ângstrons.

Parâmetros de rede iniciais, após hidretação e desidretação (Å)								
	U_3Si_2		$USi_{1,047}$		USi			UO_2
<i>Amostra</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
<i>40Si-P44</i>	7,333	3,891	X	X	X	X	X	5,458
<i>40Si-P/H</i>	7,571	4,001	X	X	X	X	X	5,466
<i>40Si-P/HdeH</i>	7,329	3,899	X	X	X	X	X	5,458
<i>42Si-P44</i>	7,306	3,925	10,642	24,408	5,663	7,660	3,901	5,454
<i>42Si-P/H</i>	7,528	4,026	10,669	24,426	X	X	X	5,450
<i>42Si-P/HdeH</i>	7,312	3,926	10,640	24,404	X	X	X	5,464

Fonte: autor da tese.

Na tabela 5.4.3.2 são exibidos os teores de hidrogênio e oxigênio das amostras hidretadas, antes da hidretação (P44), após a hidretação a 700 °C, e posterior à desidretação (realizada à temperatura ambiente e 700 °C para a amostra 40Si-P/H e 440 °C para a amostra 42Si-P/H).

Tabela 5.4.3.2 – Variação da concentração de hidrogênio e oxigênio (em ppm), antes (P44) e após a hidretação, e depois da desidretação, para as composições 40 e 42Si. Os resultados foram obtidos por fusão com gás inerte com absorção na região do infravermelho.

<i>Teores de hidrogênio e oxigênio antes e após hidretação (µg/g)</i>					
Composição	Elemento	P44	Hidretado a 700°C	Desidretado a frio	Desidretado a quente
<i>40Si</i>	H	17,7	2362	2584	85
	O	763	2729	3646	6313
<i>42Si</i>	H	15,7	1341	X	230
	O	960	2028	X	14023*

* Análise realizada após mais de 180 dias da desidretação do material

Fonte: autor da tese.

Verifica-se a elevação expressiva da concentração de hidrogênio após o procedimento de hidretação. E a redução à valores próximos aos iniciais, após o processo de desidretação a quente. A amostra 40Si-P/HdeH se mostrou com teor de hidrogênio menor que a 42Si-P/HdeH, provavelmente porque a desidretação da composição 40Si foi realizada em temperatura mais elevada. De qualquer modo, pode ser verificado que houve resíduo de hidrogênio em ambas desidretações. Como já comentado, a desidretação a frio não foi capaz de remover o hidrogênio da amostra.

O resultado do teor de hidrogênio da amostra 40Si-P/H permitiu calcular a estequiometria da fase cristalina como $U_3Si_2H_{1,82}$, que é um valor bastante próximo à estequiometria calculada por MASKOVA et al.²¹⁸ ($U_3Si_2H_{1,8}$). Não foram encontrados, na literatura, outros trabalhos com dados de hidretação de siliceto de urânio, para comparação dos resultados.

Os teores de oxigênio são elevados após o procedimento de hidretação, e ainda mais após a desidretação, por conta da oxidação do material.

A amostra 42Si-P/HdeH foi analisada por DRX dois dias após o processo de desidretação. Os resultados obtidos foram refinados e o UO_2 foi quantificado

em 0,9% (em massa). Após 40 dias a amostra foi analisada novamente, e esse valor chegou a 26% de UO_2 , se mantendo praticamente estável após esse período (figura 5.4.3.6). Isso indica que o processo de hidratação produz um pó de elevada reatividade, e a simples manipulação fora da caixa de luvas promove acentuada oxidação do material.

Figura 5.4.3.6 – Quantificação de fases, realizada por refinamento dos dados de DRX, da amostra 42Si-P/HdeH, em função do tempo após a realização do processo de desidratação.

Fonte: autor da tese.

Após a desidratação, o aspecto irregular e com trincas das partículas não alterou significativamente. Micrografias, obtidas por MEV, do pó 42Si-P/HdeH podem ser visualizadas na figura 5.4.3.7.

Figura 5.4.3.7 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 42Si-P/HdeH.

Fonte: autor da tese.

As curvas de distribuição granulométrica das amostras 42Si-P44 (após cominuição em almofariz e peneiramento inicial) e 42Si-P/HdeH (após hidratação, desidratação de fragmento, seguido de moagem em 3 minutos em almofariz de ágata) são exibidas na figura 5.4.3.8. Verifica-se que o processo de hidratação e desidratação, apesar de trabalhoso e com problemas de transformação e oxidação de fases, não resultou em uma granulometria muito mais fina que a atingida na cominuição inicial.

Figura 5.4.3.8 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós da amostra 42Si, de tamanho inicial (P44) e após processo de hidratação e desidratação, seguido de moagem em almofariz por 3 minutos.

dm: diâmetro médio

Fonte: autor da tese.

O aspecto do pó resultante da moagem posterior à desidratação, em almofariz por três minutos, pode ser visualizado nas micrografias obtidas por MEV, na figura 5.4.3.9. Verifica-se redução do tamanho das partículas e maior homogeneidade na distribuição granulométrica, com reduzida aglomeração das partículas. Nas micrografias de maior aumento podem ser observadas partículas de elevada porosidade, provavelmente resultado da expansão volumétrica da hidratação.

Figura 5.4.3.9 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 42Si-P/HdeH, após moagem por três minutos em almofariz.

Fonte: autor da tese.

5.4.4 Cominuição por moinho vibratório

A amostra 41Si-P44 também foi submetida a mais dois testes de moagem com o moinho vibratório, por 5 e 20 minutos, e posterior secagem. Na figura 5.4.4.1 é exibida uma fotografia do pó após o procedimento de secagem. Pode ser verificado o aspecto seco do pó e a superfície lisa formada pelo material, devido à reduzida granulometria das partículas. Na lateral do porta-amostras pode ser observada uma marca que remete ao volume inicial de pó com isopropanol. Foram evaporados e recuperados cerca de 100 mL de isopropanol por amostra.

Figura 5.4.4.1 – Pó de siliceto de urânio após moagem em moinho vibratório por 20 minutos e secagem.

Fonte: autor da tese.

Como pode ser visto nas curvas granulométricas da figura 5.4.4.2, essa técnica permitiu a obtenção de uma granulometria fina, com tamanho médio de $10,9\ \mu\text{m}$ no caso da moagem de 5 minutos e $6,1\ \mu\text{m}$ para 20 minutos de moagem, sugerindo ser a técnica mais adequada dentre as testadas para quantificação das fases por meio do refinamento dos dados de DRX. Interessante notar que o diâmetro mínimo de partículas medido pelo equipamento é de $0,04\ \mu\text{m}$. Desse modo, a curva da amostra 42Si-P44/MV20, que representa mais de 15% de volume acumulado nesse valor, sugere que boa parte do material possui tamanho inferior. Assim, o valor de diâmetro médio das partículas desse pó deve ser menor que o valor apresentado.

Figura 5.4.4.2 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós da amostra 41Si, de tamanho inicial (P44) e submetida à moagem vibratório, por 5 e 20 minutos (MV5 e MV20).

dm: diâmetro médio

Fonte: autor da tese.

Nas micrografias obtidas por MEV da figura 5.4.4.3 é possível verificar o aspecto das partículas moídas por 5 minutos, e na figura 5.4.4.4, por 20 minutos. A disposição do pó sugere algum grau de aglomeração das partículas. Nas micrografias de maior aumento, é possível observar partículas de cor mais escura, presumidamente alumina proveniente de contaminação dos meios de moagem utilizados no moinho vibratório. A alumina também foi identificada posteriormente, em pequenas quantidades, nas análises de DRX.

A partir dos resultados obtidos, foi realizado o procedimento em moinho vibratório (com 20 minutos de moagem) para todas as demais composições, incluindo amostras provenientes do processo produtivo do EC do CCN.

Na moagem por essa técnica foi observado que a massa final do pó moído muitas vezes superou a massa inicial (tabela 5.4.4.1), ainda que sempre

ocorra uma perda de material no processo. Essa elevação de massa pode ser explicada por contaminação proveniente dos meios de moagem (alumina) e/ou o copo do equipamento (polipropileno) e adsorção, ao pó, do isopropanol utilizado durante a moagem, mesmo que o processo de secagem ocorra em vácuo e em temperatura elevada (80 °C), próxima à temperatura de ebulição do isopropanol (82,6 °C).

Figura 5.4.4.3 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 41Si-P44, após moagem por 5 minutos em moinho vibratório.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4.4.4 – Micrografias, obtidas por MEV, da amostra 41Si-P44, após moagem por 20 minutos em moinho vibratório.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.4.4.1 – Massa inicial e final dos pós de siliceto de urânio, antes e após o procedimento em moinho vibratório.

<i>Variação de massa dos pós de após moagem em isopropanol</i>			
	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Diferença (%)</i>
33Si – P44/MV20	4,94	4,79	-3,1
40Si – P44/MV20	5,01	4,99	-0,5
41Si – P44/MV5	6,56	6,69	2,0
41Si – P44/MV20	5,09	5,11	0,5
42Si – P44/MV20	4,00	4,08	2,0
50Si – P44/MV20	4,65	4,84	4,1
41Si – prod-A	5,03	5,24	4,2
41Si – prod-B	5,02	5,33	6,2
41Si – prod-C	5,03	5,28	5,0
41Si – prod-D	5,07	5,28	4,1

Fonte: autor da tese.

Para verificar a presença de isopropanol adsorvido ao pó, foram realizadas análises termogravimétricas da composição 50Si, antes da moagem no moinho vibratório (50Si-P44) e após o procedimento (50Si-P44/MV20). Os resultados estão descritos na figura 5.4.4.5. Pode ser verificado que por volta de 450 °C há uma perda de quase 1% de massa da amostra, o que não ocorre com a amostra 50Si-P44, que tem sua massa elevada provavelmente devido à incorporação de oxigênio em temperaturas logo acima à ambiente. Ainda que a análise tenha sido realizada em atmosfera de argônio, pequenas quantidades de oxigênio remanescentes na câmara são suficientes para causar esse efeito.

Figura 5.4.4.5 – Curvas termogravimétricas da composição 50Si, após moagem inicial (P44) e após procedimento de moagem adicional com moinho vibratório e secagem (P44/MV20).

Fonte: autor da tese.

Os resultados obtidos por análise de gases por fusão inerte, descritos na tabela 5.4.4.2, também indicam a elevação dos teores de hidrogênio e oxigênio após a moagem com moinho vibratório, corroborando a possibilidade de líquido adsorvido. No entanto, a razão atômica entre o hidrogênio e oxigênio (cerca de 2,2, depois de subtraídos os teores iniciais desses elementos), é mais próxima à água do que do isopropanol (C_3H_8O). Isso poderia ser explicado pela oxidação do pó durante o processo de moagem, aumentando o teor de oxigênio no material. A possibilidade de adsorção de água (que é um contaminante do isopropanol utilizado) é remota porque, nesse caso, esperar-se-ia maior oxidação do pó durante o processo de secagem.

Tabela 5.4.4.2 – Variação da concentração de hidrogênio e oxigênio (em ppm), antes (P44) e após a moagem em moinho vibratório em meio de isopropanol e secagem (MV20). Os resultados foram obtidos por absorção na região do infravermelho.

<i>Teores de H e O antes e após moagem em moinho vibratório (µg/g)</i>				
Composição	Elemento	P44	MV20	Razão molar H/O (MV20)*
<i>50Si</i>	H	38	996	2,2
	O	3100	20343	

* após subtração dos valores de H e O da amostra inicial (P44).

Fonte: autor da tese.

De qualquer forma, a adsorção do líquido não é necessariamente deletéria para a análise de DRX, já que não dificulta a disposição do material no porta amostras do difratômetro e não há evidência que produza qualquer alteração no difratograma. Ainda, como vantagens, o líquido adsorvido aparentemente protege o pó de oxidação (até cerca de 400 °C), além de promover certa aglomeração no pó, dificultando sua dispersão no ar quando manipulado, o que é especialmente interessante no caso de pós finos de siliceto de urânio, de elevada periculosidade.

Na figura 5.4.4.6 podem ser observadas as curvas granulométricas das composições sintetizadas nesse trabalho, após moagem em moinho vibratório. É possível observar que, com as mesmas condições de moagem, o tamanho das partículas é elevado proporcionalmente à concentração de urânio contido nas composições. Isso pode ser explicado, no caso da composição 33Si, pela presença de urânio metálico, que apresenta maior ductilidade em contraste às composições de siliceto de urânio ^{236,237}. Assim, é de se esperar que as maiores partículas da amostra 33Si-P44/MV20 sejam compostas, majoritariamente, por urânio metálico, enquanto as partículas menores, siliceto de urânio. A figura 5.4.4.7, que exhibe resultados de *EDS* sobrepostos a uma micrografia obtida por MEV, ilustra essa característica. Nessa figura também é possível identificar pequenas áreas de elevada concentração de alumínio, devido à contaminação dos meios de moagem de alumina utilizados na moagem.

Figura 5.4.4.6 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós das composições de siliceto de urânio sintetizadas nesse trabalho, contendo de 33 a 67mol% de Si, após moagem em moinho vibratório por 20 minutos.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.4.4.7 – Micrografia obtida por MEV da amostra 33Si-P44/MV20 (a), com sobreposição de mapa de espectro de energia dispersiva (b).

Fonte: autor da tese.

As demais amostras de siliceto de urânio, por sua vez, têm a dureza e módulo de elasticidade elevados de acordo com a concentração de silício, o que se traduz em maior fragilidade, explicando a redução no tamanho de partículas para as amostras com maior concentração de Si ²³⁵.

Na figura 5.4.4.8 é exibido um gráfico com curvas granulométricas de pós moídos por diferentes técnicas. A menor granulometria foi alcançada a partir da utilização do moinho vibratório, por 20 minutos.

Figura 5.4.4.8 – Comparação de curvas de distribuição granulométrica de pós de siliceto de urânio moídos por diferentes técnicas.

P44 - Pó após cominuição inicial e peneiramento (44 μm).

MF - moinho de facas

A - almofariz de ágata

MV - moinho vibratório

Fonte: autor da tese.

5.5 Análises elementares e densidade

5.5.1 Impurezas contidas nos insumos de silício e urânio

Os insumos de fusão, silício e urânio metálico, foram submetidos à análise de fluorescência de raios X e *ICP-OES*, respectivamente. A determinação das impurezas foi utilizada para cálculo mais acurado das estequiometrias. Os resultados estão na tabela 5.5.1.1.

Tabela 5.5.1.1 – Quantificação de impurezas no insumos utilizados na fusão das ligas de siliceto de urânio.

<i>Impurezas dos insumos das fusões (µg/g)</i>		
	Urânio	Silício
Al	110	536,8
B	< 0,4	
Ba	< 0,2	
Ca	6	518,5
Cd	< 0,1	
Co	0,6	
Cr	17,2	
Cu	20,3	
Fe	423	676,7
K		270,0
Li	< 0,1	
Mg	5,17	
Mn	196	
Mo	< 3	
Ni	73	94,3
Pb	< 6,0	
S		201,2
Sn	11,1	
V	0,8	
Zn	1,64	
Si	36,4	
Pureza (%)	99,91	99,77

Técnicas utilizadas U: *ICP*, Si: *FRX*.

Fonte: autor da tese.

5.5.2 Impurezas e frações de U e Si nas ligas fundidas

As amostras 33Si-P44, 40Si-P44, 42Si-P44, 50Si-P44 e 67Si-P44, foram submetidas a análises de *ICP-OES* para determinação das impurezas, e em conjunto com a amostra 41Si-P44, também analisadas por fusão inerte. As amostras 40Si-P44 e 42Si-P44 também foram analisadas por método químico para quantificação de urânio e silício, a fim de corroborar os valores de estequiometria pesados inicialmente. Os resultados estão nas tabelas 5.5.2.1 e 5.5.2.2.

Tabela 5.5.2.1 – Quantificação elementar de impurezas nas ligas de siliceto de urânio sintetizadas.

Composições sintetizadas de U-Si ($\mu\text{g/g}$)						
	33Si-P44	40 Si-P44	41Si-P44	42Si-P44	50Si-P44	67Si-P44
H	32	17,7	104	15,7	38	21
N	55	18,8	45	26,6	29	33
O	2230	763	4577	960	3100	3810
Al	178	86	74,1	90	127	4,8
B	<0,4	11	<0,4	9	<0,4	<0,4
Ba	<0,2	0,6	<0,2	0,6	<0,2	<0,2
Ca	<2	0	<2	0	<2	<2
Cd	0,12	5,8	0,3	5	<0,1	<0,1
Co	<0,4	15	1,5	12	<0,4	<0,4
Cr	139	45,1	241	20	18,3	7
Cu	62	28,7	212	43	42,7	58
Fe	1447	449	1225	132	247	148
Li	<0,1	1,5	<0,1	1,3	<0,1	<0,1
Mg	3,6	3,1	5,09	1,7	6	3,7
Mn	127	110	129	115	110	3,4
Mo	<3	14	6,75	11	<3	<3
Ni	58,4	57,9	153	38	40,9	24,62
Pb	<6	46	<6	38	<6	<6
Sn	16	51	289	32	<5	<5
V	0,68	25	0,882	21	<0,1	<0,1
Zn	16,5	6,6	14,6	13	9,5	17,6

Técnicas utilizadas: H,N,O: Análise de gases de fusão inerte. Demais: *ICP*

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.5.2.2 – Quantificação de urânio e silício nas ligas de siliceto de urânio sintetizadas 40Si e 42Si.

Quantificação de Urânio e Silício		
	40Si-P44	42Si-P44
U (% massa)	92,07 ± 0,28	90,07 ± 0,89
Si (% massa)	7,24 ± 0,26	8,42 ± 0,24
% Mol U (DR) *	60,01 (0,08%)	55,79 (2,89%)
% Mol (DR) *	39,99 (0,12%)	44,21 (3,90%)

Técnicas utilizadas U: potenciometria, Si: gravimetria.

*: os valores em mol foram normalizados para 100%.

DR: Desvio relativo comparado à estequiometria dos insumos pesados (tabela 4.1.1).

Fonte: autor da tese.

Em relação à quantificação de silício e urânio, pode ser verificado que, para a amostra 40Si, os valores medidos estão bastante próximos aos pesados inicialmente, enquanto que na composição 42Si houve maior desvio relativo. Os erros podem estar associados à limitações das técnicas de análise, pesagem dos insumos, e heterogeneidades na fração do pó analisado.

Sobre as impurezas medidas, os teores de ferro foram mensurados com concentração maior nos insumos de partida do que na maioria das ligas fundidas. Tal erro pode estar relacionado à contaminação, durante a moagem, na preparação das análises dos insumos de partida, além de desvios associados às técnicas.

Os materiais fundidos apresentam pureza compatível com o uso como combustível nuclear, como pode ser observado nas diversas especificações de teores máximos de impurezas (apêndice 9.2).

Na amostra 41Si-P44 pode ser notado um teor de óxido mais elevado que o das demais amostras. A análise da superfície polida feita por MEV dessa amostra revelou supostas áreas de óxido, possivelmente por conta de problema de vácuo na fusão.

Interessante notar que os teores de ferro, cromo e níquel, de uma forma geral, são maiores para as composições que possuem menos silício. Isso provavelmente é devido à contaminação durante a cominuição inicial do produto de fusão, realizada em moinho de inox. Sendo as composições ricas em silício

mais frágeis, foi necessária uma moagem menos agressiva para que alcançassem a granulometria P44 (com partículas menores de 44 μm , ou 325 mesh).

As amostras 50Si-P44 e 67Si-P44 também foram submetidas à análise de urânio e silício pelo método de Davies-Gray. Porém as amostras não puderam ser totalmente dissolvidas, mesmo com utilização de água-régia e concomitante aquecimento. Desse modo, foi inviabilizada a quantificação representativa da amostra. Os resíduos sólidos não dissolvidos foram secos, pesados e analisados por DRX. Os resultados estão descritos na tabela 5.5.2.3. Considerando a composição das fases cristalinas presentes inicialmente nessas amostras, os resultados sugerem que as fases com maior teor de silício (U_3Si_5 , $\text{USi}_{1,88}$ e USi_3) não são facilmente dissolvidas por esse método, ao contrário das fases U_3Si_2 , USi e $\text{USi}_{1,047}$. Nesse sentido, uma adaptação no procedimento de abertura da amostra poderia ser feita, a fim de promover a solubilização de todas as fases, aumentando a confiabilidade da análise. Como comentado, por conta de heterogeneidades locais no processo de fusão e resfriamento, fases minoritárias com alto teor de silício podem ser formadas.

Tabela 5.5.2.3 – Fração de sólidos não dissolvidos em ataque com água régia e aquecimento, na etapa de preparação para análise química de U e Si, das amostras 50Si-P44 e 67Si-P44.

<i>Fração não solubilizada em ataque químico</i>					
Amostra	Alíquota	Massa inicial (g)	Massa não dissolvida (g)	%	Fases identificadas (DRX)
50Si	A	2,007	0,561	27,97	U_3Si_5
	B	2,003	0,570	28,44	
	C	2,004	0,561	28,03	
	média			28,15	
67Si	A	2,003	1,347	67,25	$\text{USi}_{1,84} + \text{USi}_3$
	B	2,002	1,385	69,18	
	C	2,016	1,560	77,39	
	média			71,27	

Fonte: autor da tese.

5.5.3 Densidade

A densidade dos pós foi realizada após a cominuição inicial das amostras (amostras P44) e os resultados são exibidos na figura 5.5.3.1. A elevação da densidade não ocorre linearmente em função da fração de urânio na amostra, já que são formadas diversas fases cristalinas, cada qual com densidade diferente, nesse intervalo de composição (33 a 67 mol % de Si).

Figura 5.5.3.1 – Densidade dos pós de siliceto de urânio, em função da % molar de siliceto na composição, medida por picnometria a hélio.

Fonte: autor da tese.

5.6 Quantificação de fases cristalinas por DRX

As amostras cominuídas e classificadas inicialmente (<44 µm) e moídas com moinho vibratório foram analisadas por DRX, e os resultados refinados pelo método de Rietveld. A fim de selecionar o método de maior acurácia, para todas as composições foram realizados 4 tipos de refinamento:

1. Sem correção de orientação preferencial e microabsorção;
2. Com correção de microabsorção (MA);

3. Com correção de orientação preferencial (OP);
4. Com correção de microabsorção e orientação preferencial (MA+OP).

Cada amostra foi analisada em triplicada (considerando frações diferentes do pó). Difratogramas das amostras da fração mais grossa de pó (P44) e com moagem adicional (P44/MV20), para as composições sintetizadas, estão ilustrados nas figuras 5.6.1 a 5.6.24, com o refinamento calculado na ausência e com ajuste de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos. Cabe ressaltar que o ajuste de microabsorção é realizado após a obtenção do difratograma calculado, interferindo na quantificação de fases e não no modelo refinado do padrão de difração. No apêndice 9.1 estão descritos os difratogramas das fases puras, para comparação.

Pode ser observado que os difratogramas calculados dos pós mais finos (MV20) possuem ajuste com menor erro, em relação aos pós de maior granulometria. Adicionalmente, a moagem adicional promoveu alargamento dos picos de DRX, atribuído à redução do tamanho dos cristalitos. Esse efeito se torna mais evidente por conta da elevada absorção do material, no qual uma reduzida fração do volume das partículas é analisado.

É possível verificar que mesmo com a moagem adicional, se mantiveram significativos erros relacionados à intensidade dos picos. Isso ocorre por conta da reduzida penetração dos raios X em materiais com elevado coeficiente de absorção, e consequente menor amostragem de cristalitos, com consequência deletéria na acurácia da quantificação por DRX desses materiais.

Pode ser verificado que os refinamentos que tiveram ajuste de orientação preferencial reduziram os erros de intensidade dos difratogramas calculados e promoveram alterações nas quantificações de fases.

Para as amostras da composição 33Si, verifica-se um alargamento acentuado no pico da reflexão referente ao plano (310) do U_3Si_2 , localizado no 2θ 38,8°. Esse alargamento pode se dar por conta de deformação anisotrópica, parâmetro que não foi incluído nos refinamentos. Ainda, como reportado por WANG et al.⁶⁹, o U_3Si_2 pode sofrer pequenas variações na estequiometria, alterando fatores de ocupação, também não refinados. No valor

de 2 teta próximo à $37,1^\circ$ um pico pode ser identificado no difratograma da amostra 33Si-P44, atribuído a alguma contaminação, uma vez que não pôde ser correlacionado com qualquer outra fase que contenha exclusivamente U, Si e O. No entanto, esse pico não foi identificado nas demais análises dessa amostra (os difratogramas foram obtidos em triplicatas), e também não puderam ser localizados nas amostras MV20.

Nos difratogramas das amostras de composição 40Si é verificado um pico em torno do ângulo 2 teta $20,0^\circ$, que pode atribuído a alguma contaminação (possivelmente de Fe-Cr, proveniente do moinho de inox), já que também não pôde ser correlacionado com fases contendo U, Si ou O.

Na composição 50Si, além dos problemas associados à análise de materiais com microabsorção já citados, vários picos de menor intensidade não puderam ser identificados com base no banco *PDF2003*, localizados no ângulo 2 teta $19,68^\circ$, $22,45^\circ$, $26,30^\circ$, $29,67^\circ$, $30,01^\circ$, $39,92^\circ$, $43,70^\circ$ e $45,87^\circ$. A presença desses picos se manteve após a moagem complementar (MV20). Uma vez que essas reflexões se localizam próximas às das fases USi e U_3Si_5 , isso pode significar que as variações de estequiometria dessas fases possibilitou a coexistência de estruturas cristalinas similares, com diferentes parâmetros de rede. Além disso, poderia representar uma fase de U-Si ainda não identificada.

Para as amostras 67Si-P44 foi utilizado polinômio de grau 6 para ajuste de radiação de fundo, e o 2 teta limitado a 88° , de modo a evitar o ajuste de radiação de fundo a picos intensos nessa região. No refinamento dessa amostra submetida a moagem complementar (MV20) esse ajuste não se mostrou necessário. Nos difratogramas da amostra 67Si-P44, pode ser verificado um alargamento assimétrico de picos da fase $USi_{1,84}$ (ou USi_2 tetragonal), nos ângulos 2 teta $25,89^\circ$, $29,89^\circ$ e $39,95^\circ$, referente aos planos (004), (013) e (015). Isso pode ser atribuído à formação de uma fase secundária, com variações nas ocupações dos sítios da célula cristalina, além da presença de deformações na estrutura. Interessante notar que os picos citados foram deslocados para menor ângulo após a moagem complementar (MV20), promovendo variação significativa no tamanho do eixo c da célula unitária do $USi_{1,84}$, de estrutura tetragonal. A média dos parâmetros para as amostras 67Si-P44 é de a: 3,939 e c:13,768 Å, enquanto nas amostras 67Si-P44/MV20 é de a: 3,935 e c:13,924 Å.

Figura 5.6.1 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 33Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.2 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 33Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.3 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 33Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.4 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 33Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.5 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 40Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.6 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 40Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.7 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 40Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.8 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 40Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.9 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 41Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.10 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 41Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.11 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 41Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.12 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 41Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.13 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 42Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.14 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 42Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.15 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 42Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.16 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 42Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.17 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 50Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.18 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 50Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.19 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 50Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.20 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 50Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.21 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 67Si-P44.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.22 – Difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 67Si-P44, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.23 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 67Si-P44/MV20.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.6.24 – Difratoograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (cinza) da amostra 67Si-P44/MV20, com correção de orientação preferencial.

Fonte: autor da tese.

Nas tabelas 5.6.1 a 5.6.6 são exibidos os resultados médios, obtidos por refinamento, de quantificações de fases e densidades calculadas a partir dos parâmetros de redes das células, além dos fatores estatísticos R_{wp} e GOF. Nos cálculos referentes às amostras submetidas à moagem com moinho vibratório (MV20), foi subtraída a fração de alumina dos resultados, uma vez que se trata de contaminação do processo de moagem.

Tabela 5.6.1 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 33 mol% de Si.

33Si – P44						
<i>Refinamento</i>	<i>U</i>	<i>U₃Si₂</i>	<i>UO₂</i>	<i>Densidade</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>
Inicial	11,6	87,9	0,6	12,724	12,57	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1,54</i>	<i>1,52</i>	<i>0,10</i>	<i>0,073</i>	<i>1,04</i>	<i>0,22</i>
Correção MA	23,5	76,1	0,4	13,331	12,57	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	<i>3,18</i>	<i>3,16</i>	<i>0,06</i>	<i>0,165</i>	<i>1,04</i>	<i>0,22</i>
Correção OP	10,0	88,9	1,2	12,613	9,30	1,74
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1,20</i>	<i>1,20</i>	<i>0,14</i>	<i>0,109</i>	<i>0,23</i>	<i>0,05</i>
Correção MA+OP	20,3	78,9	0,8	13,126	9,30	1,74
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1,20</i>	<i>1,20</i>	<i>0,09</i>	<i>0,221</i>	<i>0,23</i>	<i>0,05</i>
33Si – P44/MV20*						
<i>Refinamento</i>	<i>U</i>	<i>U₃Si₂</i>	<i>UO₂</i>	<i>Densidade</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>
Inicial	17,4	81,0	1,6	13,002	9,04	2,15
<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,04</i>	<i>0,72</i>	<i>0,61</i>	<i>0,036</i>	<i>0,04</i>	<i>0,57</i>
Correção MA	28,9	70,0	1,2	13,611	9,04	2,15
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1,05</i>	<i>0,98</i>	<i>0,11</i>	<i>0,113</i>	<i>0,04</i>	<i>0,57</i>
Correção OP	14,79	83,5	1,7	12,876	8,10	1,93
<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,70</i>	<i>0,78</i>	<i>0,12</i>	<i>0,033</i>	<i>0,04</i>	<i>0,04</i>
Correção MA+OP	25,13	73,63	1,2	13,408	8,10	1,93
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1,04</i>	<i>1,11</i>	<i>0,10</i>	<i>0,053</i>	<i>0,04</i>	<i>0,04</i>

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.6.2 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 40 mol% de Si.

40Si – P44					
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	99,7	0,3	12,200	12,65	2,22
<i>Desvio Padrão</i>	0,08	0,08	0,001	0,35	0,12
Correção MA	99,8	0,2	12,201	12,65	2,22
<i>Desvio Padrão</i>	0,05	0,05	0,001	0,35	0,12
Correção OP	99,7	0,3	12,200	11,79	2,06
<i>Desvio Padrão</i>	0,02	0,02	0,001	0,19	0,06
Correção MA+OP	99,8	0,2	12,201	11,79	2,06
<i>Desvio Padrão</i>	0,02	0,02	0,001	0,19	0,06
40Si – P44/MV20*					
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	99,7	0,3	12,207	9,50	2,37
<i>Desvio Padrão</i>	0,07	0,07	0,007	0,47	0,14
Correção MA	99,8	0,2	12,207	9,50	2,37
<i>Desvio Padrão</i>	0,07	0,07	0,007	0,47	0,14
Correção OP	99,7	0,3	12,209	9,40	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	0,06	0,06	0,008	0,48	0,15
Correção MA+OP	99,8	0,2	12,209	9,40	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	0,05	0,05	0,008	0,48	0,15

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.6.3 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 41 mol% de Si.

41Si – P44						
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	$USi_{1,047}$	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	68,3	30,6	1,2	11,745	13,84	2,44
<i>Desvio Padrão</i>	2,01	1,98	0,10	0,028	1,34	0,24
Correção MA	74,8	24,4	0,9	11,835	13,84	2,44
<i>Desvio Padrão</i>	1,76	1,72	0,08	0,025	1,34	0,24
Correção OP	70,7	27,9	1,3	11,780	12,86	2,27
<i>Desvio Padrão</i>	1,94	1,94	0,11	0,027	1,14	0,20
Correção MA+OP	77,0	22,0	1,0	11,866	12,68	2,27
<i>Desvio Padrão</i>	1,58	1,65	0,08	0,023	1,14	0,2

41Si – P44/MV20*						
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	$USi_{1,047}$	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	72,2	27,2	0,6	11,811	10,44	2,68
<i>Desvio Padrão</i>	0,99	1,11	0,07	0,015	0,24	0,11
Correção MA	73,4	26,0	0,6	11,830	10,44	2,68
<i>Desvio Padrão</i>	0,95	0,76	0,06	0,015	0,24	0,11
Correção OP	11,76	68,1	0,6	11,757	9,76	2,51
<i>Desvio Padrão</i>	0,89	0,48	0,3	0,014	0,12	0,07
Correção MA+OP	69,5	29,9	0,6	11,777	9,76	2,51
<i>Desvio Padrão</i>	0,87	1,37	0,18	0,013	0,12	0,07

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.6.4 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 42 mol% de Si.

42Si – P44							
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	USi	$USi_{1,047}$	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	55,6	19,3	24,6	0,4	11,553	12,79	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	2,01	1,35	2,31	0,20	0,143	0,40	0,14
Correção MA	64,7	14,5	20,4	0,4	11,682	12,79	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	1,9	1,04	2,01	0,16	0,113	0,40	0,14
Correção OP	54,2	24,3	21,0	0,5	11,440	11,88	2,20
<i>Desvio Padrão</i>	0,93	0,78	0,86	0,13	0,016	0,35	0,12
Correção MA+OP	62,7	18,4	17,5	0,4	11,589	11,88	2,20
<i>Desvio Padrão</i>	1,46	0,64	0,75	0,11	0,015	0,35	0,12

42Si – P44/MV20*							
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	USi	$USi_{1,047}$	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	69,84	9,3	20,7	0,2	11,727	9,13	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	0,50	0,19	0,38	0,03	0,007	0,11	0,04
Correção MA	71,2	8,8	19,8	0,2	11,748	9,13	2,35
<i>Desvio Padrão</i>	0,50	0,18	0,38	0,03	0,007	0,11	0,04
Correção OP	59,0	16,4	24,4	0,2	11,557	8,59	2,22
<i>Desvio Padrão</i>	0,41	0,68	0,63	0,03	0,012	0,04	0,01
Correção MA+OP	60,6	15,6	23,6	0,2	11,582	8,57	2,22
<i>Desvio Padrão</i>	0,41	0,66	0,61	0,03	0,012	0,05	0,01

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.6.5 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 50 mol% de Si.

50Si – P44								
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	USi	$USi_{1,047}$	U_3Si_5	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	0,5	13,7	65,6	19,2	0,9	10,409	22,1	4,37
<i>Desvio Padrão</i>	0,49	0,96	1,29	0,72	0,01	0,007	0,50	0,39
Correção MA	0,8	13,8	71,6	12,9	1,0	10,554	22,1	4,37
<i>Desvio Padrão</i>	0,73	0,94	1,46	0,50	0,01	0,003	0,50	0,39
Correção OP	0,4	22,1	60,3	16,0	1,2	10,446	19,1	3,80
<i>Desvio Padrão</i>	0,27	2,23	0,57	1,50	0,24	0,024	0,37	0,37
Correção MA+OP	0,7	22,0	65,4	10,7	1,2	10,564	19,1	3,80
<i>Desvio Padrão</i>	0,42	2,13	0,91	1,07	0,24	0,017	0,37	0,37

50Si – P44/MV20*								
<i>Refinamento</i>	U_3Si_2	USi	$USi_{1,047}$	U_3Si_5	UO_2	<i>Densidade</i>	R_{wp}	<i>GOF</i>
Inicial	0,5	21,0	57,5	20,4	0,5	10,370	16,7	4,29
<i>Desvio Padrão</i>	0,04	0,72	1,28	0,86	0,00	0,022	0,07	0,06
Correção MA	0,6	21,1	58,7	19,1	0,5	10,398	16,7	4,29
<i>Desvio Padrão</i>	0,04	0,73	1,26	0,82	0,01	0,021	0,07	0,06
Correção OP	0,4	20,4	56,6	21,9	0,7	13,326	14,8	3,84
<i>Desvio Padrão</i>	0,07	0,60	3,53	3,19	0,19	0,069	2,61	0,75
Correção MA+OP	0,4	20,5	57,7	20,6	0,7	10,355	14,8	3,84
<i>Desvio Padrão</i>	0,08	0,66	3,46	3,06	0,18	0,067	2,61	0,75

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.6.6 – Médias de quantificações de fases (% em massa), densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), e parâmetros estatísticos R_{wp} e GOF, obtidos através dos refinamentos, com e sem correções de microabsorção e orientação preferencial, de siliceto de urânio contendo 67 mol% de Si.

67Si – P44						
<i>Refinamento</i>	<i>USi_{1,84}</i>	<i>USi₃</i>	<i>UO₂</i>	<i>Densidade</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>
Inicial	80,6	17,8	1,6	8,852	29,44	6,3
<i>Desvio Padrão</i>	0,83	0,85	1,6	0,01	1,60	0,46
Correção MA	84,0	13,4	2,6	8,912	29,44	6,3
<i>Desvio Padrão</i>	0,66	0,69	0,14	0,009	1,60	0,46
Correção OP	82,4	15,7	2,0	8,877	20,25	4,34
<i>Desvio Padrão</i>	0,26	0,29	0,09	0,004	1,17	0,32
Correção MA+OP	85,1	11,7	3,2	8,936	20,25	4,34
<i>Desvio Padrão</i>	0,19	0,23	0,15	0,005	1,17	0,32
67Si – P44/MV20*						
<i>Refinamento</i>	<i>USi_{1,84}</i>	<i>USi₃</i>	<i>UO₂</i>	<i>Densidade</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>
Inicial	76,7	21,8	1,5	8,760	31,20	8,46
<i>Desvio Padrão</i>	0,19	0,21	0,03	0,002	0,10	0,03
Correção MA	77,2	21,3	1,6	8,766	31,20	8,46
<i>Desvio Padrão</i>	0,18	0,20	0,02	0,002	0,10	0,03
Correção OP	73,8	24,8	1,5	8,724	20,84	5,66
<i>Desvio Padrão</i>	1,12	1,13	0,01	0,011	0,26	0,05
Correção MA+OP	74,3	24,1	1,6	8,730	20,84	5,66
<i>Desvio Padrão</i>	1,10	1,11	0,01	0,011	0,26	0,05

OP: Correção de orientação preferencial pelo método dos esféricos harmônicos.

MA: Correção de microabsorção pelo método de Brindley.

* Os resultados de quantificação da alumina foram subtraídos das análises desse pó.

Fonte: autor da tese.

Na figura 5.6.1 são exibidas as médias e desvio padrão entre os parâmetros R_{wp} calculados entre os refinamentos realizados com e sem ajustes de orientação preferencial (o ajuste de microabsorção não altera o R_{wp} do refinamento), para as amostras de granulometria inicial (P44) e com moagem complementar em moinho vibratório (P44/MV20).

Figura 5.6.1 – Médias calculadas e desvio padrão do parâmetro R_{wp} obtido a partir de refinamentos com e sem correções de orientação preferencial, das amostras de siliceto de urânio com diferentes granulometrias.

Fonte: autor da tese.

De maneira geral, pode ser verificado que a moagem complementar melhorou o ajuste para todas as amostras, reduzindo o valor de R_{wp} . Além disso, para as amostras P44/MV20, o menor desvio padrão obtido pode ser explicado por conta do pó mais fino, que se aproxima de condições ideais para análise, tornando as correções menos significativas.

Verifica-se que para as amostras 50Si e 67Si, o valor médio de R_{wp} (que está associado à qualidade do ajuste), se mostrou elevado, mesmo após a moagem com moinho vibratório. Alguns fatores que podem explicar esses resultados são: distorção nas fases presentes, variação na ocupação dos átomos na estrutura, ou ainda, a presença de fases não identificadas. Além disso, para essas amostras, a considerável diferença de intensidade de alguns picos calculados em relação aos experimentais sugere que as partículas possuam razão de aspecto significativo, com efeito similar ao de orientação preferencial,

porém sem a possibilidade de ser efetivamente corrigida pelos modelos disponíveis, já que nesse caso a alteração na intensidade dos picos não se comporta da mesma forma que na textura cristalográfica.

Sobre o elevado erro no ajuste do difratograma calculado da amostra 50Si, WILSON et al.⁴¹ reportaram a identificação de fases cristalinas de U_3Si_5 coexistentes, com diferentes parâmetros de rede, atribuídos à variações de estequiometria.

Em relação à a estrutura cristalina da fase $USi_{1,84}$, (presente na amostra 67Si) pode ser considerada essencialmente a mesma da fase USi_2 , porém, com deficiência de Si. Assim, em um processo de fusão de estequiometria aproximada, é possível que as duas fases coexistam. SASA et al.²³⁴ obtiveram a fase USi_2 metaestável a partir de ataque químico da composição $USi_{1,88}$, removendo excesso de urânio, e relataram pronunciado efeito de orientação preferencial. WILSON et al.⁴¹ também verificaram alteração nos parâmetros de rede da fase $USi_{1,84}$ por conta de alterações na proporção urânio/silício.

Ainda, HOGGAN et al.¹²² demonstrou significativa distorção nos parâmetros de rede da fase U_3Si_2 , explicada como tensão residual, o que também poderia ocorrer com as demais fases cristalinas de urânio-silício.

5.7 Comparação dos resultados

A partir dos resultados de parâmetros de rede das células e quantificação de fases obtidos pelos refinamentos, foi calculada a densidade e a fração mássica de urânio, para cada amostra. A comparação dos resultados com os valores de fração de urânio pesados inicialmente na fusão das ligas, e densidade dos pós, medida por picnometria a hélio, está ilustrada nas figuras 5.7.1 a 5.7.12. O desvio relativo, empregado nas comparações, foi calculado utilizando a equação 5.7.1.

$$Desvio\ Relativo = \frac{V_{ref} - V_{DRX}}{V_{ref}} \cdot 100 \quad (Eq. 5.7.1)$$

V_{ref} : Valor de referência (teor de urânio pesado inicialmente ou densidade medida experimentalmente)

V_{DRX} : Valor obtido a partir dos dados de DRX

A partir do desvio padrão entre os valores obtidos pelos refinamentos dos diferentes difratogramas da mesma amostra, foi calculado o coeficiente de variação, utilizado como referência para os tamanhos das bolhas exibidas nos gráficos.

As correções aplicadas aos refinamentos (microabsorção, orientação preferencial e ambos) provocaram alterações significativas na quantificação das fases, especialmente na composição 33Si.

De maneira geral, os resultados de densidade calculados foram próximos aos medidos experimentalmente. Porém, a fração de urânio nas amostras se mostra subquantificada pelos refinamentos. Esse fato pode estar ligado ao efeito de microabsorção, já que as amostras possuem elevada absorção de raios X. O uso da correção de Brindley para microabsorção pareceu melhorar a acurácia dos resultados, mas ainda assim, o tamanho das partículas ainda é maior do que o sugerido para uso do método, limitando sua aplicação. De qualquer forma, é importante frisar que os valores de referência utilizados de fração de urânio (massas pesadas inicialmente) podem apresentar desvio por conta de erros de pesagem, contaminações (como oxidação do urânio utilizado), perdas no processo de fusão e moagem e heterogeneidades no material fundido.

Nas amostras de composição 40Si, uma vez que havia praticamente só uma fase cristalina, os resultados tiveram variância quase nula, assim, as bolhas dos gráficos estão sobrepostas.

Nos resultados da amostra 50Si verifica-se os maiores desvios em relação aos valores de referência, provavelmente devido aos problemas já comentados de variação de estequiometria nas fases cristalinas, o que dificulta o ajuste.

Interessante notar, em relação à composição 67Si, que mesmo com valores de R_{wp} elevados, os resultados de quantificação foram satisfatórios, com boa precisão, especialmente para a amostra de granulometria mais elevada (P44), sem correção de orientação preferencial ou microabsorção.

Figura 5.7.1 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 33Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.2 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 33Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.3 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 40Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.4 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 40Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.5 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 41Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.6 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 41Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.7 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 42Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.8 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 42Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.9 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 50Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.10 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 50Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.11 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 67Si-P44 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.7.12 – Desvio relativo dos resultados do refinamento da amostra 67Si-P44/MV20 comparados à densidade do pó medida e fração de urânio utilizado na fusão das ligas. O tamanho das bolhas reflete o coeficiente de variação das análises.

Fonte: autor da tese.

As médias dos desvios relativos à densidade e fração de urânio, em relação ao tipo de pó e ajustes utilizados nos refinamentos estão na tabela 5.7.1 (P44) e 5.7.2 (P44/MV20).

Tabela 5.7.1 – Médias dos valores de R_{wp} e desvios relativos à densidade de fração de urânio, em função do ajuste utilizado nos refinamentos dos dados de DRX, para todas as composições, de pós com granulometria inicial (P44).

<i>Média desvios relativos e R_{wp} para pós P44</i>			
<i>Correção</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>Desvio relativo densidade</i>	<i>Desvio relativo %U</i>
Inicial	17,23	1,90	0,78
Microabsorção (MA)	17,23	1,13	0,49
Orientação Preferencial (OP)	14,20	2,08	0,75
MA + OP	14,20	1,33	0,70
Média	15,72	1,61	0,68

Fonte: autor da tese.

Tabela 5.7.2 – Médias dos valores de R_{wp} e desvios relativos à densidade de fração de urânio, em função do ajuste utilizado nos refinamentos dos dados de DRX, para todas as composições, de pós submetidos a moagem complementar (P44/MV20).

<i>Média de desvios relativos e R_{wp} para pós P44/MV20</i>			
<i>Correção</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>Desvio relativo densidade</i>	<i>Desvio relativo %U</i>
Inicial	14,33	1,85	0,68
Microabsorção (MA)	14,33	1,10	0,58
Orientação Preferencial (OP)	11,91	1,98	0,87
MA + OP	11,91	1,28	0,69
Média	13,12	1,55	0,71

Fonte: autor da tese.

Pode ser verificado que a utilização da correção de orientação preferencial nos refinamentos possibilitou melhor ajuste (menor R_{wp}), porém, o desvio em relação à densidade e fração de urânio foi elevado. A utilização

concomitante dos ajustes de orientação preferencial com microabsorção melhorou a acurácia, porém, os melhores resultados foram obtidos com a utilização somente da correção de microabsorção.

Por conta do menor coeficiente de variação, melhor ajuste do refinamento e maior acurácia na faixa de concentração próxima à do processo produtivo do siliceto de urânio no CCN (entre 40 e 41Si), o procedimento de moagem adicional com moinho vibratório e refinamento com correção de microabsorção foi escolhido para análise de controle de qualidade das amostras para de siliceto de urânio produzido no CCN utilizado na fabricação dos elementos combustíveis.

Na figura 5.7.13 são comparados os valores de fração de urânio calculados para cada composição, entre as diversas técnicas utilizadas. Os dados de DRX foram obtidos a partir do refinamento com ajuste de microabsorção das amostras submetidas a moagem complementar (MV20). Os resultados apresentam boa correlação. Ainda, pode ser verificada uma tendência de subestimar a quantidade de urânio calculado a partir dos dados de DRX, possivelmente devido à efeitos de microabsorção.

Figura 5.7.13 – Comparação dos resultados das frações de urânio calculados para cada composição.

Fonte: autor da tese.

5.8 Automatização do processo de refinamento

O processo de automatização do refinamento foi realizado com o intuito de facilitar a obtenção dos dados de quantificação de fases cristalinas a partir dos dados de DRX, de forma rápida, confiável, e sem necessidade de um conhecimento aprofundado no método de Rietveld por parte do usuário.

Para a elaboração da rotina de refinamento, inicialmente, foram selecionadas as fases cristalinas com possibilidade de serem formadas no processo produtivo de siliceto de urânio do CCN, nominalmente, urânio metálico, U_3Si_2 , $USi_{1,047}$, UO_2 e Al_2O_3 . Uma vez que são muitas as ocorrências de sobreposição dos picos de difração que essas fases produzem, na programação da rotina foram restritos (dentro de intervalos limitados) variáveis das fases como parâmetros de rede e funções de alargamento dos picos. Os parâmetros de oscilações atômicas e funções de ajuste de pico dos refinamentos realizados anteriormente foram utilizados como referência, e, como já mencionado, é utilizada a correção de microabsorção. Após os refinamentos, são removidas dos

resultados as fases de alumina (contaminação por conta da moagem) e urânio metálico, quando esse se encontra em concentração abaixo de 1%. O arquivo .INP utilizado para alimentar o programa de refinamento TOPAS em modo *prompt* está descrito no apêndice 9.3.

Assim, a partir da rotina estabelecida, um programa foi desenvolvido para plataforma Windows, com o objetivo de automatizar o processo de alimentação de dados no programa TOPAS, execução do refinamento com os parâmetros pré-definidos e composição de gráficos com os resultados.

Para que a utilização do programa fosse facilitada, sem a necessidade de treinamento em uma nova interface e com possibilidade de ser realizada de forma remota, foi desenvolvido um mecanismo de recebimento de dados de DRX via e-mail. Assim, o programa pode ser mantido residente no computador no qual há o programa TOPAS instalado, processando os dados recebidos por e-mail. Assim, instantes após enviar uma mensagem com o arquivo de dados de DRX em anexo, o usuário recebe uma resposta com a quantificação das fases, além de outras informações importantes do refinamento.

A interface de entrada do programa está ilustrada na figura 5.8.1. São fornecidas as opções de processamento automático (modo residente), ou passo a passo, que se inicia com a busca dos anexos contidos em e-mails ainda não lidos na caixa de entrada do servidor.

Após o processamento, o programa retorna ao remetente do e-mail os valores dos parâmetros R_{wp} e GOF dos refinamentos, e gráficos de ajuste do refinamento (figura 5.8.2) e quantificação das fases (figura 5.8.3).

Figura 5.8.1 – Interface inicial do programa de refinamento automatizado.

Fonte: autor da tese.

Figura 5.8.2 – Gráfico gerado contendo difratograma experimental (azul), calculado (vermelho) e diferença (verde).

Fonte: autor da tese.

Figura 5.8.3 – Resultado de quantificação de fases cristalinas.

Fonte: autor da tese.

Com o objetivo de avaliar a qualidade dos refinamentos produzidos pela rotina, foram refinados os dados das amostras analisadas anteriormente 33Si-P44/MC20, 40Si-P44/MC20, 41Si-P44/MC20, além de misturas entre elas, de modo a avaliar o limite de detecção da fase urânio alfa, presente na composição 33Si (tabela 5.8.1). Também foram refinados dados de quatro amostras do processo produtivo do CCN. Uma dessas amostras foi analisada em triplicata (a partir de difratogramas de diferentes alíquotas do pó) a fim de se avaliar a dispersão dos resultados produzidos (tabela 5.8.2).

Tabela 5.8.1 – Dados de refinamento e desvios relativos à densidade e fração mássica de urânio de amostras de siliceto de urânio.

Quantificação de fases cristalinas e desvio em relação à %U e densidade								
<i>Amostra</i>	<i>U⁰</i>	<i>U₃Si₂</i>	<i>USi_{1,047}</i>	<i>UO₂</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>	<i>Desvio densidade</i>	<i>Desvio %U</i>
33Si-P44/MC20	11,1	86,3	1,8	0,8	10,59	2,46	-6,78	-0,93
40Si-P44/MC20	-	98,2	1,3	0,5	10,56	2,61	0,83	-0,02
41Si-P44/MC20	-	77,3	21,8	0,8	11,20	2,83	0,48	-0,14
33Si + 40Si	1,4	96,6	1,5	0,5	10,69	2,59	0,55	-0,04
33Si + 41Si	2,2	78,2	18,8	0,8	10,98	2,68	-0,25	-0,20

Fonte: autor da tese.

Pode ser verificado que os valores de R_{wp} e GOF são bastante satisfatórios, próximos aos valores obtidos nos refinamentos anteriores (tabelas 5.6.1 a 5.6.4), indicando um bom ajuste, mesmo considerando a variação de composições analisadas. Os desvios relativos à densidade e fração de urânio (calculados em função de resultados de picnometria a hélio e pesagem dos insumos) encontrados são ainda menores que os provenientes dos refinamentos prévios, indicando boa acurácia, exceto para a amostra 33Si. De qualquer modo, no controle de qualidade do elemento combustível esse lote seria prontamente rejeitado pelos resultados das análises de teor de silício (que deve ser de 7,5 +0,4% / -0,1% em massa, e o valor da amostra é de 5,5%) e fluoroscopia (áreas contendo urânio metálico são destacadas e facilmente identificadas na imagem de fluoroscopia), se fazendo secundária uma quantificação de fases de elevada acurácia para essa faixa de composição.

A amostra 33Si + 40Si foi produzida a partir da mistura de 6,591% (em massa) da amostra 33Si-P44/MV20 e o restante da amostra 40Si-P44/MV20, no intuito de teste do limite de detecção do urânio metálico (calculado para cerca de 1% na amostra). Apesar do erro de cerca de 40%, razoável para uma fase em baixa concentração, a fase foi identificada e quantificada pelo método com sucesso.

A amostra 33Si + 41Si (com 14,174%, em massa, da amostra 33Si-P44/MV20, com o restante da amostra 41Si-P44/MV20) foi produzida com o

objetivo de identificação e quantificação de urânio metálico na presença da fase $USi_{1,047}$. Os resultados obtidos a partir dessa composição também se mostram aceitáveis, com reduzido desvio em relação às medidas de densidade e fração de urânio.

Na tabela 5.8.2 são apresentados os resultados do refinamento referentes à amostra 40Si–Prod-A, do processo produtivo do CCN, em triplicata. Os desvios em relação à densidade foram calculados em função de medidas de picnometria a hélio, e os da fração de urânio, a partir de resultados obtidos por fluorescência de raios X. Pode ser verificado que os desvios em relação à densidade e à fração de urânio são reduzidos. O coeficiente de variação entre as análises também não apresenta grande dispersão, especialmente em relação à fase U_3Si_2 , que é única fase descrita na especificação do pó do elemento combustível produzido no IPEN (mínimo de 80% em massa)^{15,16}.

Tabela 5.8.2 – Dados de refinamento e desvios relativos à densidade e fração mássica de urânio de amostra de siliceto de urânio enriquecido.

Quantificação de fases cristalinas e desvio em relação à %U e densidade								
<i>Amostra</i>	<i>U^0</i>	<i>U_3Si_2</i>	<i>$USi_{1,047}$</i>	<i>UO_2</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>	<i>Desvio densidade</i>	<i>Desvio %U</i>
<i>40Si – Prod-A (1)</i>	-	95,9	2,2	2,0	12,1	3,0	0,26	0,44
<i>40Si – Prod-A (2)</i>	-	95,6	2,6	1,9	11,5	2,8	0,22	0,43
<i>40Si – Prod-A (3)</i>	-	95,3	2,7	2,0	11,9	2,9	0,17	0,42
<i>Média</i>	-	95,6	2,5	1,9	11,8	2,9	0,22	0,43
<i>Coeficiente de variação (%)</i>	-	0,29	12,02	3,44	2,32	2,48	-	-

Fonte: autor da tese.

Os dados de refinamento de mais três amostras provenientes do processo produtivo do CCN estão descritos na tabela 5.8.3. Os desvios foram calculados em relação à densidade medida por picnometria a hélio e análise química de urânio pelo método de potenciometria titulométrica (Davies-Gray).

Tabela 5.8.3 – Dados de refinamento e desvios relativos à densidade e fração mássica de urânio de amostras de siliceto de urânio enriquecido.

Quantificação de fases cristalinas e desvio em relação à %U e densidade								
<i>Amostra</i>	<i>U⁰</i>	<i>U₃Si₂</i>	<i>USi_{1,047}</i>	<i>UO₂</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GOF</i>	<i>Desvio densidade</i>	<i>Desvio %U</i>
<i>40Si – Prod-B</i>	-	94,8	4,3	0,9	11,9	2,9	0,87	0,44
<i>40Si – Prod-C</i>	-	97,2	1,9	0,9	11,9	2,9	0,65	0,32
<i>40Si – Prod-D</i>	-	97,7	1,8	0,4	11,1	2,7	1,55	0,32

Fonte: autor da tese.

6 CONCLUSÕES

O uso do forno de indução se mostrou adequado para fusão de ligas de urânio com 33 a 67 mol% de silício. As ligas produzidas apresentaram regiões heterogêneas em termos de concentrações de fases devido a zonas com diferentes taxas de resfriamento do lingote. A partir das 6 estequiometrias de siliceto de urânio fundidas, 8 fases cristalinas foram identificadas, por meio da DRX. O corte e polimento dos lingotes permitiu a quantificação das fases cristalinas presentes por análise de imagens de MEV. Apesar de apresentar algum desvio por conta das heterogeneidades presentes nas diferentes regiões do material fundido, os resultados médios obtidos por MEV foram coerentes com as demais técnicas utilizadas.

Para reduzir efeitos de microabsorção, aumentar a amostragem e melhorar a acurácia das análises realizadas por DRX, a preparação do pó se mostrou importante, considerando a elevada absorção de raios X dos materiais analisados. Foram avaliados quatro métodos de cominuição (almofariz, moinho de facas, hidretação e moinho vibratório).

A moagem com almofariz por uma hora reduziu o tamanho médio das partículas, mas não significativamente, e o uso do moinho de facas por até 15 minutos não apresentou redução significativa no tamanho das partículas.

O processo de hidretação a 700 °C e 4 bar de H₂ provoca a expansão da rede cristalina da fase U₃Si₂ (cerca de 9% em volume), e consequente formação de trincas no material, facilitando a posterior cominuição. Esse efeito não foi observado na fase USi_{1,047}. No caso de uma mistura com essas fases, essa diferença de comportamento pode promover uma cominuição preferencial, resultando em um pó com fases de diferentes granulometrias, o que é deletério para a quantificação de fases por DRX. Além disso, a hidretação promove a transformação da fase USi (ortorrômbica) em USi_{1,047} (tetragonal). Cuidados devem ser tomados após o processo de hidretação e desidretação (ex: passivação do material), já que o pó resultante se mostra pirofórico e com tendência a oxidação em contato com o ar. De qualquer modo, mesmo com cominuição em almofariz por 3 minutos após a hidretação, a granulometria do pó ainda não se mostrou adequada para a DRX.

O processo com moinho vibratório por 20 minutos em meio isopropanólico, com posterior secagem à 80 °C possibilitou a obtenção dos pós com melhores características. Além do tamanho reduzido (com diâmetro médio de cerca de 5 μm), os resultados indicam que o isopropanol utilizado na moagem adsorve fortemente nas partículas (necessitando de temperaturas elevadas para dessorção), facilitando seu manuseio, protegendo o material da oxidação e não possui efeito deletério para a DRX.

Foram estudados os efeitos de correção de orientação preferencial (esféricos harmônicos) e microabsorção (Brindley) nos refinamentos dos dados de DRX, comparando os resultados aos obtidos com os de análise de imagem de MEV, fração de urânio (estequiometria inicial, análise química e FRX) e densidade medida por picnometria a hélio. Os melhores resultados foram obtidos utilizando a correção de microabsorção.

A partir da avaliação dos dados produzidos e ajustes de parâmetros de refinamento, foi desenvolvido um programa automatizado de refinamento de dados de DRX que será empregado no controle de qualidade do combustível nuclear produzido no CCN. A partir desse programa, é possível a obtenção de resultados acurados de quantificação de fases cristalinas do pó de siliceto de urânio de maneira rápida e sem conhecimento aprofundado do método de Rietveld.

7 IDÉIAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios de microdureza para determinação de propriedades mecânicas das composições de siliceto de urânio obtidas.
- Comparação das quantificações de fases realizadas com quantificações por condutividade elétrica das amostras.
- Realização de análises de infravermelho ou de teores de carbono nos pós antes e após a cominuição no moinho vibratório, a fim de identificar o líquido adsorvido ao pó.
- Difração de nêutrons em amostras de siliceto hidretadas, para determinação da localização dos átomos de hidrogênio na estrutura.
- Utilização do pó de siliceto para fabricação de pastilhas para uso em reatores de potência.
- Fabricação de padrões de fluorescência de raios X com as amostras sintetizadas.
- Quantificação de silício e urânio em todas as amostras por outras técnicas.
- Estender o uso do software automatizado para refinamento de dados de outros materiais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MACHADO, L. **Brasil a caminho da autossuficiência na produção de radioisótopos e radiofármacos**. CNEN, jun. 2012. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/noticias/lst-noticias-informe.asp?ano=2012&num=6>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

2. CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Programa Política Nuclear PPA 2016 –2019 e LOA 2016**. jan. 2016. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/images/cnen/documentos/planejamento/ProgramaPoliticaNuclear-PPA-2016-2019.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

3. VIANA, A. R. **Boletim de Economia e Política Internacional nº 3**. IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, jul. 2010. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/100709_boletim_internacional_03.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2014.

4. **The Supply of Medical Radioisotopes - The Path to Reliability**. Nuclear Energy Agency, 23 jun. 2011. Disponível em: <<http://www.oecd-neo.org/med-radio/reports/med-radio-reliability.pdf>>.

5. **A Supply and Demand Update of the Molybdenum-99 Market**. Nuclear Energy Agency, ago. 2012. Disponível em: <<http://www.oecd-neo.org/med-radio/docs/2012-supply-demand.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

6. **Opportunities and Approaches for Supplying Molybdenum-99 and Associated Medical Isotopes to Global Markets: Proceedings of a Symposium**. Washington, DC: The National Academies Press, 2018.

7. **Le réacteur de recherche Osiris**. 8 fev. 2016. Disponível em: <<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/richmedias/visites-virtuelles/reacteur-de-recherche-osiris.aspx>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

8. OBADIA, I. J. **Empreendimento Reator Multipropósito Brasileiro**. . In: 10. ENCONTRO DE NEGÓCIOS DE ENERGIA NUCLEAR FIESP / SP. 23 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/acnen/pnb/Palestra6-ReatorMultiprop%C3%B3sito.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2014.

9. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **RMB e a Produção de Radiofármacos**. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/radiofarmacos>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

10. ALLEN, T.; BUSBY, J.; MEYER, M.; PETTI, D. Materials challenges for nuclear systems. ***Materials Today***, v. 13, n. 12, p. 14–23, Dezembro 2010.

11. OLANDER, D. R. ***Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements***. Oak Ridge, Tenn. : Springfield, Va: Technical Information Center, Office of Public Affairs, Energy Research and Development Administration ; available [from] National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, 1976.

12. DURAZZO, M. ***História do Combustível Nuclear no IPEN***. Disponível em: <<https://www.ipen.br/sitio/index.php?idc=368>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

13. DURAZZO, M.; CARVALHO, E. F. U. DE; SALIBA-SILVA, A. M.; SOUZA, J. A. B. DE; RIELLA, H. G. Current Status of U₃Si₂ Fuel Element Fabrication in Brazil. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), 2007, Prague. ***Proceedings...***

14. SALIBA-SILVA, A. M.; DURAZZO, M.; URANO CARVALHO, E. F.; RIELLA, H. G. Fabrication of U₃Si₂ Powder for Fuels Used in IEA-R1 Nuclear Research Reactor. ***Materials Science Forum***, v. 591–593, p. 194–199, 2008.

15. SILVA, J. E. R. DA. ***Especificação técnica do pó de U₃Si₂ para a Placa combustível do reator IPEN/MB-01***. : IPEN-CEN-PSE-RMB-005-00 / RELT-060-02. São Paulo - SP: IPEN, 17 mar. 2017.

16. SILVA, J. E. R. DA. ***Especificação do pó de U₃Si₂ para a Placa combustível do Reator IEA-R1***. : N° do Projeto: PSI.REN.IEAR1.002 / N° do Documento: ESPT.001.R01. São Paulo - SP: IPEN, 15 dez. 1998.

17. ***Resolutions Adopted on the Reports of the First Committee***. United Nations, 1946. Disponível em: <[http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/1\(I\)](http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/1(I))>. Acesso em: 13 out. 2018.

18. MATEOS, G.; SUÁREZ-DÍAZ, E. Atoms for Peace in Latin America. ***Oxford Research Encyclopedia of Latin American History***, 5 abr. 2016. Disponível em: <<http://latinamericanhistory.oxfordre.com/view/10.1093/acrefore/9780199366439.01.0001/acrefore-9780199366439-e-317>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

19. ***Eisenhower Presidential Library***. Disponível em: <https://www.eisenhower.archives.gov/research/online_documents/atoms_for_peace.html>. Acesso em: 20 nov. 2018.

20. ***Há 50 anos, Brasil inaugurava primeiro reator nuclear da América Latina - 25/01/2008 - Ciência.*** Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u366928.shtml>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

21. ***Origins and Evolution of the Brazilian Nuclear Program (1947-2011).*** Disponível em: <<https://ri.fgv.br/node/991>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

22. ***Disarmament Treaties Database: Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons (NPT).*** United Nations, 5 mar. 1970. Disponível em: <<http://disarmament.un.org/treaties/t/npt>>. Acesso em: 13 out. 2018.

23. ***Nuclear Research Reactors.*** World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/non-power-nuclear-applications/radioisotopes-research/research-reactors.aspx>>. Acesso em: 13 out. 2018.

24. TRAVELLI, A. Status and Progress of the RERTR Program. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, 1993, Oarai, Ibaraki, Japan. ***Proceedings...***

25. FINLAY, M. R.; HOFMAN, G. L.; SNELGROVE, J. L. Irradiation behaviour of uranium silicide compounds. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 325, n. 2–3, p. 118–128, 15 fev. 2004.

26. ***Currently-Qualified Fuels [RERTR] - Reduced Enrichment Research and Test Reactors.*** Disponível em: <<http://www.rertr.anl.gov/QualFuel.html>>. Acesso em: 12 mar. 2014.

27. COMMISSION, U. S. N. R. ***Safety Evaluation Report Related to the Evaluation of Low-enriched Uranium Silicide-aluminum Dispersion Fuel for Use in Non-power Reactors.*** U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1988.

28. KEISER, D. D.; HAYES, S. L.; MEYER, M. K.; CLARK, C. R. High-density, low-enriched uranium fuel for nuclear research reactors. ***JOM***, v. 55, n. 9, p. 55–58, 1 set. 2003.

29. SNELGROVE, J. .; HOFMAN, G. .; MEYER, M. .; TRYBUS, C. .; WIENCEK, T. . Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels. ***Nuclear Engineering and Design***, v. 178, n. 1, p. 119–126, 2 dez. 1997.

30. WHITE, J. T.; TRAVIS, A. W.; DUNWOODY, J. T.; NELSON, A. T. Fabrication and thermophysical property characterization of UN/U₃Si₂ composite fuel forms. **Journal of Nuclear Materials**, v. 495, p. 463–474, 1 nov. 2017.
31. **International Centre for Diffraction Data**. Disponível em: <<http://www.icdd.com/>>. Acesso em: 18 jun. 2018.
32. REST, J.; HOFMAN, G. L.; BIRTCHER, R. C. The effect of crystal structure stability on the mobility of gas bubbles in intermetallic uranium compounds. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EFFECTS OF RADIATION ON MATERIALS, Jun 27-29, 1988, Andover, MA:USA. **Proceedings...**
33. HOFMAN, G. L. Crystal structure stability and fission gas swelling in intermetallic uranium compounds. **Journal of Nuclear Materials**, v. 140, n. 3, p. 256–263, 1986.
34. HOFMAN, G. L.; DOMAGALA, R. F.; COPELAND, G. L. Irradiation behavior of low-enriched U₆Fe-Ai dispersion fuel elements. **Journal of Nuclear Materials**, v. 150, n. 2, p. 238–243, 1 out. 1987.
35. BLOCH, M. J. Effet de l'irradiation par les neutrons sur les alliages uranium-fer a faible teneur en fer. **Journal of Nuclear Materials**, v. 6, n. 2, p. 203–212, 1 jul. 1962.
36. M. PARKIN, D.; O. ELLIOTT, R. The dose dependence of the crystalline-to-amorphous transformation in U₆Fe. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 16, n. 2, p. 193–197, 1 jun. 1986.
37. NAZARÉ, S. Low enrichment dispersion fuels for research and test reactors. **Journal of Nuclear Materials**, v. 124, p. 14–24, mai. 1984.
38. JOHNSON, K. D.; WALLENIIUS, J.; JOLKKONEN, M.; CLAISSE, A. Spark plasma sintering and porosity studies of uranium nitride. **Journal of Nuclear Materials**, v. 473, p. 13–17, 2016.
39. JOHNSON, K. D.; RAFTERY, A. M.; LOPES, D. A.; WALLENIIUS, J. Fabrication and microstructural analysis of UN-U₃Si₂ composites for accident tolerant fuel applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 477, p. 18–23, 2016.

40. ORTEGA, L. H.; BLAMER, B. J.; EVANS, J. A.; MCDEAVITT, S. M. Development of an accident-tolerant fuel composite from uranium mononitride (UN) and uranium sesquisilicide (U_3Si_2) with increased uranium loading. **Journal of Nuclear Materials**, v. 471, p. 116–121, 1 abr. 2016.
41. WILSON, T. L.; ADORNO, D. L.; KOCEVSKI, V.; MOORE, E. E.; WHITE, J. T.; SOOBY, E. Uranium Silicide and Uranium Silicide-Nitride Fuels: Assessing Phase Behavior for Fabrication and In-Reactor Behavior. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY ANNUAL MEETING, jun. 2018, Philadelphia, Pennsylvania. **Proceedings...** Transactions of the American Nuclear Society.
42. PETRIE, C. M.; BURNS, J. R.; MORRIS, R. N.; SMITH, K. R.; LE COQ, A. G.; TERRANI, K. A. **Irradiation of Miniature Fuel Specimens in the High Flux Isotope Reactor**. Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2018.
43. VAN DEN BERGHE, S.; LEMOINE, P. REVIEW OF 15 YEARS OF HIGH-DENSITY LOW-ENRICHED UMo DISPERSION FUEL DEVELOPMENT FOR RESEARCH REACTORS IN EUROPE. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 46, n. 2, p. 125–146, 1 abr. 2014.
44. PARK, J. M.; TAHK, Y. W.; JEONG, Y. J.; LEE, K. H.; KIM, H.; JUNG, Y. H.; YOO, B.-O.; JIN, Y. G.; SEO, C. G.; YANG, S. W.; KIM, H. J.; YIM, J. S.; KIM, Y. S.; YE, B.; HOFMAN, G. L. Analysis on the post-irradiation examination of the HANARO miniplate-1 irradiation test for kijang research reactor. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 49, n. 5, p. 1044–1062, 1 ago. 2017.
45. SHON, J. S.; KIM, G. Y.; IM, J. Evaluation of efficient cementation of fission ^{99}Mo production process waste and feasibility disposal of cement waste form. **Annals of Nuclear Energy**, v. 124, p. 342–348, 1 fev. 2019.
46. HU, S.; BURKES, D.; LAVENDER, C. A.; JOSHI, V. Effect of grain morphology on gas bubble swelling in UMo fuels – A 3D microstructure dependent Booth model. **Journal of Nuclear Materials**, v. 480, p. 323–331, 1 nov. 2016.
47. MISTARIHI, Q. M.; HWANG, J. T.; RYU, H. J. The modeling and simulation of the thermal conductivity of irradiated U-Mo dispersion fuel: Estimation of the thermal conductivity of the interaction layer. **Journal of Nuclear Materials**, v. 510, p. 199–209, 1 nov. 2018.
48. FROST, B. R. T. **Nuclear fuel elements: design, fabrication, and performance**. Pergamon Press, 1982.

49. SIMNAD, M. T. Nuclear reactor materials and fuels. In: MEYERS, R.A. (Ed.). **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. 3rd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2001, p. 775-815.
50. BIRTCHER, R.; RICHARDSON, J.; MUELLER, M. Amorphization of U₃Si₂ by ion or neutron irradiation. **Journal of nuclear materials**, v. 230, n. 2, p. 158–163, 1996.
51. GOSLING, F. G. **The Manhattan Project: making the atomic bomb**. Diane Publishing, 1999.
52. B. D. CULLITY; R. B. BOSTIAN; G. BITSIANES; A. R. KAUFMANN. **X-Si alloys**. Manhattan Project Progress Report CT-2619, dez. 1944.
53. ZACHARIASEN, W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. VIII. Crystal Structure Studies of Uranium Silicides and of CeSi₂, NpSi₂, and PuSi₂. **Acta Crystallographica**, v. 2, n. 2, p. 94–99, 1949.
54. KAUFMANN, A.; CULLITY, B.; BITSIANES, G. Uranium-silicon alloys. **JOM**, v. 9, n. 1, p. 23–27, 1957.
55. BROWN, A.; NORREYS, J. J. Uranium Disilicide. **Nature**, v. 191, n. 4783, p. 61–62, 1 jul. 1961.
56. EDING, H. J.; CARR, E. M. **High purity uranium compounds. Final report**. Stanford Research Inst., Menlo Park, Calif., 1961.
57. VAUGOYEAU, H.; LOMBARD, L.; MORLEVAT, J. P. Contribution a l'étude du diagramme d'équilibre uranium silicium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 39, n. 3, p. 323–329, 1 jun. 1971.
58. MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; KACPRZAK, L. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2nd. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990, v. 3.
59. BERCHE, A.; RADO, C.; RAPAUD, O.; GUÉNEAU, C.; ROGEZ, J. Thermodynamic study of the U–Si system. **Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials Proceedings of the Twelfth Symposium on Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials**, v. 389, n. 1, p. 101–107, 15 mai. 2009.

60. OKAMOTO, H. Si-U (Silicon-Uranium). ***Journal of Phase Equilibria and Diffusion***, v. 34, n. 2, p. 167–168, 2013.

61. LOPES, D. A.; KOCEVSKI, V.; WILSON, T. L.; MOORE, E. E.; BESMANN, T. M. Stability of U₅Si₄ phase in U-Si system: Crystal structure prediction and phonon properties using first-principles calculations. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 510, p. 331–336, 1 nov. 2018.

62. MIDDLEBURGH, S. C.; GRIMES, R. W.; LAHODA, E. J.; STANEK, C. R.; ANDERSSON, D. A. Non-stoichiometry in U₃Si₂. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 482, p. 300–305, 15 dez. 2016.

63. ECKERDT, C. L.; SANABRIA, R. M.; PEITSCH, P. E. R.; MIRANDOU, M. I.; ARICÓ, S. F.; ECKERDT, C. L.; SANABRIA, R. M.; PEITSCH, P. E. R.; MIRANDOU, M. I.; ARICÓ, S. F. Estabilidad de las fases U₃Si₅, U₅Si_{2-x} y U₅Si₂ al incorporar Al en solución. Experiencias de calorimetría diferencial de barrido. ***Matéria (Rio de Janeiro)***, v. 23, n. 2, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1517-70762018000200512&lng=en&nrm=iso&tlng=es>. Acesso em: 31 out. 2018.

64. MIRANDOU, M. I.; SANABRIA, R. M.; BALART, S. N.; FABIÁNARICÓ, S.; FABRO, J. O.; MIRANDOU, M. I.; SANABRIA, R. M.; BALART, S. N.; FABIÁNARICÓ, S.; FABRO, J. O. Fases identificables en la zona de interacción de placas combustibles dispersas U₃Si₂/Al. ***Matéria (Rio de Janeiro)***, v. 23, n. 2, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1517-70762018000200513&lng=en&nrm=iso&tlng=es>. Acesso em: 31 out. 2018.

65. NOORDHOEK, M. J.; BESMANN, T. M.; ANDERSSON, D.; MIDDLEBURGH, S. C.; CHERNATYNSKIY, A. Phase equilibria in the U-Si system from first-principles calculations. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 479, p. 216–223, out. 2016.

66. BASKES, M. I.; ANDERSSON, A. D. ***Assessment of semi-empirical potentials for the U-Si system***. Los Alamos National Laboratory (LANL), 2016.

67. REMSCHNIG, K.; LE BIHAN, T.; NOËL, H.; ROGL, P. Structural chemistry and magnetic behavior of binary uranium silicides. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 97, n. 2, p. 391–399, abr. 1992.

68. DOMAGALA, R. F. **Phases in U-Si alloys**. . Argonne National Lab., IL (USA), 1986. Disponível em: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:18064297>. Acesso em: 22 jul. 2014.

69. WANG, T.; QIU, N.; WEN, X.; TIAN, Y.; HE, J.; LUO, K.; ZHA, X.; ZHOU, Y.; HUANG, Q.; LANG, J.; DU, S. First-principles investigations on the electronic structures of U₃Si₂. **Journal of Nuclear Materials**, v. 469, p. 194–199, 1 fev. 2016.

70. SAVORNIN, B.; FANJAS, Y. R. C.E.R.C.A. contribution to the RERTR program. Status of development - November 1982. 1983. **Proceedings...** No. ANL/RERTR/TM--4, Disponível em: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:36043322>. Acesso em: 13 out. 2018.

71. DOMAGALA, R.; WIENCEK, T.; THRESH, H. U-Si and USi-Al dispersion fuel alloy development for research and test reactors. **Nuclear Technology**, v. 62, p. 353, 1983.

72. SNELGROVE, J. Qualification status of LEU fuels. 1987. ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Reduced enrichment for research and test reactors: international meeting-on... held in Buenos Aires, Argentina. **Proceedings...**

73. **Oak Ridge National Laboratory | ORNL**. Disponível em: <https://www.ornl.gov/>>. Acesso em: 17 out. 2018.

74. STAHL, D. **Fuels for Research and Test Reactors, Status Review: July 1982 - ANL-83-5**. Argonne National Lab., IL (USA), 1 dez. 1982. Disponível em: http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=5942981>. Acesso em: 5 ago. 2013.

75. BIRTCHER, R.; WANG, L.; ALLEN, C.; EWING, R. Disorder and Amorphization of U₃Si and U₃Si₂. 1990. **Proceedings...** Proc. XIIth Inter. Congress Electron Microscopy.

76. FINLAY, M. R.; HOFMAN, G. L.; REST, J.; SNELGROVE, J. L. Behaviour of irradiated uranium silicide fuel revisited. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, nov. 2002, Bariloche, Argentina. **Proceedings...**

77. MIAO, Y.; HARP, J.; MO, K.; BHATTACHARYA, S.; BALDO, P.; YACOUT, A. M. Short Communication on “In-situ TEM ion irradiation investigations on U₃Si₂ at LWR temperatures”. **Journal of Nuclear Materials**, v. 484, p. 168–173, fev. 2017.

78. MIAO, Y.; HARP, J.; MO, K.; ZHU, S.; YACOUT, A. M. Microstructural Modifications in U₃Si₂ Implanted by High-Energy Xe Ions at LWR Temperatures. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY ANNUAL MEETING, jun. 2018, Philadelphia, Pennsylvania. **Proceedings...** Transactions of the American Nuclear Society.

79. MIAO, Y.; HARP, J.; MO, K.; KIM, Y. S.; ZHU, S.; YACOUT, A. M. Microstructure investigations of U₃Si₂ implanted by high-energy Xe ions at 600 °C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 503, p. 314–322, 1 mai. 2018.

80. MIAO, Y.; MO, K.; MEI, Z.; YE, B.; ZHU, S.; YACOUT, A. M.; HARP, J.; GAMBLE, K.; ANDERSSON, D. Fission gas behavior of U₃Si₂ in LWRs: experimental and computational study. In: TOPFUEL REACTOR FUEL PERFORMANCE, 2018, Prague, Czech Republic. **Proceedings...** Proceedings of TopFuel.

81. YAO, T.; GONG, B.; HE, L.; HARP, J.; TONKS, M.; LIAN, J. Radiation-induced grain subdivision and bubble formation in U₃Si₂ at LWR temperature. **Journal of Nuclear Materials**, v. 498, p. 169–175, 1 jan. 2018.

82. YAO, T.; GONG, B.; HE, L.; MIAO, Y.; HARP, J. M.; TONKS, M.; LIAN, J. In-situ TEM study of the ion irradiation behavior of U₃Si₂ and U₃Si₅. **Journal of Nuclear Materials**, Special Section on “18th International Conference on Fusion Reactor Materials”. v. 511, p. 56–63, 1 dez. 2018.

83. DURAND, J. P.; LAVASTRE, Y.; COLOMB, P. Silicide Fuel Development at CERCA. 1995. Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:35044396>. Acesso em: 21 jul. 2014.

84. DURAND, J. P.; OTTONE, J. C.; MAHE, M.; FERRAZ, G. LEU Fuel Development at CERCA. 1998. Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:35040225>. Acesso em: 22 jul. 2014.

85. TRAVELLI, A. **The RERTR Program : a status report. ANL/TD/CP--97495.** Argonne National Lab., 1998. Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:32067903>. Acesso em: 18 out. 2018.

86. HOFMAN, G.; REST, J.; SNELGROVE, J. **Comparison of irradiation behavior of different uranium silicide dispersion fuel element designs**. Argonne National Lab., IL (United States). Funding organisation: USDOE, Washington, DC (United States), 1995.
87. KIM, K.-H.; PARK, J.-M.; YOO, B.-O.; PARK, D.-K.; LEE, C.-S.; KIM, C.-K. In-Reactor Behaviour of centrifugally atomized U₃Si Dispersion Fuel irradiated at high Temperature in HANARO. 2002. **Proceedings...** Proceedings of the Korea Nuclear Society Autumn Meeting, Korea.
88. CHAE, H. T.; KIM, H.; LEE, C. S.; JUN, B. J.; PARK, J. M.; KIM, C. K.; SOHN, D. S. Irradiation tests for U₃Si–Al dispersion fuels with aluminum cladding. **Journal of Nuclear Materials**, v. 373, n. 1, p. 9–15, 15 fev. 2008.
89. CHAE, H.; LEE, C. S.; PARK, J. M.; KIM, H.; KIM, Y. S. Performance of U₃Si–Al dispersion fuel at HANARO full-power condition. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 50, n. 6, p. 899–906, 1 ago. 2018.
90. **korea Atomic Energy Research Institute -> Research Reactor**. Disponível em: <https://www.kaeri.re.kr/english/sub/sub04_04.jsp>. Acesso em: 18 out. 2018.
91. RANASINGHE, J. I.; JOSSOU, E.; MALAKKAL, L.; SZPUNAR, B.; SZPUNAR, J. A. Study on Radial Temperature Distribution of Aluminum Dispersed Nuclear Fuels: U₃O₈-Al, U₃Si₂-Al, and UN-Al. **Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science**, v. 4, n. 3, p. 031020-031020–7, 16 mai. 2018.
92. CARVAJAL-NUNEZ, U.; SALEH, T. A.; WHITE, J. T.; MAIOROV, B.; NELSON, A. T. Determination of elastic properties of polycrystalline U₃Si₂ using resonant ultrasound spectroscopy. **Journal of Nuclear Materials**, 10 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311517310991>>.
93. WOOD, E. S.; WHITE, J. T.; NELSON, A. T. The effect of aluminum additions on the oxidation resistance of U₃Si₂. **Journal of Nuclear Materials**, v. 489, p. 84–90, jun. 2017.
94. NELSON, A. T.; MIGDISOV, A.; WOOD, E. S.; GROTE, C. J. U₃Si₂ behavior in H₂O environments: Part II, pressurized water with controlled redox chemistry. **Journal of Nuclear Materials**, v. 500, p. 81–91, 1 mar. 2018.
95. METZGER, K. E.; KNIGHT, T. W.; ROBERTS, E.; HUANG, X. Determination of mechanical behavior of U₃Si₂ nuclear fuel by microindentation method. **Progress in Nuclear Energy**, v. 99, p. 147–154, ago. 2017.

96. WINTER, T.; DEO, C. Comparison of fission gas swelling models for amorphous U_3Si_2 and crystalline UO_2 . ***Integral Inherently Safe Light Water Reactor Project***, v. 100, n. Part 1, p. 31–41, 1 fev. 2017.

97. MIAO, Y.; GAMBLE, K. A.; ANDERSSON, D.; YE, B.; MEI, Z.-G.; HOFMAN, G.; YACOUT, A. M. Gaseous swelling of U_3Si_2 during steady-state LWR operation: A rate theory investigation. ***Nuclear Engineering and Design***, v. 322, n. Supplement C, p. 336–344, Outubro 2017.

98. ROSALES, J.; VAN ROOYEN, I. J.; MEHER, S.; HOGGAN, R.; PARGA, C.; HARP, J. Effect of High Si Content on U_3Si_2 Fuel Microstructure. ***JOM***, v. 70, n. 2, p. 209–213, 1 fev. 2018.

99. HARP, J. M.; LESSING, P. A.; HOGGAN, R. E. Uranium silicide pellet fabrication by powder metallurgy for accident tolerant fuel evaluation and irradiation. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 466, p. 728–738, nov. 2015.

100. WESTINGHOUSE ELECTRIC CO LLC. Peng Xu, Lu Cai. ***Corrosion and wear resistant coating on zirconium alloy cladding***. United States pat. US20180056628A1. 2 nov. 2017, 1 mar. 2018. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US20180056628A1/en>>. Acesso em: 23 mai. 2018.

101. CHARIT, I. Accident Tolerant Nuclear Fuels and Cladding Materials. ***JOM***, v. 70, n. 2, p. 173–175, 1 fev. 2018.

102. GUO, X.; WHITE, J. T.; NELSON, A. T.; MIGDISOV, A.; ROBACK, R.; XU, H. Enthalpy of formation of U_3Si_2 : A high-temperature drop calorimetry study. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 507, p. 44–49, 15 ago. 2018.

103. MIAO, Y.; HARP, J.; MO, K.; ZHU, S.; YAO, T.; LIAN, J.; YACOUT, A. M. Bubble morphology in U_3Si_2 implanted by high-energy Xe ions at 300 °C. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 495, p. 146–153, 1 nov. 2017.

104. MIAO, Y.; GAMBLE, K. A.; ANDERSSON, D.; MEI, Z.-G.; YACOUT, A. M. Rate theory scenarios study on fission gas behavior of U_3Si_2 under LOCA conditions in LWRs. ***Nuclear Engineering and Design***, v. 326, p. 371–382, 1 jan. 2018.

105. MARQUEZ, M. G.; OUGOUAG, A. M.; PETROVIC, B. Model for radiation damage-induced grain subdivision and its influence in U₃Si₂ fuel swelling. ***Annals of Nuclear Energy***, 28 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306454917302542>>. Acesso em: 15 out. 2018.

106. WHITE, J. T.; NELSON, A. T.; DUNWOODY, J. T.; BYLER, D. D.; SAFARIK, D. J.; MCCLELLAN, K. J. Thermophysical properties of U₃Si₂ to 1773K. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 464, p. 275–280, 1 set. 2015.

107. NELSON, A. T. Development of Novel Nuclear Fuel Materials for Light Water Reactors. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY ANNUAL MEETING, jun. 2018, Philadelphia, Pennsylvania. ***Proceedings...*** Transactions of the American Nuclear Society.

108. GODDARD, D. T.; PAUL, J. I.; LOGSDON, R.; VERNON, E. P.; BUCKLEY, J.; ABRAM, T.; RENNIE, S.; LAWRENCE-BRIGHT, E.; HARDING, L.; SPRINGELL, R. Progress in the development of high density fuels for enhanced accident tolerance. In: TOPFUEL REACTOR FUEL PERFORMANCE, 2018, Prague, Czech Republic. ***Proceedings...***

109. ***ScienceDirect.com / Science, health and medical journals, full text articles and books***. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 18 out. 2018.

110. ANTONIO, D. J.; SHRESTHA, K.; HARP, J. M.; ADKINS, C. A.; ZHANG, Y.; CARMACK, J.; GOFRYK, K. Thermal and transport properties of U₃Si₂. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 508, p. 154–158, 1 set. 2018.

111. ANDERSSON, D.; COOPER, M.; MATTHEWS, T.; PERRIOT, R.; LIU, X.-Y.; STANEK, C. Atomistic Simulations of Point Defect Behavior in Nuclear Fuels. 17 jun. 2018, Philadelphia, Pennsylvania. ***Proceedings...*** Transactions of the American Nuclear Society.

112. HE, L.; HARP, J. M.; HOGGAN, R. E.; WAGNER, A. R. Microstructure studies of interdiffusion behavior of U₃Si₂/Zircaloy-4 at 800 and 1000 °C. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 486, n. Supplement C, p. 274–282, Abril 2017.

113. LIU, R.; ZHOU, W.; CAI, J. Multiphysics modeling of accident tolerant fuel-cladding U₃Si₂-FeCrAl performance in a light water reactor. ***Nuclear Engineering and Design***, v. 330, p. 106–116, 15 abr. 2018.

114. WOOD, E. S.; WHITE, J. T.; GROTE, C. J.; NELSON, A. T. U₃Si₂ behavior in H₂O: Part I, flowing steam and the effect of hydrogen. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 501, p. 404–412, 1 abr. 2018.

115. SOOBY WOOD, E.; WHITE, J. T.; NELSON, A. T. Oxidation behavior of U-Si compounds in air from 25 to 1000 C. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 484, p. 245–257, fev. 2017.

116. JOSSOU, E.; EDUOK, U.; DZADE, N. Y.; SZPUNAR, B.; SZPUNAR, J. A. Oxidation Behaviour of U₃Si₂: An Experimental and First Principles Investigation. ***Physical Chemistry Chemical Physics***, v. 20, n. 7, p. 4708–4720, 14 fev. 2018.

117. Edward J. Lahoda, Peng Xu, C. A. I. Lu. ***Coated U₃Si₂ pellets with enhanced water and steam oxidation resistance***. pat. US 2018 / 0268946 A1. 20 set. 2018.

118. ZINKLE, S. J.; TERRANI, K. A.; GEHIN, J. C.; OTT, L. J.; SNEAD, L. L. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 448, n. 1, p. 374–379, 2014.

119. CARMACK, W. J.; BARRETT, K. E.; CHICHESTER, H. J. M. ***Light Water Reactor Accident Tolerant Fuels Irradiation Testing***. . Idaho National Laboratory (INL), Idaho Falls, ID (United States), 2015.

120. OELRICH, R.; XU, P.; LAHODA, E.; DECK, C. Update on Westinghouse EnCore® Accident Tolerant Fuel Program. In: AMERICAN NUCLEAR SOCIETY ANNUAL MEETING, jun. 2018, Philadelphia, Pennsylvania. ***Proceedings...*** Transactions of the American Nuclear Society.

121. LOPES, D. A.; BENAROSCH, A.; MIDDLEBURGH, S.; JOHNSON, K. D. Spark plasma sintering and microstructural analysis of pure and Mo doped U₃Si₂ pellets. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 496, p. 234–241, 1 dez. 2017.

122. HOGGAN, R. E.; TOLMAN, K. R.; CAPPIA, F.; WAGNER, A. R.; HARP, J. M. Grain size and phase purity characterization of U₃Si₂ fuel pellets. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 512, p. 199–213, 15 dez. 2018.

123. OBBARD, E. G.; JOHNSON, K. D.; BURR, P. A.; LOPES, D. A.; GREGG, D. J.; LISS, K.-D.; GRIFFITHS, G.; SCALES, N.; MIDDLEBURGH, S. C. Anisotropy in the thermal expansion of uranium silicide measured by neutron diffraction. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 508, p. 516–520, 1 set. 2018.

124. TURNER, J.; BUCKLEY, J.; PHILLIPS, G.; ABRAM, T. J. The use of gadolinium as a burnable poison within U3Si2 fuel pellets. **Journal of Nuclear Materials**, v. 509, p. 204–211, 1 out. 2018.

125. WAGNER, A. R.; HARP, J. M.; TOLMAN, K. R.; WATKINS, J. K. Machining induced fissures in relation to microstructure of U3Si2 fuel pellets. In: TOPFUEL REACTOR FUEL PERFORMANCE, 2018, Prague, Czech Republic. **Proceedings...**

126. DURAZZO, M.; SALIBA-SILVA, A. M.; FRANJNLDICH, E. F. U. DE C.; SOUZA, J. A. B. DE; RIELLA, H. G. Fabricação de elementos combustíveis a base de U3Si2 no Brasil. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 9, n. 1, p. 18–28, 2007.

127. **Progress Report IPEN 2011-2013**. 2014. Disponível em: <<https://www.ipen.br/sitio/index.php?idc=14845>>.

128. SOUZA, J. A. B. DE. **Procedimento de fabricação de elementos combustível a base de dispersão com alta concentração de urânio**. 2011. Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19122011-154824/>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

129. MARINHA DO BRASIL. CTMSP e IPEN prontificam novo elemento combustível para RMB. **Revista Nomar**, n. 906, p. 4, outubro de 2017.

130. NEGRO, M. L. M.; DURAZZO, M.; MESQUITA, M. A. DE; CARVALHO, E. F. U. DE; MESQUITA, R. N. DE; ANDRADE, D. A. DE. Studies on Capacity Expansion of Fuel Plants for Nuclear Research Reactors. **World Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 08, p. 38, 30 mar. 2018.

131. NETO, J. B. DA S. **Produção do UF4 a partir do UF6 - IT-CCN-0901.01**. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

132. DOS SANTOS, L. R. **Produção de UF4 - PO-CCN-0901**. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

133. MARTINS, I. C. **Produção de siliceto de urânio - IT-CCN-0902.01**. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

134. DOS SANTOS, L. R. ***Produção de Urânio Metálico e de Siliceto de Urânio - PO-CCN-0902***. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

135. SALIBA-SILVA, A. M.; MARTINS, I. C.; OLIVEIRA, E. T.; PEREIRA, J. V.; DURAZZO, M. Estudos térmicos e físicos para viabilizar a redução metalotérmica de urânio metálico a partir de UF₄. ***Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento***, v. 8, n.3, p. 85–90, 2006.

136. WIENCEK, T. C. ***Summary report on fuel development and miniplate fabrication for the RERTR Program, 1978 to 1990***. . Argonne National Lab., 1995. Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:27032064>. Acesso em: 25 out. 2018.

137. MAHMOUD, M. M.; SRIDHARAN, K.; COLORADO, H.; BHALLA, A. S.; SINGH, J. P.; GUPTA, S.; LANGHORN, J.; JITIANU, A.; MANJOORAN, N. J. ***Advances in Ceramics for Environmental, Functional, Structural, and Energy Applications***. John Wiley & Sons, 2018.

138. DOMAGALA, R. F.; WIENCEK, T. C.; THRESH, H. R. ***Some properties of U-Si alloys in the composition range U₃Si to U₃Si₂***. Argonne National Laboratory (ANL), set 1984. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/16/057/16057464.pdf> . Acesso em: 10 jan. 2018.

139. © IAEA. ***Research Reactor Core Conversion Guidebook, Volume 4: Fuels (Appendices I-K)***. : IAEA-TECDOC-643/4. Vienna, Austria: © IAEA, 1992. Disponível em: <<http://www-pub.iaea.org/books/iaeaabooks/899/Research-Reactor-Core-Conversion-Guidebook-Volume-4-Fuels-Appendices-I-K>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

140. BOURNS, W. ***Corrosion testing of uranium silicide fuel specimens***. . Ontario, Canada: Atomic Energy of Canada Limited, set. 1968.

141. DOS SANTOS, L. R. ***Produção de Briquetes de Siliceto de Urânio com Alumínio - PO-CCN-0903***. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

142. VIEIRA, E. ***Produção de briquetes de siliceto de urânio com alumínio - IT-CCN-0903.01***. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.

143. DA SILVA, D. G.; FERRUFINO, F. **Fabricação de Elemento Combustível - IT-CCN-0904.01**. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.
144. DOS SANTOS, L. R. **Fabricação do Elemento combustível - PO-CCN-0904**. 13 mai. 2013. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.
145. DA SILVA, D. G. **Manuseio, embalagem, preservação, armazenamento e transferência de elementos combustíveis padrão e de controle de U3Si2-Al - PO-CCN-1501**. 14 nov. 2012. Disponível em: <<http://qualidade.ipen.br/SQ-CCN/HTML/Lista%20Mestra.htm>>.
146. GOZZO, F. **Quantitative Phase Analysis with Diffraction Methods**. . In: 13TH PPXRD - PHARMACEUTICAL POWDER X-RAY DIFFRACTION SYMPOSIUM. Bad Herrenalb, 18 mai. 2015. Disponível em: <<http://www.icdd.com/ppxrd/13/presentations/PPXRD-13-Gozzo.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2018.
147. GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis, Third Edition**. CRC Press, 2000.
148. CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5th. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
149. **Auger Electron Spectroscopy (AES). Spectra Research Corporation** Disponível em: <<http://www.spectraresearch.com/auger-electron-spectroscopy/>>. Acesso em: 24 jan. 2019.
150. HOGGAN, R. E. [IDAHO N. L. (INL). **Grain Size and Phase Purity Characterization of U3Si2 Pellet Fuel**. Idaho National Lab. (INL), Idaho Falls, ID (United States) - INL/EXT-18 45222, 1 mai. 2018. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/1437246>>. Acesso em: 23 mai. 2018.
151. PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. São Paulo: Hemus, 1997.
152. HULL, A. A new method of chemical analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 41, n. 8, p. 1168–1175, 1919.
153. ZEVIN, L. S.; KIMMEL, G. **Quantitative X-Ray Diffractometry**. New York: Springer-Verlag, 1995.

154. NAVIAS, L. Quantitative Determination of the Development of Mullite in Fired Clays by an X-Ray Method. ***Journal of the American Ceramic Society***, v. 8, n. 5, p. 296–302, 1 mai. 1925.

155. CLARK, G. L.; REYNOLDS, D. H. Quantitative Analysis of Mine Dusts: An X-Ray Diffraction Method. ***Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition***, v. 8, n. 1, p. 36–40, jan. 1936.

156. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. ***X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials***. 2d ed ed. New York: Wiley, 1974.

157. COPELAND, L. E.; BRAGG, R. H. Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. ***Analytical Chemistry***, v. 30, n. 2, p. 196–201, fev. 1958.

158. POPOVIĆ, S.; GRŽETA-PLENKOVIĆ, B. The Doping Method in Quantitative X-Ray Diffraction Phase Analysis. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 12, n. 2, p. 205–208, 1 abr. 1979.

159. CLARK, N. H.; PRESTON, R. J. Dilution Method in Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. ***X-Ray Spectrometry***, v. 3, n. 1, p. 21–25, 1 jan. 1974.

160. CHUNG, F. H. Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 7, n. 6, p. 519–525, 1 dez. 1974.

161. HUBBARD, C. R.; SNYDER, R. L. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD. ***Powder Diffraction***, v. 3, n. 02, p. 74–77, jun. 1988.

162. HILL, R. J. Expanded Use of the Rietveld Method in Studies of Phase Abundance in Multiphase Mixtures*. ***Powder Diffraction***, v. 6, n. 2, p. 74–77, jun. 1991.

163. BISH, D. L.; POST, J. E. (ed.). ***Modern powder diffraction***. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1989.

164. LANGFORD, J. I.; LOUËR, D. Powder Diffraction. ***Reports on Progress in Physics***, v. 59, n. 2, p. 131, 1996.

165. WERNER, P.-E.; SALOMÉ, S.; MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Quantitative analysis of multicomponent powders by full-profile refinement of Guinier–Hägg X-ray film data. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 12, n. 1, p. 107–109, 1 fev. 1979.
166. O'CONNOR, B. H.; RAVEN, M. D. Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures. ***Powder Diffraction***, v. 3, n. 01, p. 2–6, mar. 1988.
167. SMITH, D. K.; JOHNSON, G. G.; SCHEIBLE, A.; WIMS, A. M.; JOHNSON, J. L.; ULLMANN, G. Quantitative X-Ray Powder Diffraction Method Using the Full Diffraction Pattern. ***Powder Diffraction***, v. 2, n. 02, p. 73–77, jun. 1987.
168. TORAYA, H.; TSUSAKA, S. Quantitative Phase Analysis using the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method. I. Solution from Knowledge of Chemical Compositions. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 28, n. 4, p. 392–399, ago. 1995.
169. SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C. Quantification of Phases with Partial or No Known Crystal Structures. ***Powder Diffraction***, v. 21, n. 4, p. 278–284, dez. 2006.
170. TORAYA, H. A New Method for Quantitative Phase Analysis Using X-Ray Powder Diffraction: Direct Derivation of Weight Fractions from Observed Integrated Intensities and Chemical Compositions of Individual Phases. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 49, n. 5, p. 1508–1516, 1 out. 2016.
171. LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. ***Materials Research Bulletin***, v. 23, n. 3, p. 447–452, 1 mar. 1988.
172. PAWLEY, G. S. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 14, n. 6, p. 357–361, 1 dez. 1981.
173. PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. ***Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials***. 2. ed. Springer US, 2009.
174. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

175. YOUNG, R. A.; MACKIE, P. T.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 10, n. 4, p. 262–269, 1977.
176. YOUNG, R. A. ***The Rietveld Method***. Oxford University Press, 1995.
177. MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 10, n. 1, p. 7–11, 1 fev. 1977.
178. LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). ***General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico***, 1994. Disponível em: <<http://netlib.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pssp/pdf/GSASManual.pdf>>.
179. MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1 fev. 1999.
180. CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N.; WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE). ***Principles and applications of powder diffraction***. Chichester, UK; Ames, Iowa: John Wiley and Sons, Ltd., 2008.
181. SMITH, D. K. Particle Statistics and Whole-Pattern Methods in Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis). ***Powder Diffraction***, v. 16, n. 4, p. 186–191, dez. 2001.
182. WHITFIELD, P.; MITCHELL, L. Phase Identification and Quantitative Methods. In: ***Principles and Applications of Powder Diffraction***. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, p. 226–260.
183. GARCIA, R. H. L.; SALIBA-SILVA, A. M.; CARVALHO, E. F. U.; LIMA, N. B.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G. Characterization of uranium silicide powder using XRD. 2013. ***Proceedings...*** 2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN.
184. SHER, F. ***Crystal Structure Refinement***. 2010. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/192924297/Crystal-Structure-Refinement-TUTORIAL>>. Acesso em: 24 set. 2014.

185. TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70, 2006.

186. WILL, G. **Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Springer Science & Business Media, 2006.

187. HILL, R.; HOWARD, C. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467–474, 1987.

188. BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 2, p. 86–91, 1 abr. 1988.

189. MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V. Y.; CRANSWICK, L. M. D.; LWIN, T. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 1a to 1h. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 4, p. 409–426, 1 ago. 2001.

190. MADSEN, I.; SCARDI, P. Quantitative Phase Analysis. In: DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L.; BAIL, A. L.; BRUCE, P. G.; CRANSWICK, L. M. D.; COCKCROFT, J. K.; NORBY, P.; ZUEV, A. D.; FITCH, A.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; GIACOVAZZO, C.; DREELE, R. B. V.; POPA, N. C.; ALLMANN, R.; SOLOVYOV, L. A.; HINRICHSSEN, B.; SCHWARZ, U.; ALTOMARE, A.; MOLITERNI, A.; CALIANDRO, R.; RIZZI, R.; SCARLETT, N. V. Y.; JANSEN, M. (Ed.). **Powder Diffraction: Theory and Practice**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.

191. SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C. **Quantitative Phase Analysis (QPA)**. . In: ACCURACY IN POWDER DIFFRACTION IV. Gaithersburg, MD, 22 abr. 2013. Disponível em: <<https://www.nist.gov/document-4955>>. Acesso em: 7 dez. 2018.

192. SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C.; CRANSWICK, L. M. D.; LWIN, T.; GROLEAU, E.; STEPHENSON, G.; AYLMOORE, M.; AGRON-OLSHINA, N. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 2, 3, 4, Synthetic Bauxite, Natural Granodiorite and Pharmaceuticals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 35, n. 4, p. 383–400, 1 ago. 2002.

193. SCOTT, H. G. The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 16, n. 2, p. 159–163, abr. 1983.

194. SNELLINGS, R.; MACHIELS, L.; MERTENS, G.; ELSEEN, J. Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks. **Geologica Belgica**, v. 13, n. 3, p. 183–196, 2010.
195. HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, v. 35, n. 1, p. 291–302, 2000.
196. PEPLINSKI, B.; KLEEBERG, R.; BERGMANN, J.; WENZEL, J. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method - Estimates of Possible Problems Based on Two Interlaboratory Comparisons. **Materials Science Forum**, v. 443–444, p. 45–50, jan. 2004.
197. JÄRVINEN, M. Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect. **Journal of Applied Crystallography**, v. 26, n. 4, p. 525–531, 1 ago. 1993.
198. MARCH, A. Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 81, n. 1, jan. 1932. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/zkri.1932.81.issue-1/zkri.1932.81.1.285/zkri.1932.81.1.285.xml>. Acesso em: 6 dez. 2018.
199. DOLLASE, W. A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, n. 4, p. 267–272, 1 ago. 1986.
200. KNISS, C. T. **Quantificação de fases cristalinas de combustíveis nucleares pelo método de Rietveld**. 2011. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo - SP, Brazil, 2011.
201. KNISS, C. T.; CARVALHO, E. F. U.; DURAZZO, M.; RIELLA, H. G. Quantitative determination of crystalline phases in the silicide fuel by the Rietveld method. In: 14TH INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT (RRFM 2010), 21 mar. 2010, Marrakech, Marrocos. **Proceedings...** ENS RRFM 2010 Transactions, European Nuclear Society, Disponível em: <https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2010/transactions/RRFM2010-transactions.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2018.

202. GARCIA, R. H.; SALIBA SILVA, A. M.; LIMA, N. B. DE. Choosing the best preferred orientation model for Rietveld refinement of XRD data of uranium silicide. In: XXXVII RTFNB, 8 set. 2014, Maresias, SP. **Proceedings...** XXXVII Brazilian Meeting on Nuclear Physics.
203. KORNEEV, A. E.; BELOKONEVA, E. L.; KOLONTSOVA, E. V.; SIMONOV, M. A. Crystal structure of neutron-irradiated α -quartz. **Kristallografiya**, v. 23, n. 2, p. 412–413, 1978.
204. EBEL, H.; SVAGERA, R.; EBEL, M. F.; SHALTOUT, A.; HUBBELL, J. H. Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs. **X-Ray Spectrometry**, v. 32, n. 6, p. 442–451, 1 nov. 2003.
205. ELAM, W. T.; RAVEL, B. D.; SIEBER, J. R. A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 121–128, 1 fev. 2002.
206. DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L.; BAIL, A. L.; MADSEN, I.; BRUCE, P. G.; CRANSWICK, L. M. D.; COCKCROFT, J. K.; NORBY, P.; ZUEV, A. D.; FITCH, A.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; GIACOVAZZO, C.; DREELE, R. B. V.; SCARDI, P.; POPA, N. C.; ALLMANN, R.; SOLOVYOV, L. A.; HINRICHSSEN, B.; SCHWARZ, U.; ALTOMARE, A.; MOLITERNI, A.; CALIANDRO, R.; RIZZI, R.; SCARLETT, N. V. Y.; JANSEN, M. **Powder Diffraction: Theory and Practice**. 1 edition ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
207. BRINDLEY, G. The effect of grain or particle Size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 36, n. 256, p. 347–369, 1945.
208. DE WOLFF, P. M. A theory of X-ray absorption in mixed powders. **Physica**, v. 13, n. 1, p. 62–78, 1 mar. 1947.
209. WILCHINSKY, Z. W. Effect of crystal, grain, and particle size on X-ray power diffracted from powders. **Acta Crystallographica**, v. 4, p. 1–9, 1 jan. 1951.
210. TAYLOR, J. C.; MATULIS, C. E. Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD Analysis of Powders by Full Multiphase Profile Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 24, n. 1, p. 14–17, 1 fev. 1991.
211. TAYLOR, J. C. Computer Programs for Standardless Quantitative Analysis of Minerals Using the Full Powder Diffraction Profile. **Powder Diffraction**, v. 6, n. 01, p. 2–9, mar. 1991.

212. BISH, D. L.; REYNOLDS JR., R. C. (ed.). Sample Preparation for X-ray Diffraction. In: **Modern powder diffraction**. Reviews in mineralogy. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1989.
213. KISCH, H. J. Illite Crystallinity: Recommendations on Sample Preparation, X-Ray Diffraction Settings, and Interlaboratory Samples. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 9, n. 6, p. 665–670, nov. 1991.
214. WHITFIELD, P. **Sample Preparation, Data Collection and Phase-ID using Powder XRD**. In: 9TH CANADIAN POWDER DIFFRACTION WORKSHOP. Saskatoon, Canada, 23 mai. 2012.
215. RETSCH. **XRD-Mill McCrone**. McCrone Microscopes & Accessories, 2016. Disponível em:
<https://www.mccrone.com/filebin/PDFs/mma/20160510_McCroneMill_Sellsheet.pdf>. Acesso em: 12 set. 2018.
216. LOUBSER, M.; VERRYIN, S. Combining XRF and XRD Analyses and Sample Preparation to Solve Mineralogical Problems. **South African Journal of Geology**, v. 111, n. 2–3, p. 229–238, 1 set. 2008.
217. LOCOCK, A. J.; CHESTERMAN, D.; CAIRD, D.; DUKE, M. J. M. Miniaturization of Mechanical Milling for Powder X-Ray Diffraction. **Powder Diffraction**, v. 27, n. 3, p. 189–193, set. 2012.
218. MAŠKOVÁ, S.; MILIYANCHUK, K.; HAVELA, L. Hydrogen absorption in U₃Si₂ and its impact on electronic properties. **Journal of Nuclear Materials**, v. 487, p. 418–423, 15 abr. 2017.
219. MIDDLEBURGH, S. C.; CLAISSE, A.; ANDERSSON, D. A.; GRIMES, R. W.; OLSSON, P.; MAŠKOVÁ, S. Solution of hydrogen in accident tolerant fuel candidate material: U₃Si₂. **Journal of Nuclear Materials**, v. 501, p. 234–237, 1 abr. 2018.
220. LIBOWITZ, G. G. Metallic hydrides; fundamental properties and applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Special Symposium in Honor of Professor Arthur S. Nowick. v. 55, n. 12, p. 1461–1470, 1 dez. 1994.
221. BLOCH, J.; MINTZ, M. H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253–254, p. 529–541, 20 mai. 1997.

222. **M 20 Universal batch mill by IKA**. Disponível em: <<https://www.laboratory-equipment.com/mills/m-20-universal-batch-mill-ika.php>>. Acesso em: 16 dez. 2018.
223. **XRD–Mill McCrone | The McCrone Group**. Disponível em: <<https://www.mccrone.com/mccrone-micronizing-mill>>. Acesso em: 16 dez. 2018.
224. CQMA, L. **Determinação do teor de silício em pó de U_3Si_2 - PO-LAQA-0903.004-00**. 29 out. 2009. Disponível em: <http://qualidade.ipen.br/sq-cqma/Atualizacao-CQMA/1.6-Listas_Mestras/lm_po_laqa.htm>.
225. CQMA, L. **Determinação do teor de urânio pelo método de Davies & Gray - PO-LAQA-0903.005-00**. 29 out. 2009. Disponível em: <http://qualidade.ipen.br/sq-cqma/Atualizacao-CQMA/1.6-Listas_Mestras/lm_po_laqa.htm>.
226. DAVIES, W.; GRAY, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron(II) sulphate as reductant. **Talanta**, v. 11, n. 8, p. 1203–1211, 1 ago. 1964.
227. MOURA, S. C.; REDÍGOLO, M. M.; AMARAL, P. O.; LEÃO, C.; DE OLIVEIRA, G. A.; BUSTILLOS, O. V. Analysis of hydrogen, carbon, sulfur and volatile compounds in (U_3Si_2 -Al) nuclear fuel. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC, out. 2015, São Paulo - SP, Brazil. **Proceedings...** ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN, Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/040/47040075.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2018.
228. HILL, R. J. Data collection strategies: fitting the experiment to the need. In: YOUNG, R. A. (Ed.). **The Rietveld Method**. International union of crystallography, 1993, v. 5, p. 61–93.
229. **Mercury - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)**. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>>. Acesso em: 28 out. 2018.
230. BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M.; MACRAE, C. F.; MCCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. New Software for Searching the Cambridge Structural Database and Visualizing Crystal Structures. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 58, n. 3, p. 389–397, 1 jun. 2002.

231. BRUKER AXS GMBH. **TOPAS 5.0 Technical Reference**. Karlsruhe, Germany: Bruker, 2014.
232. BRUKER-AXS GMBH. **TOPAS 5.0 User Manual**. Karlsruhe, Germany: Bruker, 2014.
233. BALZAR, D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. **International union of crystallography monographs on crystallography**, v. 10, p. 94–126, 1999.
234. SASA, Y.; UDA, M. Structure of stoichiometric USi₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 63–68, 1 mai. 1976.
235. CARVAJAL-NUNEZ, U.; ELBAKHSHWAN, M. S.; MARA, N. A.; WHITE, J. T.; NELSON, A. T. Mechanical Properties of Uranium Silicides by Nanoindentation and Finite Elements Modeling. **JOM**, Dezembro 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2667-1>>.
236. YOO, M. H. Slip modes of alpha uranium. **Journal of Nuclear Materials**, v. 26, n. 3, p. 307–318, 1 jun. 1968.
237. COLLINS, A. L. W.; TAPLIN, D. M. R. An Experimental Fracture Map for Uranium. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 10, p. 2249–2256, 1 out. 1978.
238. LANDER, G.; MUELLER, M. Neutron diffraction study of α -uranium at low temperatures. **Acta Crystallographica Section B**, v. 26, n. 2, p. 129–136, 1970.
239. BIRTCHER, R. C.; MUELLER, M. H.; RICHARDSON, J. W. Neutron Irradiated Uranium Silicides Studied by Neutron Diffraction and Rietveld Analysis. **MRS Online Proceedings Library**, v. 209, p. null-null, 1990.
240. LE BIHAN, T.; NOËL, H.; ROGL, P. Crystal structure of the uranium monosilicide USi. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 240, n. 1, p. 128–133, 1 jul. 1996.
241. BROWN, A.; NORREYS, J. Beta-polymorphs of uranium and thorium disilicides. **Nature**, v. 183, n. 4662, p. 673–673, 1959.

242. MIYADAI, T.; MORI, H.; OGUCHI, T.; TAZUKE, Y.; AMITSUKA, H.; KUWAI, T.; MIYAKO, Y. Magnetic and electrical properties of the U-Si system (part II). ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 104–107, n. Part 1, p. 47–48, 2 fev. 1992.
243. FRITSCHÉ, R.; DAHLKAMP, F. J. ***Contribution to Characteristics of Uranium Oxides***. 2001. Disponível em: <http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:33003358>. Acesso em: 19 out. 2018.
244. HUANG, T.; PARRISH, W.; MASCIOCCHI, N.; WANG, P. The structural properties of sapphire. ***Advances in X-ray Analysis***, v. 33, p. 295–303, 1990.
245. MUELLER, M. H.; HITTERMAN, R. L.; KNOTT, H. W. The atomic position parameter in alpha uranium – room temperature and above. ***Acta Crystallographica***, v. 15, n. 4, p. 421–422, abr. 1962.
246. BARRETT, S. A.; JACOBSON, A. J.; TOFIELD, B. C.; FENDER, B. E. F. The preparation and structure of barium uranium oxide $BaUO_{3+x}$. ***Acta Crystallographica Section B***, v. 38, n. 11, p. 2775–2781, nov. 1982.
247. TÖBBENS, D. M.; STÜßER, N.; KNORR, K.; MAYER, H. M.; LAMPERT, G. ***E9: The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center***. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.378-381.288>>. Acesso em: 6 jan. 2019.
248. KARLSRUHE, F. I. Z. ***ICSD: Home***. Disponível em: <http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html>. Acesso em: 20 out. 2018.
249. BOUY, M.; OTTONE, J. C. ***U₃Si₂ Impurities Analysis. Controle Qualité Z248/1 Rev.9. Spécifications: G134 Rev7. N/Réf. F2L / BSC / 303 / PC. Certificat n. u-653067 Rev:0***. CERCA, 21 jun. 1994.
250. ***Standard Practice for Determining Equivalent Boron Contents of Nuclear Materials***. . ASTM International, 2015. . Acesso em: 20 out. 2016.
251. SILVA, J. E. R. DA. ***Especificação do pó de U₃O₈ para a Placa combustível do Reator IEA-R1***. : N° do Projeto: PSI.REN.IEAR1.002 / N° do Documento: ESPT.016.R00. São Paulo - SP: IPEN, 15 dez. 1998.
252. ***Standard Specification for Nuclear-Grade, Sinterable Uranium Dioxide Powder***. ASTM International, 2016. . Acesso em: 20 out. 2016.

253. LAUCHT, J.; MUELLER, H. A new standard for uranium metal intended for research reactor fuel fabrication. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), 1998, São Paulo. ***Proceedings...***

254. ***Standard Specification for Uranium Metal Enriched to More than 15 % and Less Than 20 % ²³⁵U.*** . ASTM International, 2013. . Acesso em: 20 out. 2016.

9 APÊNDICE

9.1 Dados cristalográficos de fases U-Si

Na tabela 9.1.1 são exibidos os grupos espaciais cristalográficos, parâmetros de rede e códigos do banco de dados cristalográfico de pó *Powder Diffraction File (PDF)* de compostos de urânio-silício que são esperados na síntese de composições contendo entre 33 e 67 mol% de silício em urânio, intervalo no qual as amostras produzidas nesse trabalho estão inseridos. Na tabela 9.1.2 são exibidos os dados adquiridos a partir de fichas cristalográficas *Crystallographic Information File (CIF)*. Essas informações foram utilizadas, nesse trabalho, para identificação e refinamento dos dados de DRX.

Tabela 9.1.1 – Dados cristalográficos, densidade e referências bibliográficas das fases cristalinas identificadas a partir das amostras sintetizadas nesse trabalho.

Dados de fases cristalográficas (PDF*)								
Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial (nº)	Parâmetros de rede (Å)			Densidade (g·cm ³)	Ficha PDF	Ref.
			a	b	c			
U	Ortorrômico	Cmcm (63)	2,854	5,87	4,955	19,04	72-0657	238
U ₃ Si ₂	Tetragonal	P4/mbm (127)	7,34271	7,34271	3,88908	12,21	80-1374	239
USi	Ortorrômico	Pnma (62)	7,66	3,907	5,66	X	65-2606	53
USi _{1,047}	Tetragonal	I4/mmm (139)	10,587	10,587	24,310	11,04	86-0854	240
USi _{1,84}	Tetragonal	I4 ₁ /amd (141)	3,937	3,937	13,654	X	65-0657	67
USi ₂ **	Hexagonal	P6/mmm (191)	4,028	4,028	3,852	X	65-5957	241
USi ₃	Cúbico	Pm3m (221)	4,035	4,035	4,035	X	65-0607	242
UO ₂	Cúbico	Fm3m (225)	5,467	5,467	5,467	10,98	41-1422	243
Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3c (167)	4,75870	4,75870	12,99290	X	46-1212	244

*PDF – Powder Diffraction File ³¹

** A fase USi₂ hexagonal possui o mesmo sistema cristalino, grupo espacial e parâmetros de rede equivalentes aos da fase U₃Si₅, não encontrada no banco PDF2003.

Fonte: autor da tese.

Tabela 9.1.2 – Dados cristalográficos *CIF* (*Crystallographic Information File*), densidade e referência bibliográfica *ICSD** das fases cristalinas identificadas a partir das amostras sintetizadas nesse trabalho.

Dados de fases cristalográficas (CIF)						
Fase	Parâmetros de rede (Å)			Densidade (g·cm³)	Código ICSD	Referência
	a	b	c			
U	2,869	5,870	4,955	18,95	43419	²⁴⁵
U₃Si₂	7,3314	7,3314	3,9001	12,2	73695	⁶⁷
USi	5,66	7,67	3,91(1)	10,41	31647	⁵³
USi_{1,047}	10,587	10,587	24,310	11,043	81561	²⁴⁰
U₃Si₅	3,843	3,843	4,069	9,08	197563	²⁴²
USi_{1,84}	3,937	3,937	13,654	9,09	73696	⁶⁷
USi₃	4,035	4,035	4,035	8,15	657101	²⁴²
UO₂	5,4682	5,4682	5,4682	10,97	35204	²⁴⁶
Al₂O₃	4,7597	4,7597	12,9935	3,98	51687	²⁴⁷

**ICSD - Inorganic Crystal Structure Database* ²⁴⁸

Fonte: autor da tese.

Com base nessas fichas CIF, foram simulados difratogramas das fases puras, considerando $\lambda = 1,54056 \text{ Å}$, equivalente ao tubo de cobre, nas figuras 9.1.1 a 9.1.9.

Figura 9.1.1 – Difratoograma da fase U-alfa, plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.2 – Difratoograma da fase U₃Si₂, plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.3 – Difratoograma da fase USi (ortorrômbico), plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.4 – Difratoograma da fase $\text{USi}_{1,047}$ (tetragonal), plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.5 – Difratoograma da fase U_3Si_5 , plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.6 – Difratoograma da fase $USi_{1,84}$, plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.7 – Difratoograma da fase USi_3 , plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.8 – Difratoograma da fase UO_2 , plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

Figura 9.1.9 – Difratoograma da fase Al_2O_3 , plotado a partir de ficha CIF.

Fonte: autor da tese.

9.2 Especificações de ligas de urânio para uso como combustível

Tabela 9.2.1 – Especificações de limites de impurezas, granulometria e fases cristalinas pós de U_3Si_2 enriquecido a 20% de U-235.

Especificações de impurezas em siliceto de urânio						
Publicação	Nureg 1313²⁷	Oak Ridge Research Reactor¹³⁹	CERCA²⁴⁹	IPEN IEA-R1¹⁶	IPEN MB-01¹⁵	
Ano	1988	1992	1997	1998	2017	
Elemento	Eq. Boro²⁵⁰	Limites máximos (µg/g)				
Ag	8,30E-03					
Al	1,21E-04	600	600	5000	600	600
B	1		10	10	10	10
Ba	1,24E-04					
Be	1,19E-05					
C	4,12E-06	1000	1000	2000	2000	2000
Ca	1,52E-04					
Cd	3,17E-01		10	10	10	10
Cl	1,34E-02					
Co	8,93E-03		10	10	10	10
Cr	8,35E-04					
Cu	8,42E-04		80	500	2000	2000
F	7,15E-06					
Fe	6,49E-04	1000 (-Ni) ^b	1000 (-Ni) ^b	1000 (-Ni) ^b	1500 (-Ni) ^a	1500 (-Ni) ^a
Gd	4,40E+00					
H	4,62E-03		200	200	200	200
K	7,60E-04					
Li	1,44E-01		10	10	10	10
Mg	3,67E-05					
Mn	3,43E-03					
Mo	3,76E-04					
N	1,92E-03	1700	500	600	2500	2500
Na	3,26E-04					
Ni	1,08E-03	1000 (-Fe) ^b	1000 (-Fe) ^b	1000 (-Fe) ^b	1500 (-Fe) ^a	1500 (-Fe) ^a
O	1,68E-07	7000	7000	7000	7000	7000
P	7,86E-05					
Pb	1,17E-05					
Sn	7,46E-05					5000
Ta	1,61E-03					
Th	4,49E-04					
Ti	1,80E-03					
V	1,41E-03					
W	1,42E-03					
Zn	2,40E-04		1000	1000	1000	1000
Zr	2,87E-05					
Si (%massa)	8,61E-05	7,1 a 7,5%	7,4 a 7,9%	7,4 a 7,9%	7,4 a 7,9%	7,4 a 7,9%
Outros (individual)			500		500	500
Outros (soma)			2500		2500	2500
Granulometria máx. (µm).		150 ^e	149	^d	150	150
Granulometria min. (µm)		40 ^f	44 ^g		44 ^c	44 ^c
Fases cristalinas		Mín. 86% (massa) de U_3Si_2 ⁱ	Mín. 79,6% (massa) U_3Si_2 ^h	Mín. 79,6% (massa) U_3Si_2 ^h	Mín. 80% (massa) de U_3Si_2	Mín. 80% (massa) de U_3Si_2

(continua)

(continuação)

a: Ni + Fe = 1500

b: Ni + Fe = 1000

c: O pó pode conter até 20% (em massa) mais fino que 44 μm .

d: Não apresenta a especificação desse parâmetro, porém as análises realizadas revelaram cerca de 81% entre 150 e 44 μm e 19% abaixo de 44 μm .

e: É comentado que esse valor pode ser maior, já que na laminação partículas grandes devem se quebrar. É mencionado que um limite superior de 90 μm também é aceitável.

f: O pó pode conter até 50% (em massa) menor que 40 μm .

g: O pó pode conter até 25% (em massa) mais fino que 44 μm .

h: O valor foi calculado a partir da concentração de 7,9% de Si, o que corresponde à formação de 79,6% de U_3Si_2 e 20,4% de USi (para urânio enriquecido a 20% de U-235).

i: O valor foi calculado a partir de estimativas de segundas fases presentes nos combustíveis testados, considerando a matriz de U_3Si_2 : 3% em volume de U (4,6% em massa), 10% em volume de U_3Si (12,4 em massa) ou 15% em volume de USi (13,8% em massa).

Fonte: autor da tese.

Tabela 9.2.2 – Especificações de limites de impurezas, granulometria e fases cristalinas pós de óxido de urânio.

Especificações de impurezas em óxidos de urânio				
Publicação		IPEN – IEA- R1 ²⁵¹	DR-3 Reactor ¹³⁹	ASTM C753 ²⁵²
Ano		1998	1992	2016
Óxido		U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	UO ₂
Elemento	Eq. Boro ²⁵⁰	Limites máximos (µg/g)		
Ag	8,30E-03			
Al	1,21E-04	250	100	300
B	1	2	2	
Ba	1,24E-04		10	
Be	1,19E-05		0,2	
C	4,12E-06	500		100
Ca	1,52E-04	200	50	200 (-Mg)
Cd	3,17E-01	0,5	0,5	
Cl	1,34E-02	350		100
Co	8,93E-03	10	3	100
Cr	8,35E-04	200		200
Cu	8,42E-04	250	20	250
F	7,15E-06		20	100
Fe	6,49E-04	250		250
Gd	4,40E+00			
H	4,62E-03			
K	7,60E-04		20	
Li	1,44E-01	5	5	
Mg	3,67E-05		50	
Mn	3,43E-03	250	5	250
Mo	3,76E-04	250		250
N	1,92E-03	200		200
Na	3,26E-04		20	
Ni	1,08E-03	200		200
O	1,68E-07			
P	7,86E-05	250	100	250
Pb	1,17E-05	250		250
Si	8,61E-05	250	50	300
Sn	7,46E-05	250		250
Ta	1,61E-03	250		250
Th	4,49E-04	10		10
Ti	1,80E-03	250		250
V	1,41E-03	250	2	250
W	1,42E-03	250		250
Zn	2,40E-04	250		250
Zr	2,87E-05			
Total		1500	150	1500
Total (B _{eq})		4		4
Granulometria máx.		88 µm	90 µm	
Granulometria min.		44 µm		

Fonte: autor da tese.

Tabela 9.2.3 – Especificações de limites de impurezas, granulometria e fases cristalinas pós de UAl_x.

<i>Especificações de impurezas em aluminetos de urânio</i>			
Publicação	OAK Ridge Research Reactor¹³⁹	JMTRC¹³⁹	
Ano	1992	1992	
Elemento	<i>Eq. Boro²⁵⁰</i>	<i>Limites máximos (µg/g)</i>	
Ag	8,30E-03		
Al	1,21E-04		
B	1	5	10
Ba	1,24E-04		
Be	1,19E-05		
C	4,12E-06	3000	2000
Ca	1,52E-04		
Cd	3,17E-01	10	10
Cl	1,34E-02		
Co	8,93E-03	10	
Cr	8,35E-04		
Cu	8,42E-04	80	
F	7,15E-06		
Fe	6,49E-04	1500	
Gd	4,40E+00		
H	4,62E-03	200	
K	7,60E-04		
Li	1,44E-01	10	
Mg	3,67E-05		
Mn	3,43E-03		
Mo	3,76E-04		
N	1,92E-03	500	500
Na	3,26E-04		
Ni	1,08E-03		
O	1,68E-07	7500	7000
P	7,86E-05		
Pb	1,17E-05		
Si	8,61E-05	2000	
Sn	7,46E-05		
Ta	1,61E-03		
Th	4,49E-04		
Ti	1,80E-03		
V	1,41E-03		
W	1,42E-03		
Zn	2,40E-04	1000	
Zr	2,87E-05		
Outros (individual)		500	
Outros (soma)		2500	
Total (B_{eq})		30	
Granulometria máx.		149 µm	150 µm
Granulometria min.		44 µm	

Fonte: autor da tese.

Tabela 9.2.4 – Especificações de limites de impurezas e para urânio metálico.

Especificações de impurezas em urânio metálico				
Publicação	Laucht (NUKEN)²⁵³	CERCA²⁴⁹	ASTM C1462²⁵⁴	
Ano	1998	1997	2013	
Elemento	Eq. Boro²⁵⁰	Limites máximos (µg/g)		
Ag	8,30E-03			
Al	1,21E-04	150	150	150
B	1		1	1
Ba	1,24E-04			
Be	1,19E-05	10		10
C	4,12E-06	550	800	800
Ca	1,52E-04	100	100	100
Cd	3,17E-01		1	1
Cl	1,34E-02			
Co	8,93E-03	5		10
Cr	8,35E-04	50		50
Cu	8,42E-04	50		50
F	7,15E-06			
Fe	6,49E-04	250		250
Gd	4,40E+00			
H	4,62E-03			
K	7,60E-04			
Li	1,44E-01	10	10	10
Mg	3,67E-05	50		50
Mn	3,43E-03	25		50
Mo	3,76E-04	100		100
N	1,92E-03			
Na	3,26E-04	25		25
Ni	1,08E-03	100		100
O	1,68E-07			
P	7,86E-05	100		100
Pb	1,17E-05	10		10
Si	8,61E-05	100	300	250
Sn	7,46E-05	100	100	100
Ta	1,61E-03			
Th	4,49E-04			
Ti	1,80E-03			
V	1,41E-03	10		30
W	1,42E-03	100	100	100
Zn	2,40E-04			
Zr	2,87E-05	250	250	250
Total		1500		1500
Total (B_{eq})		4		4

Fonte: autor da tese.

9.3 Arquivo .INP de refinamento no programa TOPAS

```
'xdd RWP's e Outputs {{{
r_wp stats_rwp 0`
r_exp stats_rexp 0`
r_p stats_rp 0`
r_wp_dash stats_rwpdash 0`
r_p_dash stats_rpdash 0`
r_exp_dash stats_rexpdash 0`
weighted_Durbin_Watson stats_weightedDurbinWatson 0`
gof stats_gof 0`
chi2_convergence_criteria 0.0001
iters 1000000

xadd FILE
mixture_density_g_on_cm3 stats_mixdensity 11.8795716`
macro Out_X_Yobs_Ycalc_and_Difference(file)
{
  xdd_out file load out_record out_fmt out_eqn
  {
    "%11.6f " = X;
    "%11.6f " = Yobs;
    "%11.6f " = Ycalc;
    "%11.6f\n" = Yobs-Ycalc-2000;
  }
}
Out_X_Yobs_Ycalc_and_Difference("2teta.txt")

out "sample_output.txt"

  Out_String("Análise quantitativa das fases cristalinas do Combustível Nuclear pelo Método de Rietveld")
  Out_String("\n")
  Out_String("\nFração em massa [%].")
  Out_String("\n")
  out_record
}}}'
'instrumental {{{
LP_Factor( 26.4)
  Rp 250
  Rs 250
  Slit_Width( 0.2)
  Variable_Divergence_Intensity
  Divergence_Sample_Length(, 1.1126, , 25)
  axial_conv
    filament_length 16
    sample_length 25
    receiving_slit_length 16
    primary_soller_angle 2.5
    secondary_soller_angle 2.5
    axial_n_beta 30
  lam
    ymin_on_ymax 0.0001
    la 0.0159 lo 1.534753 lh 3.6854
    la 0.5791 lo 1.540596 lh 0.437
    la 0.0762 lo 1.541058 lh 0.6
    la 0.2417 lo 1.54441 lh 0.52
    la 0.0871 lo 1.544721 lh 0.62

    bkg @ 147.739958` -58.9148917` 80.8753484` -38.8997567` 24.4604856` -2.12074322` 5.09074008` 12.8781027`

    Specimen_Displacement(@,0`)
    Surface_Roughness_Suortti(@, 0.03480` ,@ , 0.00000`)
    Absorption(labstotal, 500)
    }}}
'strs ' {{{

'Uranium alpha {{{
  str
    phase_name "Uranio alfa"
    scale @ 0.00001`
    MVW (0,0,wtUa 0)
```

```

'LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 20', 0.89, 20', @, 1000' min=100; max=10000; @, 1000' min=100; max=10000;)
PVII_Peak_Type(, 0.00010,, 0.00010,, 0.07681443,, 0.1130189,, 0.00010,, 0.00010)
Strain_L(@, 0.167' min=0.15; max=0.167;)
Strain_G(@, 0.668' min=0.65; max=0.667;)
Phase_LAC_1_on_cm( 5749.06746' _7.03080)
Phase_Density_g_on_cm3( 18.75531' _0.02294)
space_group "Cmcm"
a @ 2.864' min =2.849; max =2.879;
b @ 5.853' min =5.838; max =5.868;
c @ 4.952' min =4.937; max =4.967;
al 90.
be 90.
ga 90.
volume 84.298' _0.103
site U1 x 0 y 0.1024 z 0.25 occ U 1. beq 0.42 min =0.004; max =8;
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.0001, 0.3)
Out(wtUa, "\n\tU metálico (alfa): %1.2f")
}}

'U3Si2 {{{
str
phase_name "U3Si2"
scale @ 0.001'
MVW ( 0,0,wtU3Si2 0)
Tetragonal(@ 7.335197' min =7.258086; max =7.404714; @, 3.897633' min =3.861099; max =3.939101;)
PVII_Peak_Type(, 0.0007429081', 0.00010', 0.00010', 0., 0.00010', 0)
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 20', 0.89, 20', @, 100' min=23; max=10000; @, 100' min=23; max=10000;)
Strain_L(0.6560448)
Strain_G(0.0001)
Phase_Density_g_on_cm3( 12.19807')
volume 209.713'
space_group "P4/mbm"
site U1 x 0 y 0 z 0 occ U 1 beq @ 0.004 min =0.004; max =8;
site U2 x 0.1821 y 0.6821 z 0.5 occ U 1 beq @ 0.5 min =0.004; max =8;
site Si1 x 0.3841 y 0.8841 z 0 occ Si 1 beq @ 0.7 min =0.004; max =8;
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.0001, 0.3)
Out(wtU3Si2, "\n\tU3Si2: %3.2f")
}}

'USi tetragonal {{{
str
phase_name "USi tetragonal"
scale @ 0.000001'
MVW (0,0,wtUSit 0)
'LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 20', 0.89, 20', @, 1000' min=100; max=10000; @, 1000' min=100; max=10000;)
Strain_L(@, 0.6589547' min=0.65; max=0.66;)
Strain_G(0.0001' min=0.0001; max=0.0001;)
PVII_Peak_Type(, 0.003590552,, 0.003797057,, 0.001671086,, 0.0001,, 0.0001,, 0.0001)
space_group I4/mmm
Phase_LAC_1_on_cm( 3052.64408')
Phase_Density_g_on_cm3( 10.88099')
Tetragonal(@ 10.664 min =10.649; max =10.679; @, 24.341 min =24.319; max =24.356;)
site U1 num_posns 4 x 0 y 0 z 0.2579 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site U2 num_posns 8 x 0.25 y 0.25 z 0.25 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site U3 num_posns 8 x 0.2652 y 0.5 z 0 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site U4 num_posns 16 x 0 y 0.2594 z 0.06174 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site U5 num_posns 16 x 0 y 0.3567 z 0.1924 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site U6 num_posns 16 x 0.3132 y 0.3132 z 0.11563 occ U 1 beq 0.004 min =0.004; max =8;
site Si1 num_posns 2 x 0 y 0 z 0 occ Si 0.5 beq 1.0 min =0.004; max =8;
site Si2 num_posns 4 x 0 y 0.5 z 0 occ Si 1 beq 2.0 min =0.004; max =8;
site Si3 num_posns 4 x 0 y 0 z 0.098 occ Si 1 beq 2.1 min =0.004; max =8;
site Si4 num_posns 4 x 0 y 0 z 0.43 occ Si 1 beq 1.3 min =0.004; max =8;
site Si5 num_posns 8 x 0.234 y 0.234 z 0 occ Si 1 beq 0.5 min =0.004; max =8;
site Si6 num_posns 16 x 0 y 0.259 z 0.3037 occ Si 1 beq 0.7 min =0.004; max =8;
site Si7 num_posns 16 x 0 y 0.385 z 0.399 occ Si 1 beq 1.1 min =0.004; max =8;
site Si8 num_posns 16 x 0.125 y 0.125 z 0.1552 occ Si 1 beq 0.9 min =0.004; max =8;
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.0001, 0.3)
Out(wtUSit, "\n\tUSi (tetragonal): %3.2f")
}}

'UO2 {{{
str
phase_name "UO2"
scale @ 0.00001'

```

```

MVW ( 1080.111,0,wtUO2 0.712')
r_bragg 4.14366513
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 20', 0.89, 20', @, 100' min=70; max=10000; @, 100' min=70; max=10000;)
Phase_LAC_1_on_cm( 2979.13784')
Phase_Density_g_on_cm3( 10.97022')
Cubic(@ 5.468070' min =5.413518; max =5.522882;)
volume 163.494'
space_group "Fm-3m"
site U1 x 0 y 0 z 0 occ U+4 1. beq 0.38 min =0.004; max =1;
site O1 x 0.25 y 0.25 z 0.25 occ O-2 1. beq 0.58 min =0.004; max =1;
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.0002, 0.3)
Out(wtUO2, "\n\tUO2: %3.2f")
}}

'Alumina {{{
str
phase_name "Alumina"
scale @ 0.00001' min=0; max=1.5e-004;
MVW ( 611.768, 254.721',wtAlumina 2.046')
LVol_FWHM_CS_G_L( 1, 20', 0.89, 20', @, 100' min=50; max=10000; @, 100' min=50; max=10000;)
'volume 254.927
space_group "R-3cH"
Hexagonal(@ 4.760980' min =4.712103; max =4.807297; @ 12.976021' min =12.863565; max =13.123435;)
Phase_LAC_1_on_cm( 125.98632')
Phase_Density_g_on_cm3( 3.98814')
site Al1 x 0. y 0. z 0.3523 occ Al+3 1. beq 0.21
site O1 x 0.3065 y 0. z 0.25 occ O-2 1. beq 0.29
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.0001, 0.3)
Out(wtAlumina, "\n\tAlumina: %3.2f")
}}

Out_String("\n")
Out_String("\nVariáveis da Análise")
Out_String("\n")
Out (stats_rwp, "\n\tRwp: %1.2f")
Out (stats_gof, "\n\tGOF: %1.2f")
Out (stats_mixdensity, "\n\tDensidade teórica (g/cm3): %1.2f")
Out_String("\n")

```

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**