INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X
no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

ALBERTO ERMANNO DOS SANTOS SANSONE

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear — Materiais

Orientadora:

Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X
no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

ALBERTO ERMANNO DOS SANTOS SANSONE

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear — Materiais

Orientadora:

Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2018

Sansone, Alberto Ermanno dos Santos

Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ / Alberto Ermanno dos Santos Sansone. Orientadora Elita Fontenele Urano de Carvalho. São Paulo, 2018.

108p.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear.

Área de concentração (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.

1.UO2-Er2O3. 2.Urânia-érbia. 3.Venenos queimáveis. 4.Difração de raios X. 5.Método de Rietveld. I.Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Alberto Ermanno dos Santos Sansone

Título: Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 29/06/2018

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Elita Fontenele Urano de Carvalho
Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Cláudia Terezinha Kniess
Instituição: UNINOVE

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Thomaz Augusto Guisard Restivo
Instituição: UNISO

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pela oportunidade de poder realizar este trabalho.

À Doutora Elita Fontenele Urano de Carvalho, pela orientação, paciência e dedicação.

Ao Doutor Kengo Imakuma, pela iniciação na pesquisa científica e ajuda contínua durante a realização deste trabalho.

Ao Doutor Michelangelo Durazzo, pelos conselhos fundamentais para a conclusão desta dissertação.

Ao corpo de funcionários, técnicos e pesquisadores do Centro do Combustível Nuclear (CCN-IPEN).

Aos colegas do CCN: Artur, Carlos Eduardo, Gaspar, Maria, Mayara e Tânia.

Aos integrantes do Laboratório de Cristalografia do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM-IPEN): André, Fátima, Luiz Alberto, Luis Gallego Martinez e Rodrigo.

À minha família, por todo o apoio e compreensão ao longo deste percurso.

À CAPES e à Eletronuclear, pelo auxílio financeiro concedido.

RESUMO

SANSONE, Alberto E. S. *Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios X no Sistema UO_2 - Er_2O_3* . 2018. 108p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A otimização de combustíveis nucleares para uso em reatores a água pressurizada pode ser obtida pelo aumento da taxa de queima do combustível. Para isso, no entanto, é necessário levar em conta o aumento na reatividade inicial no reator, causada pelo maior enriquecimento do combustível. Esse problema, por sua vez, pode ser contornado por meio da introdução dos chamados venenos queimáveis diretamente nas pastilhas combustível de UO_2 . Alguns elementos do grupo das terras-raras possuem propriedades físicas e químicas que os tornam apropriados para esse uso dentro de reatores. Para caracterizar a microestrutura do combustível UO_2 utilizado em reatores a água pressurizada dopado de érbio, pastilhas de UO_2 - Er_2O_3 foram preparadas, com teor de Er_2O_3 variando de 1,0 a 9,8 wt%, e analisadas por difração de raios X (DRX) para determinar se houve a formação de solução sólida pelo composto e determinar a variação do parâmetro de rede da solução em função da concentração de érbio. Apesar da análise por DRX ter mostrado que todo o érbio se incorporou à rede de UO_2 , ela também evidenciou a emergência de uma segunda fase, de estrutura do tipo fluorita, e cuja fração mássica aumenta em função do teor de érbio, enquanto seu parâmetro de rede diminui. Esses resultados são compatíveis com o fenômeno de segregação de defeitos, que consiste na formação de microdomínios segregados da rede principal nos quais há uma concentração maior dos defeitos — i.e. são regiões mais ricas em érbio. Assim, a análise por DRX mostrou que houve formação de solução sólida de $(U,Er)O_2$, mas que são necessários ajustes nos parâmetros de sinterização para que seja obtida uma solução monofásica.

Palavras-chave: UO_2 - Er_2O_3 ; urânio-érbio; veneno queimável; DRX; difração de raios X; método de Rietveld.

ABSTRACT

SANSONE, Alberto E. S. *Study of the Formation of Crystalline Phases by X-Ray Diffraction in the System $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$* . 2018. 108p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Optimization of nuclear fuel for use in pressurized water reactors can be achieved by obtaining higher burnups. This, however, requires the excess reactivity caused by increasing the fuel's enrichment to be taken into account, which can be done by introducing burnable absorbers into the UO_2 fuel pellets themselves. Some of the rare earth elements have thermal and mechanical properties that make them appropriate for use inside the reactor. In order to characterize the microstructure of erbium-doped UO_2 fuel, sintered $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ pellets were prepared, with Er_2O_3 content ranging from 1.0 to 9.8wt%, and analyzed by X-ray diffraction to determine whether the composite formed solid solutions and, if so, evaluate the lattice parameter as a function of erbia concentration. While XRD analysis showed the Er_2O_3 completely dissolved in the UO_2 powder, it also evidenced the emergence of a second fluorite-type phase, whose phase fraction increases and lattice parameter decreases with increasing erbia concentration. Analysis of the diffraction patterns showed this emerging phase has the same crystalline structure as the host lattice, but with a smaller lattice parameter. These results are compatible with the phenomenon of defect segregation, which consists in the formation of microdomains with a higher concentration of defects — i.e. rare-earth richer regions. Thus, XRD analysis showed the formation of $(\text{U,Er})\text{O}_2$ solid solution, but such that there are still adjustments in the sintering parameters that need to be made in order to achieve a single-phase solid solution.

Keywords: $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$; urania-erbia; burnable absorber; XRD; X-ray diffraction; Rietveld method.

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 3.1 — Métodos da análise de padrões de difração, indicando o que cada uma das características de perfis de reflexões permite inferir sobre o material que foi analisado no experimento de difratometria.	20
Tabela 3.2 — Sistemas cristalinos e seus parâmetros definidores	26
Tabela 4.1 — Variáveis que afetam a sinterabilidade de um material.	47
Tabela 5.1 — Características do pó de UO_2 utilizado, fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil.	49
Tabela 6.1 — Resultados do refinamento Rietveld do pó de UO_2 fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil.	55
Tabela 6.2 — Resultados dos refinamentos Rietveld nos padrões de difração das pastilhas sinterizadas.	67
Tabela 6.3 — Raios de algumas espécies iônicas de U, Er e Gd.	72
Tabela 6.4 — Resultados dos refinamentos Rietveld nos padrões de difração da pastilha sinterizada com 9,8 wt% Er_2O_3 e fases fluorita e romboédrica.	80

Lista de Figuras

	Página
Figura 3.1 — Representação de um arranjo de átomos organizados em planos paralelos.	26
Figura 3.2 — Representações das células unitárias convencionais para cada uma das 14 redes de Bravais.	27
Figura 4.1 — Célula unitária da estrutura cristalina do UO_2	39
Figura 4.2 — Modelo de oxidação na célula unitária do UO_2	41
Figura 4.3 — Célula unitária da estrutura cristalina do Er_2O_3	42
Figura 4.4 — Representação bidimensional dos processos envolvidos na sinterização de um material.	47
Figura 6.1 — Padrão de difração do pó de érbia utilizado e as posições e intensidades das reflexões calculadas.	53
Figura 6.2 — Refinamento Rietveld do pó utilizado para fabricação das pastilhas, em sua totalidade e em detalhes evidenciando as fases U_4O_9 e U_3O_7 e os traços de U_3O_8	54
Figura 6.3 — Refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha sinterizada de UO_2	56

Figura 6.4 — Padrões de difração para as pastilha de UO_2 pura e dopadas com Er_2O_3	57
Figura 6.5 — Regiões em detalhe dos padrões de difração das pastilhas. . . .	59
Figura 6.6 — Regiões em detalhe dos padrões de difração das pastilhas com baixa concentração de érbia.	60
Figura 6.7 — Refinamento do padrão de difração da pastilha com 1,0 wt%- Er_2O_3	62
Figura 6.8 — Refinamento do padrão de difração da pastilha com 2,5 wt%- Er_2O_3	62
Figura 6.9 — Refinamento do padrão de difração da pastilha com 4,0 wt%- Er_2O_3	63
Figura 6.10 — Refinamento do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt%- Er_2O_3	63
Figura 6.11 — Simulações de perfis do tipo pseudo-Voigt para os perfis das pastilhas com 2,5 e 9,8 wt% Er_2O_3	64
Figura 6.12 — Detalhe do pico da reflexão 111 do refinamento do padrão de difração das pastilha com 1,0, 2,5 e 4,0 Er_2O_3	65
Figura 6.13 — Detalhe do refinamento do padrão de difração da pastilha com 1,0 e 2,5 wt%- Er_2O_3 . Na Figura estão, também, indicadas as posições dos picos das fases α e β presentes nas pastilhas.	66
Figura 6.14 — Variação dos parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbia.	68
Figura 6.15 — Variação dos parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbia e uma média ponderada pelas frações mássicas de cada fase. . . .	69

Figura 6.16 — Refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt%Er₂O₃. 76

Figura 6.17 — Algumas regiões em detalhes do refinamento do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt% de Er₂O₃, com os picos mais intensos de cada uma das fases α , β e ρ indicado. 77

Figura 6.18 — Padrão de difração completo do refinamento Rietveld para o padrão de difração da pastilha com 9,8wt% Er₂O₃ para o modelo com três fluoritas. 78

Figura 6.19 — Regiões em detalhe do refinamento Rietveld para o padrão de difração da pastilha com 9,8wt% Er₂O₃ para o modelo com três fluoritas. 79

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Energia nuclear	14
1.1.1 Eficiência do ciclo do combustível nuclear	15
1.1.2 Controle da reação em cadeia em reatores nucleares	15
1.1.3 Venenos queimáveis	16
1.2 Caracterização estrutural de pastilhas combustível de UO_2 por difração de raios X	17
2 OBJETIVOS	18
3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	19
3.1 Introdução	19
3.2 Fundamentos da física dos raios X	20
3.2.1 Espalhamento de um feixe de raios X por um arranjo periódico de átomos	25
3.3 Método de Rietveld	28
3.3.1 Introdução	28
3.3.2 Mínimos quadrados	28
3.3.3 Resíduos do refinamento Rietveld	32
3.4 Análise quantitativa de fases – QPA	34
3.4.1 Métodos tradicionais de análise quantitativa de fases	35
3.4.2 Métodos de análise quantitativa de fases baseados em Rietveld	37
4 FASES NO SISTEMA $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$	38
4.1 Estrutura do UO_2	38
4.1.1 Estrutura do UO_{2+x}	40
4.2 Estrutura do Er_2O_3	41
4.3 Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$	42
4.3.1 Efeitos da incorporação de cátions de valência 3^+ na estrutura do UO_2 . . .	42
4.3.2 Fases em sistemas do tipo $\text{UO}_2\text{-R}^{3+}_2\text{O}_3$	45
4.3.3 Oxidação da solução $(\text{U,R})\text{O}_2$	45
4.4 Princípios de Sinterização	46

5	METODOLOGIA	49
5.1	Materiais utilizados e processo de fabricação das pastilhas combustíveis	49
5.1.1	Pós de UO_2 e Er_2O_3 utilizados	49
5.1.2	Mistura dos pós	50
5.1.3	Compactação e sinterização	50
5.2	Caracterização por difração de raios X	50
5.2.1	Obtenção dos padrões de difração das pastilhas	51
5.2.2	Análise dos dados de difração	51
6	RESULTADOS	52
6.1	Análise dos pós de UO_2 e Er_2O_3	52
6.2	Difração de pó das pastilhas sinterizadas de UO_2 pura e de UO_2 dopadas de Er_2O_3	55
6.2.1	Difração do pó da pastilha de UO_2	56
6.2.2	Difrações dos pós das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$	57
6.3	Refinamentos Rietveld dos padrões de difração das pastilhas sinterizadas	61
6.4	Discussão	65
6.4.1	Variações dos parâmetros de rede das fases α e β observadas nas pastilhas sinterizadas	67
6.4.1.1	Possíveis causas da separação de fases observada nas pastilhas de UO_2 dopadas de érbia	72
6.4.2	Padrão de difração e fases observadas na pastilha $\text{UO}_2\text{-9,8 wt\%Er}_2\text{O}_3$. . .	74
6.4.2.1	Considerações	78
7	CONCLUSÃO	81
8	FUTUROS ESTUDOS	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
	ANEXOS	91
A	Descrição das estruturas utilizadas	91
A.1	Estrutura do UO_2	91
A.2	Estrutura do U_4O_9	96
A.3	Estrutura do U_3O_7	99
A.4	Estrutura do U_3O_8	102
A.5	Estrutura do Er_2O_3	104
A.6	Estrutura do $\text{U}_{0,8}\text{La}_{1,2}\text{O}_4$	106

1 INTRODUÇÃO

Com a sempre crescente necessidade de disponibilidade de energia limpa, desenvolver processos de geração de energia em larga escala de novas fontes e aperfeiçoar fontes já consolidadas são tarefas de grande importância num mundo cada vez mais preocupado com efeitos de mudanças climáticas, causadas principalmente pela utilização de combustíveis fósseis. A geração de energia por fontes renováveis, como as fontes eólica e solar, tem sido cada vez mais empregada em escala comercial, ajudando a diversificar as matrizes energéticas, tanto de países desenvolvidos como de economias emergentes como o Brasil. No entanto, o potencial de geração de energia em larga escala dessas novas fontes ainda não é equiparável ao potencial das fontes convencionais, e mais poluentes, como a energia termoelétrica ou a hidroelétrica — esta menos poluente que a baseada em carvão, mas ainda assim degradante ao meio ambiente e, com frequência, também causadora de grande impacto social. Soma-se a isso o fato de que muitas das fontes tradicionais de geração de energia possuem dependências em relação a fatores sazonais, como o volume de precipitação, que varia ao longo de um ano, dificultando um abastecimento energético consistente no decorrer do tempo.

Percebe-se, assim, a relevância de pesquisas que auxiliem no desenvolvimento e otimização de fontes não-poluentes de energia.

A energia nuclear, por sua vez, além de ser mais eficiente que as fontes de energia renováveis, é também uma fonte não-emissora de gases de efeito estufa. ^[1]

1.1 Energia nuclear

Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica, quase 16% da energia consumida no mundo vem de fontes nucleares. Prospecções indicam que essa participação deve aumentar ainda mais — em parte devido à maior acessibilidade da tecnologia nuclear a países que ainda não possuem reatores, mas principalmente devido ao aumento da demanda de energia por países que já possuem domínio sobre tecnologias nucleares.^[2] Então, apesar de eventos catastróficos como os acidentes de Chernobyl e, mais recentemente, o de Fukushima serem estigmas na reputação da energia nuclear frente à opinião pública, a demanda cada vez maior da própria sociedade por mais energia não-emissora de gases de efeito estufa acaba exigindo que governos se voltem para a energia nuclear, já que esta é mais eficiente e limpa, comparada às fontes convencionais de geração de energia.

Por isso, contribuir para otimizar a eficiência em diferentes estágios do ciclo

do combustível nuclear é um esforço constante em pesquisa e desenvolvimento na ciência e tecnologia nuclear.^[3, 4, 5, 6]

1.1.1 Eficiência do ciclo do combustível nuclear

Dentre as várias linhas de pesquisa que visam o aumento da eficiência do ciclo do combustível, algumas se preocupam em estender o período de queima dos reatores.¹ A motivação para isso vem do fato de que aumentar o período de queima de um reator equivale a reduzir sua frequência de recarga, sendo a operação de recarga do reator um fator de peso no custo total de operação de uma planta nuclear.^[7, 8] O período de queima maior do reator pode ser alcançado através de um aumento na taxa de queima do combustível, que é obtida submetendo-o a um enriquecimento² maior.

Os combustíveis que alimentam reatores dos tipos PWR³ e BWR⁴, a maior parte dos reatores em atividade, seguem praticamente o mesmo ciclo de produção. As diferenças são o nível de enriquecimento do urânio e alguns outros parâmetros, como as dimensões das pastilhas, ou o arranjo do elemento combustível.^[9] Reatores a água pesada e refrigerados a gás, por exemplo, trabalham com urânio natural, ou seja, não precisam de uma planta de enriquecimento de urânio em seu ciclo.

No entanto, aumentar o enriquecimento do combustível significa introduzir uma reatividade maior no início do ciclo de queima do reator. E essa reatividade extra precisará ser considerada no projeto do sistema de controle do reator.

1.1.2 Controle da reação em cadeia em reatores nucleares

No projeto de um reator nuclear, uma das funções do sistema de controle do fluxo de nêutrons é manter o reator no regime crítico durante o ciclo de queima. Um fator importante nesse sistema é a absorção dos nêutrons produzidos na fissão dos núcleos de isótopos radioativos. Para reatores a água pressurizada (PWR), o tipo de reator mais utilizado no mundo, ^[8] a reação de fissão típica ocorre quando um núcleo de U-235 captura um nêutron térmico⁵, resultando em um núcleo instável de U-236 que, por sua

¹O período de queima é o tempo planejado de operação do reator, ao final do qual ocorre o processo de recarga. Anteriormente, um período de doze meses era considerado um período de queima ideal. Isso perdurou até recentemente, quando passou-se a serem desejados períodos de queima maiores, em razão do custo maior associado à maior frequência de recarga dos reatores de uma instalação.

²Processo a que o minério de urânio é submetido a fim de aumentar a taxa do isótopo físsil do íon de urânio.

³Sigla da expressão inglesa *pressurized water reactor*, ou reator a água pressurizada. São desse tipo os reatores nucleares das usinas Angra I e Angra II.

⁴*Boiling water reactor*, ou reator a água fervente. Ambos os tipos PWR e BWR são também chamados de LWR, de *light water reactor*, ou “reator a água leve”.

⁵A seção de choque de captura de um nêutron por um dado núcleo depende da energia do nêutron — i.e. do seu momento. Nêutrons com velocidades próximas à velocidade em que é maior a probabilidade de captura do nêutron pelo núcleo são chamados de nêutrons térmicos. No entanto, quando um núcleo sofre fissão, parte da energia extraída da reação é carregada pelos nêutrons liberados, colocando-os numa

vez, sofre fissão liberando dois núcleos, energia e dois ou três nêutrons rápidos.^[10]

Surgem daí dois problemas fundamentais para a manutenção da reação em cadeia e estabilidade do reator: (i) como diminuir a energia dos nêutrons rápidos para a faixa de energia na qual a seção de choque de absorção do núcleo de U-235 é a adequada para a continuidade da reação em cadeia, e (ii) como diminuir o número de nêutrons produzidos por fissão para que a reação em cadeia seja crítica, i.e. tal que o número de nêutrons criados seja o suficiente para continuar a reação em cadeia, mas não o bastante para que ela saia de controle.

O controle do número de nêutrons depende de diversos fatores que aumentam ou diminuem a quantidade efetiva de nêutrons térmicos produzidos por fissão. Por exemplo, os nêutrons rápidos podem ser retardados pela colisão com os núcleos dos átomos de hidrogênio presentes na água — substância moderadora dos PWR.

Um outro importante regulador do número e do fluxo de nêutrons no reator são as barras de controle, feitas de algum material de alta seção de choque de absorção de nêutrons, como o cádmio.^[11] No entanto, a introdução de barras de controle induz efeitos indesejáveis, como perturbações na distribuição de potência do reator. Um modo de contornar esse problema consiste na introdução dos chamados venenos queimáveis diretamente no combustível.

1.1.3 Venenos queimáveis

Uma das abordagens possíveis ao problema do aumento da reatividade no reator devida ao maior enriquecimento do combustível consiste na introdução dos chamados venenos queimáveis integrados⁶, que são materiais incorporados às próprias pastilhas combustíveis e que têm como característica principal uma alta seção de choque de absorção de nêutrons, mas cujos subprodutos da reação de absorção têm uma seção de choque de absorção de nêutrons comparativamente baixa, de modo que a quantidade de material absorvedor no reator diminui conforme o combustível queima.

Em reatores de água leve, por exemplo, já é largamente utilizado o combustível com veneno queimável baseado em gadolínio (elemento Gd) e está sendo proposto o uso do elemento érbio (Er), que possui características físicas e químicas similares ao primeiro, mas que se mostra mais apropriado para ciclos de queima mais longos.^[12] E são justamente os ciclos mais longos que permitem diminuir a frequências das operações de recarga das usinas nucleares, reduzindo o custo total de geração de energia.

A configuração desejável para utilização do combustível UO_2 dopado com

faixa de energia muito maior do que a dos nêutrons térmicos. Os nêutrons oriundos de fissões de núcleos são chamados de nêutrons rápidos.

⁶Também conhecidos como venenos queimáveis homogêneos. Há, além desses, os chamados venenos queimáveis heterogêneos, que são alocados em posições específicas no reator, e não junto ao combustível.

érbio é em solução sólida, $(U_{1-x},Er_x)O_2$, e suas características microestruturais podem possuir grande influência sobre a performance do combustível no reator. Por exemplo, Petrov e Batov observaram que uma distribuição não homogênea dos átomos de érbio pela rede hospedeira do UO_2 pode resultar na quebra das pastilhas quando submetidas a temperaturas entre 1700 e 1750°C. ^[13] Tais efeitos representam riscos de segurança tanto durante a operação dos reatores, quanto para o armazenamento de rejeitos.

Portanto, devido à influência que as propriedades físicas e químicas das pastilhas dopadas com érbio podem ter, é desejável conhecer bem suas características, incluindo sua microestrutura, e como elas são afetadas pela rota de fabricação tomada.

1.2 Caracterização estrutural de pastilhas combustível de UO_2 por difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de identificação e caracterização da estrutura de materiais cristalinos que permite investigar características físicas de um material — especificamente, de sua nanoestrutura — por meio da incidência de raios X sobre uma amostra do material sendo estudado, seguida da medição e análise da radiação dissidente, que é difratada pela estrutura cristalina do material.

Da análise de um material por DRX em complemento com outras técnicas, resulta um modelo dos aspectos microestruturais daquele material, como sua estrutura cristalina — simetria, parâmetros de rede, deslocamento térmico dos átomos —, o tamanho médio dos domínios de difração, microdeformações etc. Sendo esse modelo consequência da interação da radiação com uma grande quantidade ($\sim 10^{24}$) de elementos constituintes da amostra, a análise por DRX resulta num modelo médio para a estrutura do material corroborado por um grande espaço amostral.

Para materiais com aplicações tecnológicas, essa técnica de caracterização permite determinar se o material desenvolvido satisfaz determinados requerimentos para uma dada aplicação.

Para o caso de pastilhas de $(U_{1-x},Er_x)O_2$, a dissolução de frações de Er_2O_3 na rede de UO_2 implica na manutenção da estrutura cristalina desta e consequente contração do parâmetro de rede: ambos fenômenos facilmente verificáveis por difração de pó, o que torna a técnica de DRX um instrumento importante validador de parte das especificações de pastilhas combustível.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa estudar, por meio da técnica de difração de raios X, as características nanoestruturais das fases cristalinas formadas em pastilhas sinterizadas de $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$, e como essas características são influenciadas pela variação do teor de érbia no intervalo de 0,0 a 9,8 wt%.

3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

No início do século XX, na Alemanha, quando von Laue conseguiu inferir a estrutura cristalina de um material utilizando difração de raios X (DRX), inaugurou uma nova era na ciência dos materiais. Desde então, o estudo da microestrutura de materiais por difração de raios X evoluiu não só instrumentalmente como analiticamente. Novos métodos de análise dos dados obtidos por DRX aumentaram a quantidade e a precisão das informações que podem ser obtidas sobre um determinado material a partir de uma pequena amostra, tendo muitos desses novos métodos emergido, em parte, graças ao aumento de poder computacional desde meados do séc. XX; entre eles destaca-se o método de Rietveld.^[14]

3.1 Introdução

O uso da difração de raios X para o estudo da estrutura cristalina de materiais consiste na incidência de radiação eletromagnética de comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em sólidos — que é da ordem de $1\text{\AA}$ — sobre uma amostra de um material, e na mediação da intensidade da radiação difratada ao longo de um intervalo angular. A difração é consequência da interferência construtiva entre os fótons espalhados pelas eletrosferas dos átomos da rede cristalina do material analisado. A intensidade difratada em função de um ângulo de espalhamento dependerá principalmente das posições relativas entre os átomos da rede cristalina do material, que definirão a distribuição angular da intensidade da radiação difratada; se um dado arranjo de átomos se repete periodicamente em larga escala no material, como ocorre em materiais cristalinos, a interferência construtiva decorrente das posições relativas dos átomos poderá formar picos de intensidade em determinadas posições angulares — e as localizações e intensidades desses picos refletirão características físicas e geométricas de um grande espaço amostral das unidades constituintes do material.

Assim, a partir das posições e intensidades observadas para esses picos, aspectos da estrutura cristalina podem ser estudados. Da análise do padrão de difração da amostra de um material é possível extrair resultados sobre quais tipos de estrutura estão presentes na amostra e em quais proporções, além de seus parâmetros estruturais e outras propriedades, como tensões residuais, tamanho médio de cristalitos, microdeformação, ocorrência de defeitos e também propriedades físicas dos átomos que constituem a rede, como suas posições médias, deslocamento térmico etc. Cada método de análise obtém as informações sobre a estrutura do material a partir das medições sobre deter-

Tabela 3.1 - Métodos da análise de padrões de difração, indicando o que cada uma das características de perfis de reflexões — posição, intensidade e forma — permite inferir sobre o material que foi analisado no experimento de difratometria.

Posição	Intensidade	Forma	Deslocamento	Método	Identificação
✓				Indexação	Parâmetros de rede
✓	✓			Análise de fase	Identificação e quantificação
			✓	Análise de deslocamento de pico	Tensões residuais
✓		✓		Análise de perfis	Microdeformação, tamanho médio de cristalitos, defeitos da rede
✓	✓	✓		Refinamento de estrutura	Posições atômicas, fator de Debye-Waller, outros

Fonte: Adaptada de R. E. Dinnebier, *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008.

minadas características do padrão de difração. A Tabela 3.1 resume alguns dos métodos de análise de perfis de difração e quais informações pode-se extrair de cada um deles.

A depender do tipo de análise que será aplicada aos resultados de um dado experimento, os parâmetros que definem o experimento de difração de raios X devem ser ajustados de modo a maximizar a qualidade dos aspectos do padrão de difração que têm maior peso na análise pretendida. Assim, por exemplo, para avaliar as abundâncias das diversas fases presentes em uma mistura, é necessária uma incerteza baixa para a medição da intensidade (cf. Sç. 3.4) de modo que é preferível um experimento com maior tempo de contagem comparado a um experimento no qual é pretendida apenas a identificação (ou indexação) das fases presentes na amostra, situação na qual as posições das reflexões têm um peso maior.

3.2 Fundamentos da física dos raios X

Na teoria eletrodinâmica clássica, quando uma partícula com carga elétrica não nula é acelerada, ela emite radiação eletromagnética.^[15] Se a força que acelera a partícula for oriunda de uma onda eletromagnética, a partícula irá oscilar e a radiação emitida por ela terá mesma frequência que a frequência de oscilação da partícula¹, e

¹Na verdade, o tratamento correto das interações dos fótons com os elétrons não pode ser feito considerando apenas o aspecto de partícula do elétron. Se em vez de localizado num ponto do espaço, a posição do elétron for dada em termos de uma densidade de probabilidade, o espalhamento por um

espalhará uma intensidade total I_{Th} .²

Um campo eletromagnético num ponto $\mathbf{r}$ do espaço, num instante t , pode ser descrito pela amplitude da sua componente elétrica $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, sendo a amplitude da componente magnética $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ determinada pela elétrica a partir das equações de Maxwell para o meio em que a onda se propaga. Também como consequência dessas equações, é possível mostrar que, quando uma carga na origem de um sistema de coordenadas está submetida a uma uma força que causa uma aceleração $a_e(t')$, a magnitude da amplitude E_I da radiação irradiada medida a uma distância R da origem é dada por ^[15, 16]

$$E_I(R, t) = \frac{e}{4\pi c^2 R} a_e(t'); \quad (3.1)$$

a aceleração a_e é considerada num instante de tempo retardado $t' = t - R/c$, que leva em conta o atraso da radiação ao percorrer a distância R a velocidade c .

Se a fonte que emitiu a radiação incidente sobre o elétron clássico — i.e. o elétron tratado como uma partícula pontual dotado de carga $-e$ e massa m_e — estiver longe o bastante deste, a frente de onda da radiação pode ser aproximada por uma frente de onda plana, com sua amplitude de campo elétrico no ponto $\mathbf{r}$ num instante t podendo ser descrita por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp [\pm i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (3.2)$$

onde ω é a frequência angular de oscilação e o vetor $\mathbf{k}$ é o vetor de onda, de módulo $k = (2\pi)/\lambda$ e mesma direção que a direção de propagação da onda, $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{s}}$. Desse modo, a aceleração do elétron devida à força exercida sobre ele por esse campo elétrico será dada por

$$\mathbf{a}_e(t') = \frac{\mathbf{F}_e(\mathbf{r}, t')}{m_e} = \frac{-e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t')}{m_e}; \quad (3.3)$$

levando em conta, também, a direção de polarização $\mathbf{P}$ da onda, $\mathbf{E}_0 = E_0\mathbf{P}$, a amplitude

único elétron passará a ter efeitos de interferência (ou auto-interferência), de modo que a intensidade coerente espalhada por um elétron será menor que a intensidade clássica espalhada pelo mesmo.

²A esse caso particular de espalhamento da física clássica é frequentemente dado o nome de espalhamento Thomson.

da radiação emitida pelo elétron acelerado é

$$\mathbf{E}_I(R, t) = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon m_e c^2} \right) \frac{\mathbf{E}_0 \exp [\pm i(\omega t - kR + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]}{R}. \quad (3.4)$$

(O sinal negativo indica uma defasagem de π em relação à onda incidente, já que $\exp(i\pi) = -1$). A quantidade entre parêntese, r_e , é frequentemente identificada como raio clássico do elétron:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi m_e c^2}. \quad (3.5)$$

Tratando-se de uma onda eletromagnética, ocorre também transmissão de energia. A partir da amplitude do campo é possível calcular o fluxo de energia transmitido pela onda através de uma superfície por

$$\phi = \frac{1}{2} \epsilon c |\mathbf{E}_I|^2, \quad (3.6)$$

que é medida, no Sistema Internacional, em quantidade de energia por unidade de área, por unidade de tempo.

Experimentalmente, no entanto, a intensidade de uma onda é geralmente medida por instrumentos como cintiladores, que contam o número de fótons que atinge a área do detector. Nesse caso, o fluxo de quantidade de fótons por unidade de área, por unidade de tempo será

$$\Phi = \frac{\frac{1}{2} \epsilon c |\mathbf{E}_I|^2}{E_\gamma}, \quad (3.7)$$

onde E_γ é a energia de um fóton. E a intensidade, o número de fótons por unidade de tempo, será o fluxo vezes a área do detector:

$$I = A \times \Phi. \quad (3.8)$$

A possibilidade de se tratar a radiação tanto como ondas eletromagnéticas quanto partículas pontuais (fótons) segue do princípio da dualidade onda-partícula da

mecânica quântica. Assim, se no lugar de um elétron localizado num ponto for considerada uma distribuição volumétrica de elétrons no espaço — i.e. descrita por uma função de densidade $\rho(\mathbf{r})$, medida em número de elétrons por unidade de volume — então a contribuição total de todos os elétrons, pelo princípio da superposição dos campos, será simplesmente a soma vetorial das ondas espalhadas a partir de cada infinitésimo de volume ΔV :

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{R}, t) = \sum_i \rho(\mathbf{r}_i) \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}, t) \Delta V_i. \quad (3.9)$$

E quando $\Delta V_i \rightarrow 0$, i.e. para uma distribuição contínua, como ocorre para uma nuvem eletrônica,

$$\sum_i \rho(\mathbf{r}_i) \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}, t) \Delta V_i \rightarrow \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{E}_I(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) dV. \quad (3.10)$$

Desse modo, tomando o limite $\Delta V \rightarrow 0$ e substituindo a relação vetorial $k|\mathbf{R} - \mathbf{r}| = \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})$ na Equação 3.4, a amplitude do campo irradiado por uma distribuição ρ passa a ser

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{R}, t) = -r_e \mathbf{E}_0 \exp(\pm i\omega t) \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\exp[\pm i((\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R})]}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dV. \quad (3.11)$$

Sabendo que as distâncias entre elétrons são da ordem de grandeza das distâncias interatômicas, $\sim 1\text{\AA}$, enquanto em experimentos de DRX as distâncias características entre fonte, amostra e detectores são da ordem de metros, $\sim 1m$, cabe a aproximação de que dentro do volume no qual é feita a integral da Equação 3.11, as quantidades $|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ e $\mathbf{k}'$ possuem variações desprezíveis, de modo que ambas podem ser consideradas constantes no volume no qual é definido o cálculo da integral, tornando a amplitude da radiação espalhada pela distribuição aproximadamente

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{R}, t) \approx -r_e \mathbf{E}_0 \frac{\exp[\pm i(\omega t - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R})]}{R} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(\pm i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV, \quad (3.12)$$

onde foi definido o vetor recíproco $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, que se relaciona com a variação na direção da onda (ou equivalentemente, com a variação no momento linear dos fótons que

compõem o feixe de radiação incidente)

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{\mathbf{s}}' - \hat{\mathbf{s}}). \quad (3.13)$$

A integral em Equação 3.12 define o chamado fator de forma f da distribuição de elétron ρ :

$$f(Q) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(\pm i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV, \quad (3.14)$$

que depende da distribuição espacial dos centros espalhadores (dada pela função $\rho(\mathbf{r})$) e da direção da medição ($\hat{\mathbf{s}}$, contido em $\mathbf{Q}$). Ou seja, comparando a amplitude da onda espalhada por uma carga pontual, Equação 3.4, com a amplitude da onda espalhada por uma distribuição de elétrons no espaço, Equação 3.11, é possível ver que a amplitude da onda espalhada pela distribuição de elétrons, detectada a uma distância grande em relação às posições relativas entre os mesmos, é igual à amplitude da onda espalhada por um elétron vezes o fator de forma da distribuição. Assim, é o fator de forma que define a magnitude da intensidade espalhada pela distribuição, que será:

$$I(\mathbf{Q}) = I_{Th} |f(\mathbf{Q})|^2, \quad (3.15)$$

onde se verifica as dependências angular e estrutural da intensidade difratada por uma distribuição de elétrons livres.

Além disso, convencionando um sinal para a função exponencial em Equação 3.14, percebe-se que a integral é a transformada de Fourier da densidade ρ , i.e. o fator de forma para o espalhamento de uma distribuição $\rho(\mathbf{r})$ é dado pela transformada de Fourier³ da função $\rho(\mathbf{r})$:

$$f(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.16)$$

³A transformada de Fourier de uma função $f(\mathbf{x})$ é definida como

$$F(\mathbf{Q}) = A \int f(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x}^3,$$

onde A é um fator de normalização que pode ser escolhido de modo que a transformada de Fourier inversa de $F(\mathbf{Q})$ seja igual a $f(\mathbf{x})$.

Assim, se ρ representa a densidade de carga da nuvem eletrônica de um átomo⁴ então sua transformada de Fourier permitirá calcular a intensidade da onda espalhada pelo átomo dado.

3.2.1 Espalhamento de um feixe de raios X por um arranjo periódico de átomos

Agora, para um feixe de raio X incidente sobre um arranjo periódico de átomos, a interação dos raios do feixe com as eletrosferas dos átomos resultará em raios espalhados, que sofrerão interferência uns dos outros, caso as dimensões espaciais do período do arranjo sejam da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do feixe de raio X. Quando a geometria do arranjo de átomos for tal que a interação dos raios espalhados é construtiva, o efeito observado será um feixe dissidente refletido pelo arranjo de átomos.

Um caso simples para avaliar essa condição é para um arranjo de átomos organizados em planos paralelos, com o feixe formando um ângulo θ em relação aos planos. Se a distância entre os planos consecutivos é d , a diferença entre distâncias percorridas por raios espalhados por planos consecutivos é de $2d \sin \theta$ (Figura 3.1). Para que a interferência entre esses dois raios seja construtiva, é necessário que essa diferença de caminhos percorridos seja um múltiplo inteiro de seu comprimento de onda, $n\lambda$, onde n é um inteiro. Assim, a condição de difração para um conjunto de planos paralelos espaçados por d é

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (3.17)$$

Em um material cristalino, onde haverá periodicidade em longa escala de um dado arranjo de átomos, podem haver diversas famílias de planos paralelos que satisfazem a condição esboçada pela Equação 3.17, chamada também de Lei de Bragg.

Convenciona-se denotar tais famílias de planos paralelos por uma trinca de índices inteiros, h , k e l ; ou, na notação cristalográfica convencional, hkl , chamados

⁴A função de densidade de carga para a eletrosfera de um átomo é obtida do módulo ao quadrado da solução da equação de Schrödinger para as camadas de valência do átomo, $\rho(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2$. Como, na prática, isso seria muito complicado para átomos que não o de hidrogênio, normalmente se utiliza a chamada aproximação esferossimétrica para o fator de forma de átomos, que é da forma

$$f(Q) = \sum_i a_i \exp(-b_i Q^2) + c,$$

com os coeficientes empíricos a_i , b_i e c , chamados coeficientes de Cromer-Mann, obtidos de tabelas para cada espécie iônica. Há ainda efeitos de absorção e ressonância que precisam ser levados em conta no cálculo do fator de espalhamento atômico.

Figura 3.1 - Representação da difração de raios X por um arranjo de átomos organizados em planos paralelos. Para que ocorra interferência construtiva entre as ondas, o comprimento do caminho ABC deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

Fonte: C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, Vol. 7. Oxford University Press, USA, 2002.

índices de Miller e definidos como inversos dos pontos nos quais um plano é interceptados pelos três eixos — **a**, **b** e **c** — que definem o sistema de coordenadas de um dos sistemas cristalinos existentes, cujas propriedades são resumidas na Tabela 3.2 e esboçados na Figura 3.2.

Tabela 3.2 - Sistemas cristalinos e os parâmetros definidores. a , b e c são os comprimentos dos eixos do sistema de coordenadas da célula unitária, e α , β e γ , os ângulos entre os eixos.

Sistema	Parâmetros
Trigonal	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$
Hexagonal	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: autor da dissertação.

Então, cada família de planos hkl definirá um ângulo θ no qual o feixe incidente é espalhado de maneira construtiva pelos átomos dos planos, com intensidade dependente dos fatores de forma desses átomos (cf. Sç. 3.2.1). Cada reflexão que ocorre

Figura 3.2 - Representações das células unitárias convencionais para cada uma das 14 redes de Bravais.

Fonte: autor da dissertação.

em um certo ângulo θ_{hkl} de intensidade I_{hkl} é chamada de reflexão de Bragg, ou ainda reflexão hkl .

De modo análogo ao que acontece com uma distribuição de elétrons, a intensidade espalhada por um cristal será dependente da transformada de Fourier da densidade eletrônica dos centros espalhadores do cristal — das eletrosferas de seus átomos constituintes. A transformada de Fourier da densidade eletrônica do cristal é chamada de fator

de estrutura $F(Q)$ do cristal, e define a intensidade de uma reflexão por uma família de planos hkl:

$$I_{hkl} = I_{Th} |F_{hkl}(2\theta)|^2. \quad (3.18)$$

Há de se notar que essa é a intensidade difratada por um cristal perfeito: sem defeitos e infinito.

3.3 Método de Rietveld

É comum em diversas áreas das ciências naturais, e também algumas humanas, a ideia de ajustar um modelo teórico a um conjunto de dados experimentais através do controle de alguns parâmetros livres; o exemplo mais trivial sendo o de um modelo linear: os coeficientes linear e angular de uma reta são obtidos por meio de algum método de modo que a reta definida por eles se ajuste o melhor possível aos dados experimentais, onde o “melhor possível” é definido em relação ao método de ajuste utilizado, viz. mínimos quadrados. Em essência, é isso o método de Rietveld; os dados experimentais consistindo num padrão de difração e o modelo teórico, num certo número de parâmetros livres que descrevem aspectos estruturais e instrumentais do experimento.

3.3.1 Introdução

Desenvolvido no final da década de 60 por H. Rietveld, ^[17] inicialmente para dados obtidos de difração de nêutrons e só posteriormente adaptado para experimentos de difração de raios X, por Young, ^[18, 19] o método de refinamento de padrões de difração chamado método de Rietveld consiste no ajuste de um padrão de difração simulado a partir de uma estrutura hipotética ao padrão de difração medido, por meio do ajuste gradual dos parâmetros que definem o padrão de difração simulado.

Trata-se, portanto, de um método de refinamento de estrutura, não de solução, já que é necessário um modelo inicial aproximado da estrutura real a ser estudada; por isso, o método também é chamado de refinamento de Rietveld.

3.3.2 Mínimos quadrados

Em geral, as implementações do refinamento de Rietveld usam o método dos mínimos quadrados para ajustar o padrão de difração calculado ao padrão de difração medido, obtido do experimento de difração de raios X. Isto é, a quantidade a ser mini-

mizada é uma soma do tipo

$$M = \sum_i w_i (Y_{o,i} - Y_{c,i})^2, \quad (3.19)$$

onde w_i é um fator de peso, tomado como a variância da i -ésima medida, que é $Y_{o,i}$, a intensidade observada no ângulo $2\theta_i$, obtida do padrão de difração medido; $Y_{c,i}$ é intensidade calculada no i -ésimo ponto, dada pela função que representa o modelo teórico, que em geral é da forma $Y_{c,i} = Y(2\theta_i; p_1, p_2, \dots, p_n)$, dependente do ângulo 2θ , que é o ângulo do i -ésimo ponto do padrão de difração, e dos parâmetros p_j , que descrevem aspectos estruturais e instrumentais do experimento. São esses os parâmetros livres a serem ajustados para minimizar a soma M definida na Equação 3.19. Há de se observar que cada ponto i corresponde univocamente a um valor do ângulo de Bragg, de modo que $Y_i = Y(2\theta)$.

Como mencionado em Sç. 3.2.1, a intensidade espalhada depende do fator de estrutura F_{hkl} de um cristal; especificamente, de seu módulo ao quadrado, de modo que a intensidade Y_i calculada num ponto i dependerá da soma das intensidades das reflexões hkl no ponto i , isto é

$$Y_i \propto \sum_{hkl} |F_{hkl,i}|^2. \quad (3.20)$$

A intensidade de uma reflexão hkl dada pela Equação 3.18 é para um cristal ideal — infinito e sem defeitos, dependendo apenas do fator de estrutura do cristal. Na realidade, existem diversas características intrínsecas à amostra analisada ou ao equipamento experimental que também interferirão na intensidade difratada observada. Levando em conta essas outras influências, a intensidade num ponto $2\theta_i$ pode ser escrita como

$$Y_{c,i} = Y_{b,i} + \sum_{hkl} s \times m_{hkl} \times L_{hkl,i} \times \phi_{hkl,i} \times A_{hkl,i} \times O_{hkl,i}, \quad (3.21)$$

onde

- s é o fator de escala, que aumenta ou diminui a intensidade calculada de todo o padrão para que este se adéque às medições, cuja escala depende do tempo de contagem para cada passo i , além da intensidade do tipo de radiação utilizado;

- m_{hkl} é a multiplicidade da reflexão hkl, um inteiro que conta o número de planos que contribuem com uma mesma reflexão hkl;
- $L_{\text{hkl},i}$ é o fator Lorentz-polarização no ponto $2\theta_i$, que junta os fatores instrumentais dependentes de θ que influenciam a intensidade: o tempo em que um cristal em movimento permanece na posição em que há uma reflexão hkl e a polarização da onda espalhada;
- $\phi_{\text{hkl},i}$ é o valor, no ponto 2θ , da função de perfil da reflexão hkl, isto é, a função que descreve o formato do pico de intensidade da reflexão hkl, e.g. gaussiano, lorentziano ou Voigt, este uma convolução dos outros dois;
- $A_{\text{hkl},i}$, a correção de absorção que leva em conta a radiação que é absorvida pela amostra, em vez de espalhada;
- $O_{\text{hkl},i}$ é o fator de orientação preferencial, que corrige a possível distribuição não aleatória da orientação dos cristais em uma amostra de pó;
- e $Y_{b,i}$ é o valor da radiação difusa de fundo (*background*) no ponto $2\theta_i$, que inclui também possíveis fases amorfas presentes na amostra.

O fator de ponderação w_i da i -ésima medição é obtido a partir da variância de $Y_{o,i}$, e geralmente é tomado como $w_i = 1/Y_{o,i}$, dando um peso maior na soma para pontos do difratograma pertencente a picos.

Cada modelo para os diversos fatores que contribuem para a intensidade difratada pode trazer parâmetros que definirão a intensidade $Y_{c,i}$ calculada num ponto $2\theta_i$, incluindo os parâmetros estruturais do cristal. Assim, o conjunto de parâmetros $p_1, p_2, \dots, p_n$, que descreve o modelo estrutural e instrumental do experimento de DRX, define um ponto $(p_1, p_2, \dots, p_n)$ num espaço n -dimensional, e esse ponto é um extremo⁵ da função $M = M(p_1, p_2, \dots, p_n)$ se

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0, \quad (3.22)$$

para todo j .

Nesse ponto o procedimento diverge dos métodos de mínimos quadrados tradicionais. Uma vez que a função para o cálculo da intensidade teórica, $Y_{i,c}$, é uma função composta que inclui também funções transcendentais, como funções trigonométricas, é

⁵É bem conhecido do cálculo de uma variável que os extremos de uma função $f(x)$ são tais que $\partial_x f(x) = 0$. Para funções de mais de uma variável é análogo: um ponto $(a_1, a_2, \dots, a_n)$ é um extremo da função $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, se satisfaz as n equações $\partial_k f(a_1, \dots, a_k, \dots, a_n) = 0$, para $k = 1, 2, \dots, n$.

utilizada uma aproximação por séries de Taylor,⁶ que aproxima uma função por uma série de potências. Aplicando a aproximação de Taylor de primeira ordem para a intensidade calculada Y_c :

$$Y_{c,i}(p_j) = Y_c(a_i) + \sum_j \frac{\partial Y_{c,i}}{\partial p_j} \Delta p_j. \quad (3.23)$$

Além disso, desenvolvendo explicitamente a condição expressa em Equação 3.22:

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 2 \sum_k w_k (Y_{o,k} - Y_{c,k}) \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_j} = 0, \quad (3.24)$$

e substituindo a aproximação de Y_c de Equação 3.24:

$$\sum_k w_k \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_i} \left[Y_{o,k} - \left(Y_c(a_k) + \sum_j \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_j} \Delta p_j \right) \right] = 0. \quad (3.25)$$

Rearranjando os termos e utilizando a definição $\Delta Y_k = Y_{o,k} - Y_{c,k}(a_i)$, obtém-se o sistema de equações

$$\sum_k w_k \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_j} \left(\sum_i \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_i} \Delta p_i \right) = \sum_k w_k \Delta Y_k \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_j}, \quad (3.26)$$

com $j = 1, 2, \dots, N$, sendo N o número de parâmetros do modelo.

A expansão de Taylor é tão melhor conforme o ponto inicial $(a_1, \dots, a_N)$ está próximo do valor $(p_1, \dots, p_N)$. Como o conjunto de parâmetros $\{p_i\}$ descreve o modelo teórico — incluindo os modelos estruturas envolvidos — que deve se ajustar ao experimental, é por esse motivo que as estruturas utilizadas no refinamento devem ser próximas das estruturas reais a fim de que os resultados do refinamento sejam aceitáveis.^[20] (É por isso, aliás, que o método de Rietveld é também chamado de refinamento: já que é necessário um modelo inicial próximo ao modelo real para que o processo iterativo de

⁶Esse é outro passo em que pode ser útil uma analogia com o cálculo para funções de uma variável, donde é sabido que o valor de uma função $f(x)$ próximo a um ponto a pode ser aproximado por uma soma $f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + f''(a)(x-a)^2/2! + \dots + f^{(k)}(a)(x-a)^k/k! + \dots$. Se x for próximo de a , $(x-a)^2$ é bem menor que $(x-a)$ e pode ser feita a aproximação $f(a) \approx f(a) + f'(a)(x-a)$. Para o caso de n variáveis, como os n parâmetros dos quais depende a intensidade calculada, a aproximação no ponto $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ ao redor do ponto $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_n)$ é $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = \sum_{k=0}^{\infty} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^k \psi(\mathbf{x})/k!$. Também pode ser feita uma aproximação para o caso $\mathbf{x} \approx \mathbf{a}$: $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \approx \psi(\mathbf{x}) + (\mathbf{a} \cdot \nabla)\psi(\mathbf{x})$.

aproximações convirja a uma solução $(p_1, \dots, p_n)$ que seja um mínimo global de M , e não um mínimo local, ou falso mínimo.)

Expressando o sistema de N equações definidas pela Equação 3.26 na forma matricial,

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{v}, \quad (3.27)$$

sendo os coeficientes das matrizes $\mathbf{A}$, $\mathbf{x}$ e $\mathbf{v}$ dados por

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ij} &= \sum_k w_k \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_i} \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_j} \\ \mathbf{x}_j &= \Delta p_j \\ \mathbf{v}_j &= \sum_k w_k \Delta Y_k \frac{\partial Y_{c,k}}{\partial p_i} \end{aligned} \quad (3.28)$$

O procedimento consiste, então, em achar a inversa da matriz dos coeficientes, $\mathbf{A}^{-1}$, e a partir da solução do sistema, $\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{v}$, obter as variações dos parâmetros Δp_i do problema, que são as componentes do vetor $\mathbf{x}$.

As variações Δp dos parâmetros, obtidas como solução do sistema, não resultam na resolução do problema, mas, na melhor das hipóteses, em um modelo que melhor se aproxima dos dados experimentais. O refinamento, então, é iterativo: usa a solução de um sistema como modelo de entrada na iteração seguinte.

Considera-se que o refinamento convergiu quando a variação no modelo entre uma iteração e outra é menor que uma certa fração dos erros estimados pela matriz de coeficientes do sistema.

3.3.3 Resíduos do refinamento Rietveld

Para avaliar o refinamento de um padrão de difração ao seu final, existem alguns parâmetros residuais definidos tendo como base as diferenças entre modelo e experimento que quantificam a qualidade do ajuste obtido.

O resíduo mais utilizado é o R ponderado pelo perfil, R_{wp} , que envolve diretamente a quantidade minimizada M (cf. Equação 3.19) e é definido como

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{c,i} - Y_{o,i})^2}{\sum_i w_i Y_{o,i}}}. \quad (3.29)$$

Num caso ideal em que o modelos se ajustasse o melhor possível às medições, o

desvio padrão resultaria em $w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/(Y_{c,i} - Y_{o,i})^2$, de modo que $w_i(Y_{c,i} - Y_{o,i})^2 = 1$. O fator R_{exp} para esse caso ideal corresponde ao melhor ajuste possível para um dado conjunto de dados experimentais:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i Y_{o,i}^2}}, \quad (3.30)$$

onde N é o número de medições (pontos $2\theta_i$ no padrão de difração), e P o número de parâmetros sendo ajustados.

Para medir o quanto um ajuste se aproxima do melhor ajuste possível para o conjunto de dados, é definido ainda o χ^2 , por vezes também chamado de GOF, acrônimo para *goodness of fit*, definido pela razão entre R_{wp} e R_{exp} :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (3.31)$$

Por construção, quanto mais próximo de 1 estiver o χ^2 de um ajuste, o mais próximo de seu melhor ajuste possível ele está.

Na difração de monocristais, como há a possibilidade de se medir os fatores de estrutura F_{hkl} de cada reflexão hkl , é possível ser feita a comparação de um fator de estrutura observado $F_{o,hkl}$ com o fator de estrutura teórico calculado a partir do modelo $F_{c,hkl}$. Dessa comparação é definido o resíduo R_{F^2} que medirá o quão bem o modelo estrutural está se ajustando ao padrão de difração observado, sem envolver os parâmetros de perfil.

$$R_{F^2} = \frac{\sum_{hkl} (|F_{o,hkl}|^2 - |F_{c,hkl}|^2)}{\sum_{hkl} |F_{o,hkl}|^2}. \quad (3.32)$$

Em difração de pó, não é possível medir F_o diretamente por causa da sobreposição de reflexões. Há, no entanto, um modo de contornar esse problema, proposto pelo próprio Hugo Rietveld, que consiste em atribuir cada ponto do padrão de difração às reflexões $F_{o,hkl}$ de maneira proporcional à contribuição de cada hkl de acordo com o modelo calculado. Isto é, dado um $2\theta_i$ do padrão de difração medido, é sabido, a partir do modelo teórico, qual é a intensidade $I_i = I(2\theta_i)$ naquele ponto a partir da soma de cada reflexão hkl em $2\theta_i$: $I_i = \sum_{hkl} I_{hkl,i}$. Com isso é possível calcular o peso $w_{hkl,i}$ da contribuição de cada reflexão hkl ao ponto i por $w_{hkl,i} = I_{hkl,i}/I_i$ e usar esses pesos para

estimar a intensidade observada devida à reflexão hkl no ponto i por $I_{O,hkl,i} \sim w_{hkl,i} I_{O,i}$, sendo $I_{O,i}$ a intensidade medida no ponto i — que pode ser uma superposição de mais de uma reflexão hkl.

Os valores para cada resíduo, que indicam se o modelo resultado é um bom representante da estrutura da amostra dependerão do tipo de material estudado e do arranjo experimental. Em mineralogia, por exemplo, onde frequentemente uma única amostra pode possuir dezenas de fases diferentes, são publicadas análises com R_{wp} maior que 30% para um R_{exp} na faixa de 15%, que resulta em $GOF \sim 2$. Para materiais com alto grau de cristalinidade, um R_{wp} até 10% é considerado ótimo, e entre 10 e 20%, aceitável. Mas em última instância, o julgamento sobre a adequação do modelo teórico ao experimental recai sobre os pesquisadores, que devem levar em conta também os resultados visuais do refinamento, que consistem no padrão de difração calculado comparado ao padrão de difração experimental, junto com os fatores R , para decidir se o refinamento pode ser considerado bem-sucedido.

3.4 Análise quantitativa de fases – QPA

Frequentemente, nos diversos ramos da ciência dos materiais, é necessário fazer análises de amostras que retornem resultados quantitativos sobre a composição da mesma, e.g. composição química ou estrutural.

No caso da difração de raios X, para materiais que são constituídos por mais de um tipo de estrutura cristalina, existem métodos que permitem estimar proporções relativas entre as fases presentes no material. Isso porque, como já visto em Sç. 3.2, na difração de um pó, a intensidade medida de uma reflexão relaciona-se a características intrínsecas à estrutura, além de fatores instrumentais. Assim, quando houver mais de uma estrutura presente no pó, as intensidades das reflexões das fases também poderão ser relacionadas às proporções em que cada fase está presente na amostra analisada.

As técnicas de determinação de proporções de fases por difração de raios X são usualmente chamadas de análise quantitativa de fases, ou AQF, ou ainda de QPA, do acrônimo inglês para *quantitative phase analysis*, empregado para designar esses tipos de técnicas.

Existem abordagens que levam em conta picos individuais de cada fase, utilizados desde a década de 30, através das intensidades relativas de cada reflexão. Pelo fato de que esses métodos utilizam picos isolados para quantificação de abundâncias de fases, alterações nas intensidades dos picos por aspectos intrínsecos à amostra, como orientação preferencial ou micro absorção — que têm influência na intensidade dependente do ângulo 2θ , e, por isso, interferem de modo não uniforme ao longo do intervalo angular em que foi medido um padrão de difração — acabam interferindo nos resultados.

Os métodos baseados no refinamento de Rietveld utilizam o padrão de difração inteiro, e tratam os pesos relativos de cada fase como parâmetros a serem refinados junto com os outros parâmetros que já são considerados pelo método. As implementações dos métodos baseados em Rietveld geralmente assumem que a soma das frações das fases cristalinas é um, ou seja, que não há frações amorfas. Ainda assim, há métodos que utilizam materiais padrão internos que permitem contornar essa limitação, tornando possível a AQF para materiais com frações de fases amorfas.

Outros fatores que podem interferir significativamente nos resultados de uma AQF baseada em um refinamento Rietveld são quaisquer parâmetros da estrutura usada no refinamento que interfiram de maneira perceptível na intensidade dos picos em função do ângulo 2θ , como os fatores de vibração térmica dos átomos da célula unitária, orientação preferencial ou absorção da radiação incidente pela própria amostra.

3.4.1 Métodos tradicionais de análise quantitativa de fases

Na difração de pó, a intensidade difratada por uma certa reflexão hkl de uma amostra pode ser expressa (cf. Sç. 3.3) por

$$I_{\text{hkl},i} \sim L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},i}|^2 A_i P_{\text{hkl},i}, \quad (3.33)$$

e depende, além da intensidade do feixe de raio X incidente, do fator Lorentz-polarização L_{hkl} , e também de propriedades referentes à fase i , como os fatores de correção de absorção A_i e orientação preferencial $P_{\text{hkl},i}$.

Nos métodos tradicionais de AQF é considerado que, em uma amostra com mais de uma fase, a intensidade difratada pelos planos hkl da i -ésima fase presente na amostra, também é afetada por propriedades referentes à abundância da mesma, a saber, de sua fração volumétrica f_i , e do volume V_i da célula unitária. Assim sendo, a intensidade da reflexão hkl passa a ser

$$I_{\text{hkl},i} = I_0 \frac{f_i}{V_i} L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},i}|^2 A_i P_{\text{hkl},i}. \quad (3.34)$$

Tomando cuidados experimentais na síntese da amostra e na preparação do experimento de difração, o fator de orientação preferencial pode ser tomado como $P_{\text{hkl},i} = 1$. O fator de Lorentz-polarização, por sua vez, depende apenas do ângulo 2θ (cf. Sç. 3.2). Sobra ainda o fator de absorção de cada amostra a ser determinado.

Para experimentos de DRX com geometria Bragg-Bretano, o fator de absorção

A_i não possui dependência angular em 2θ , e é dado em função do coeficiente de absorção de massa médio da amostra, μ^* , de acordo com

$$A_i = \frac{1}{2\mu^*}. \quad (3.35)$$

O coeficiente μ^* pode ter seu valor teórico calculado pela média ponderada dos coeficientes de absorção μ_i de cada componente i da amostra,

$$\mu^* = \sum_i \mu_i W_i, \quad (3.36)$$

sendo ponderado pelos pesos W_i de cada componente, que podem ser estimados por uma análise de fluorescência de raios X. O fato de que esse cálculo depende de outra análise pode tornar essa via menos desejada, além de que o cálculo do coeficiente teórico de absorção não inclui a porosidade da amostra.

Alternativamente, é possível medir o coeficiente de absorção médio μ^* da amostra diretamente. Para uma quantidade do material de espessura d , utilizando uma fonte de mesmo comprimento de onda que a fonte de raio X que for utilizada para o experimento de difração, e medindo as intensidade I_0 , incidente, e I , que atravessa a amostra, e lembrando que a absorção de intensidade por um material de densidade ρ e espessura d é

$$I = I_0 \exp(-\mu^* \rho t), \quad (3.37)$$

basta medir a densidade do material e resolver essa equação para μ^* .

Uma abordagem mais geral e mais simples consiste na utilização de um material padrão. Adicionando uma quantidade f_P do material padrão na amostra a ser analisada, e notando que a intensidade difratada por uma reflexão hkl do material padrão será

$$I_{hkl,P} = I_0 \frac{f_P}{V_P} L_{hkl} |F_{hkl,P}|^2 A_P P_{hkl,P}, \quad (3.38)$$

com o mesmo fator de absorção médio A_P da mistura, tomando a razão entre as inten-

sidades difratadas de um pico da fase i com um pico do padrão,

$$\frac{I_{\text{hkl},i}}{I_{\text{hkl},P}} = \frac{I_0 \frac{f_i}{V_i} L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},i}|^2 A_i P_{\text{hkl},i}}{I_0 \frac{f_P}{V_P} L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},P}|^2 A_P P_{\text{hkl},P}} = \frac{f_i V_i L'_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl}',i}|^2}{f_P V_P L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},P}|^2}. \quad (3.39)$$

E a fração da fase i pode ser determinada.

3.4.2 Métodos de análise quantitativa de fases baseados em Rietveld

Num sistema com mais de uma fase cristalina, a intensidade de uma reflexão hkl da uma fase α pode ser expressa por

$$I_{\text{hkl},\alpha} = m_{\text{hkl}} \frac{w_\alpha}{\rho_\alpha} L_{\text{hkl}} A_{\text{hkl}} O_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl},\alpha}|^2 \quad (3.40)$$

que, em relação à intensidade difratada por um sistema com uma só fase, Equação 3.21, inclui a densidade ρ_α da célula unitária e a fração w_α da fase α , e os outros fatores são os mesmos definidos na equação supracitada. Num sistema com mais de uma fase presente, se ocorrer que

$$\sum_{\alpha} w_\alpha = 1, \quad (3.41)$$

isto é, se todas as fases presentes forem cristalinas, então as frações w de cada fase são considerados parâmetros a serem refinados pelo método de Rietveld, e as abundâncias relativas entre as fases presentes podem ser determinadas.

Hill e Howard ^[21] mostraram que a fração mássica W_α de uma fase α em uma mistura onde todas as fases constituintes são cristalinas é

$$W_\alpha = \frac{s_\alpha(ZMV)_\alpha}{\sum_i s_i(ZMV)_i}. \quad (3.42)$$

Isso torna desnecessário a utilização de um padrão interno em métodos de AQF baseados em Rietveld.

No caso de difração de pó, os principais fatores de erro na análise quantitativa de fases são os efeitos de textura (orientação preferencial), que interferem nas intensidades das reflexões de maneira dependente dos índices hkl , e micro absorção.

4 FASES NO SISTEMA $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

Existe uma infinidade de motivações para estudar fases cristalinas em sistemas constituídos por UO_2 e outros compostos; motivações que vão além da dopagem de pastilhas por venenos queimáveis. Há, por exemplo, os chamados combustíveis de óxidos mistos (também chamados combustíveis MOX, da sigla em inglês), que consistem na mistura de óxidos de materiais físséis, sendo o tipo mais comum a mistura de urânio depletado com plutônio. Também é recorrente o uso de UO_2 dopado como simulação de combustível irradiado — já que este apresenta uma certa porcentagem atômica de impurezas análogas ao combustível utilizado — com o fim de realizar estudos sobre armazenamento de combustível queimado.

Por esses e outros motivos, existe uma literatura considerável sobre as características físicas e químicas do UO_2 , sua estabilidade, defeitos estruturais e sua influência em aspectos macroscópicos da liga de UO_2 , como durabilidade e condutividade térmica, e como se comporta em misturas com outros compostos.

Para o caso estudado neste trabalho, o sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$, devido ao fato de que sua utilização em grande escala não é uma alternativa ainda difundida, não existe uma literatura tão extensa como ocorre no caso do combustível baseado em $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, este já largamente utilizado em reatores de água leve. Mesmo assim, devido às similaridades físicas e químicas entre os óxidos de Er_2O_3 e Gd_2O_3 , em especial quanto às características relevantes para as ocasiões de fabricação, queima e armazenamento do combustível em que estiverem incorporados, é possível aplicar, por analogia, os conhecimentos que se tem sobre o sistema $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ e outras misturas de urânio com terras-raras para o $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$.^[22]

A forma na qual se utiliza, em reatores a água leve, combustíveis de misturas de UO_2 com outros compostos é em solução sólida. No caso de misturas de óxidos de urânio e de érbio, isso corresponde à solução sólida substitucional de fórmula estequiométrica $(\text{U}_{1-x}, \text{Er}_x)\text{O}_2$.

Pelas regras de Hume-Rothery para avaliação da probabilidade de solução sólida, os íons de érbio de Er_2O_3 devem ser facilmente incorporados à estrutura cristalina do UO_2 .^[23]

4.1 Estrutura do UO_2

A estrutura ideal do UO_2 estequiométrico tem simetria cúbica de corpo centrado. A célula unitária da rede cristalina é descrita pelo grupo espacial Fm-3m , com

Figura 4.1 - Célula unitária da estrutura cristalina do UO_2 . As esferas menores (vermelhas) representam os sítios onde estão localizados os íons de oxigênio; as esferas maiores (azuis), idem para os íons de urânio.

Fonte: Imagem gerada pelo autor da dissertação, por meio do o programa de visualização de estruturas cristalinas VESTA.^[24]

quatro átomos de urânio nas posições equivalentes $\langle 000 \rangle$ e oito átomos de oxigênio em $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rangle$. A célula unitária de estrutura cúbica de corpo centrado do UO_2 está representada na Figura 4.1.

Uma das características da estrutura fluorita¹ do UO_2 que dificulta seu entendimento é sua grande estabilidade estrutural frente à introdução de defeitos nos sítios intersticiais da rede cristalina. Um exemplo da formação de tais defeitos é o fenômeno de oxidação, o qual consiste na incorporação de íons de oxigênio nos interstícios da rede de UO_2 , aumentando a taxa O/M e tornando o composto hiper-estequiométrico — UO_{2+x} , sendo $x > 0$.

Conforme átomos de oxigênio entram ou saem da rede da urânica, esta mantém sua simetria cúbica para grandes valores de x em $\text{UO}_{2\pm x}$, mudando apenas o parâmetro de rede, que decresce de maneira linear e proporcional a $-x$ até valores de x entre 0,25 e 0,33.^[25] Soluções sólidas de UO_{2+x} com terras-raras, por sua vez, podem permanecer cúbicas até $x \approx 0,4$.^[26, 27]

Essa grande estabilidade acaba dificultando o entendimento dos mecanismos pelos quais defeitos são criados na rede; de modo que a forma com a qual tais defeitos são introduzidos nas redes são objeto de estudo até os dias atuais.^[27]

Assim, conforme x aumenta, num primeiro estágio, a estrutura de UO_{2+x} consiste em uma estrutura de $\text{U}_4\text{O}_{9\pm y}$, que ainda mantém a simetria cúbica do UO_2 original, ou de $\text{U}_3\text{O}_{7\pm z}$, este já com deformação na simetria cúbica, possuindo uma rede

¹Por se tratar da mesma estrutura do minério de fluorita (CaF_2), são geralmente chamadas de fluoritas as estruturas de fórmula química XY_2 , sendo X e Y dois elementos distintos, e grupo espacial Fm-3m , como é o caso da urânica estequiométrica.

de simetria tetragonal, com parâmetros de rede a e c tais que a razão c/a é maior ou menor que a unidade, mas ainda próxima — $c/a \approx 1$ — de modo que a estrutura não é muito diferente da rede original de UO_2 ; só depois ocorre a formação de U_3O_8 , de simetria ortorrômbica e de densidade muito menor que o UO_2 original, causando uma expansão no volume de óxido de urânio.

Na natureza, os minérios de UO_2 , chamados de uraninite (ou a variação *pitchblende*) apresentam uma coleção de fases não-estequiométricas de UO_{2+x} , em especial duas fases — $\text{UO}_{2,00-2,04}$ e $\text{UO}_{2,23-2,25}$. Além disso, as fases contidas no minério de uraninite apresentam características similares às fases de urânio em combustíveis queimados. A saber, resistência a dano por radiação, soluções sólidas com ThO_2 , CaO e R_2O_3 , sendo R um elemento de terra-rara.^[28]

4.1.1 Estrutura do UO_{2+x}

Devido a grande estabilidade estrutural da rede do $\text{UO}_{2\pm x}$ não-estequiométrico, a modelagem dos mecanismos de entrada e saída de átomos de oxigênio na rede da urânita ainda são objeto de debate mesmo após mais meio século de estudos.^[25]

Um dos modelos pioneiros proposto para explicar os mecanismos pelos quais ocorre a oxidação do UO_2 é o de Willis.^[29, 30] Nesse modelo, formulado para explicar dados obtidos através de difração de nêutrons, átomos de oxigênio não entram na célula de UO_2 individualmente, mas em pares, e em vez de ocuparem os interstícios da sub-rede dos átomos de oxigênio, (que seria a posição $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ na cela de UO_2), surgem dois tipos diferentes de oxigênios intersticiais: o primeiro é denotado O' , e está deslocado na direção $\langle 110 \rangle$ do sítio intersticial da fluorita; e o segundo tipo, chamado O'' , está deslocado na direção $\langle 111 \rangle$. Além disso, uma proporção dos átomos O da fluorita original dá lugar a vacâncias.

Esses agrupamentos de defeitos são chamados de aglomerados 2:2:2, ou aglomerados de Willis, referente aos três pares de oxigênios intersticiais O' , O'' e O_v . Ou seja, a estrutura hiper-estequiométrica é do tipo $\text{UO}_{2+x-y-z}\text{O}'_y\text{O}''_z$. A estrutura do grupamento 2:2:2, descrito pelo modelo de Willis para a oxidação do UO_{2+x} está esquematizada na Figura 4.2.

Existem outros modelos para a entrada de oxigênio na rede de UO_2 . Cálculos feitos por meio da técnica de DFT (*density functional theory*) sugerem mecanismos distintos dos agrupamentos de Willis, cuja estabilidade é questionável por tais abordagens que, em vez do esquema 2:2:2, sugerem que os átomos de oxigênio formam agrupamentos cuboctaédricos.^[31, 32]

Modelos de defeitos baseados em medições de condutividade elétrica mostraram que buracos de carga são mais móveis do que se acreditava. Isso assume que defeitos

Figura 4.2 - Modelo de oxidação na célula unitária do UO_2 proposto por Willis.^[29, 30]

Fonte: Bevan, D.J. M., I. E. Grey, and B.T.M. Willis. "The crystal structure of $\beta\text{-U}_4\text{O}_{9-y}$ " *Journal of Solid State Chemistry* 61.1 (1986): 1-7.

nas redes catiônica e aniônica são desprezíveis em relação aos defeitos de natureza eletrônica. De fato, devido a energia de formação muito maiores, defeitos na sub-rede de urânio são muito mais raros, exceto quanto a defeitos eletrônicos, como estados de valência oxidados, principalmente U^{5+} .^[33, 34]

4.2 Estrutura do Er_2O_3

Um dos grupos de elementos químicos de maior similaridade entre seus membros é o grupo das chamadas terras-raras. Fazem parte desse grupo os elementos lantanídeos (de La até Lu, do período 6 da tabela periódica dos elementos), junto com ítrio (Y) e escândio (Sc). Suas espécies iônicas são, em geral, trivalentes e as diferenças em suas características advêm principalmente das pequenas diferenças em seus raios iônicos.^[35, 36]

Uma característica de interesse para aplicação na área de tecnologia nuclear é a seção de choque de absorção de nêutrons, que é alta para vários dos elementos entre as terras-raras. Mas para a utilização como venenos queimáveis, como mencionando em Sç. 1, também é necessário que os subprodutos da reação de absorção de nêutrons tenham baixa seção de choque de absorção de nêutrons. Nesse caso, os elementos mais adequados para esse fim são Gd, Dy, Eu e Er.

Existem diversas fases estáveis de óxidos de érbio. Por exemplo, $\text{ErO}_{1,25}$, de

Figura 4.3 - Célula unitária da estrutura cristalina do Er_2O_3 . As esferas menores (vermelhas) representam os sítios onde estão localizados os íons de oxigênio; as esferas maiores (azuis), idem para os íons de érbio.

Fonte: Imagem gerada pelo autor da dissertação, por meio do o programa de visualização de estruturas cristalinas VESTA.^[24]

estrutura do tipo fluorita, é formado pela oxidação de filmes de érbio. O ErO , que tem estrutura cúbica de face centrada, oxida em vácuo pobre até Er_2O_3 , de estrutura cúbica de corpo centrado, e o óxido de érbio mais estável. Além desta, existem ainda duas outras fases cúbicas de Er_2O_3 . A Figura 4.3 traz uma representação da célula unitária do Er_2O_3 .

4.3 Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

Numa mistura prensada de $\text{UO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, onde R é um elemento do grupo de terras-raras, quando ocorre a formação de solução sólida, há usualmente a formação de $(\text{U}_{1-y}, \text{R}_y)\text{O}_2$ ou $(\text{U}_{1-y}, \text{R}_y)\text{O}_{2-x}$ dependendo do potencial redutor da atmosfera na qual a mistura foi sinterizada.^[37] E de acordo com as regras de Hume-Rothery,^[23] as características físicas dos íons R^{3+} — raio iônico e valência — além das características estruturais do óxido R_2O_3 — estrutura cristalina — facilitam a formação de solução sólida com o UO_2 .

4.3.1 Efeitos da incorporação de cátions de valência 3^+ na estrutura do UO_2

Quando um átomo trivalente R^{3+} é incorporado à rede de UO_2 no lugar de um U^{+4} , a carga efetiva resultante no sítio onde ocorreu a substituição é de -1 ; para conservar a eletroneutralidade da rede hospedeira, é necessária uma variação de carga efetiva de $+1$, que usualmente é obtida através da formação de uma vacância de oxigênio, ou uma transição de valência de íons de urânio.

A variação de carga resultante da formação de vacância de oxigênio é de $+2$,

já que a valência dos íons de oxigênio em UO_2 é de 2-, de modo que uma vacância de oxigênio O_v compensa a entrada de dois íons R^{3+} na rede.

O outro mecanismo compensador observado é a transição de valência de íons de urânio, que na rede UO_2 ideal se apresentam no estado de oxidação U^{4+} . Existem divergências sobre a proporção exata de U^{5+} e U^{6+} formados da oxidação dos íons U^{4+} , mas há acordo quanto à predominância de U^{5+} sobre U^{6+} .^[37, 38, 39, 40] A variação de carga nas transições $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ e $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ são, respectivamente, +1 e +2.

Levando em conta apenas a formação de íons U^{5+} , um íon de U^{4+} dá lugar a um R^{3+} e outro U^{4+} passa para o estado U^{5+} , ou seja, dois íons de urânio de valência 4+ desaparecem para cada íon de terra-rara incorporado. Assim, o produto resultante da reação de incorporação de um íon R^{3+} pode ser escrita como ^[41]

A formação de vacância, por sua vez, tem carga efetiva 2+, e por isso ocorre a cada dois íons de terra-rara incorporados na rede. Desse modo, levando em conta ambos os mecanismos, a incorporação de um íon R^{3+} na rede de UO_2 resulta em

Portanto, no caso da urânia estequiométrica, o parâmetro de rede do $(\text{U}_{1-y}, \text{R}_y^{3+})\text{O}_2$ deve depender dos tamanhos relativos dos raios das espécies iônicas U^{4+} , U^{5+} e R^{3+} e de duas frações. De fato, o parâmetro de rede para um cristal iônico do tipo fluorita de acordo com o modelo de esferas rígidas ^[37] é

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(\bar{r}_c + \bar{r}_a). \quad (4.1)$$

Para o caso da célula unitária de composição iônica $\text{U}_{1-2y}^{4+} \text{U}_y^{5+} \text{R}_y^{3+} \text{O}_2^{2-}$, os raios efetivos catiônico e aniônico são, respectivamente, $\bar{r}_c = (1 - 2y)r_{\text{U}^{4+}} + yr_{\text{U}^{5+}} + yr_{\text{R}^{3+}}$ e $\bar{r}_a = r_{\text{O}^{2-}}$, de modo que

$$a(y) = \frac{4}{\sqrt{3}} [(1 - 2y)r_{\text{U}^{4+}} + yr_{\text{U}^{5+}} + yr_{\text{R}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}]. \quad (4.2)$$

Para evidenciar como o parâmetro de rede varia com a quantidade y de íons R^{3+} incorporados e depende dos raios iônicos, é conveniente olhar a derivada de $a(y)$ em função de y :

$$\frac{da}{dy} = -2r_{U^{4+}} + r_{U^{5+}} + r_{R^{3+}}. \quad (4.3)$$

Desse modo, o parâmetro de rede da célula unitária de $(U,R)O_2$ aumentará ou diminuirá linearmente enquanto houver solução sólida, de acordo com o tamanho relativo do raio iônico de R^{3+} frente aos raios iônicos de U^{4+} e U^{5+} . Então, conforme aumenta a concentração de defeitos substitucionais na rede em solução sólida, seu parâmetro de rede deve variar monotonamente. Esse resultado também é dado pela lei empírica de Vegard ^[42]

Kim et al.^[43] e Yamanaka et al.^[44] obtiveram os seguintes parâmetros de rede para a solução sólida $(U_{1-y},Er_y)O_2$ em função de y :

$$\begin{aligned} \text{(Kim)} \quad a(y) &= 5,471 - 0,264y, & 0,0 < y < 0,2, \\ \text{(Yamanaka)} \quad a(y) &= 5,4695 - 0,2704y, & 0,0 < y < 0,1. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Ambos os resultados são compatíveis em relação ao coeficiente angular, sendo a discrepância no coeficiente linear provavelmente resultado de efeitos de oxidação, devido a diferenças nos modos de preparação: Yamanaka et al. sinterizaram as pastilhas três vezes, sendo a primeira e a terceira em atmosferas redutoras.

É importante notar, no entanto, que a diminuição do parâmetro de rede por solução sólida substitucional não implica necessariamente em aumento na densidade do material. Pois se, por um lado, o volume da célula unitária diminui com o aumento da incorporação de R^{3+} , por outro, a massa da célula diminui com a substituição de um íon de urânio por um íon mais leve de terra-rara.

Além disso, esse modelo supõe a formação de solução sólida monofásica. De fato, as características físicas dos íons R^{3+} — raio iônico e valência — além das características estruturais do óxido R_2O_3 — estrutura cristalina — facilitam a formação de solução sólida com o UO_2 , de acordo com as regras de Hume-Rothery.

No entanto, em misturas do tipo UO_2 - R_2O_3 , mesmo quando há incorporação completa do sesquióxido de terra-rara soluto, já foi observado a formação de diversos tipos de fases cristalinas. A existência de outros tipos de fase podem implicar em densidades ainda menores e menor resistência mecânica do material.

4.3.2 Fases em sistemas do tipo $\text{UO}_2\text{-R}^{3+}_2\text{O}_3$

Desde a década de 60 já há extenso conhecimento sobre a formação de solução sólida em sistemas $\text{UO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$. Para o sistema urânio-gadolínio, Beals et al.^[45, 46] analisaram a formação de solução sólida para uma vasta gama de rotas de preparo, variando parâmetros como atmosfera de sinterização, método de mistura e concentração de gadolínio. Tanto para atmosfera de hidrogênio quanto de argônio, a mistura $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ obedece à lei de Vegard até a concentração de $\sim 40 \text{ mol\%Gd}_2\text{O}_3$. A partir daí a taxa de contração do parâmetro de rede diminui. Os autores associam o efeito à taxa O/M das amostras, que são $(O/M) \approx 2,00$ até a mesma região de concentração $\sim 40 \text{ mol\%Gd}_2\text{O}_3$ e começa a decair para concentrações maiores. Assim, o comportamento do parâmetro de rede parece estar associado à perda de oxigênio por incorporação de íons de Gd^{3+} .

Fujino et al.^[47] estudaram o sistema U-Eu-O, para o qual foi observada uma estrutura romboédrica de estequiometria $\text{Eu}_6\text{UO}_{12}$. Tendo aquecido a mistura $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ a 1400°C em vácuo, houve formação de solução sólida $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ até $y = 0,51$; a partir daí e até $y = 80$, há coexistência das fases fluorita e romboédrica, e após $y = 0,81$ apenas são observadas as reflexões da romboédrica. Para $y = 0,1$, é observada também uma pequena quantidade de uma segunda fase fluorita, com parâmetro de rede maior que a fase principal, mas que desaparece conforme y aumenta. Para outras misturas, no entanto, foram observadas reflexões mais proeminentes de uma segunda fase fluorita. Desgranges et al.^[48, 49] observaram a coexistência de duas estruturas do tipo fluorita no sistema $\text{UO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ e propuseram a existência de um *gap* de miscibilidade — isto é, dentro de um certo intervalo de concentração de dopante, há a coexistência de duas fases de simetria fluorita; conforme a fração do dopante utilizado na síntese da pastilha varia, as frações de cada uma das fases também mudam, e quando a concentração de dopante sai da região definida pelo *gap* de miscibilidade, volta a ser formado um sistema com solução sólida monofásica.

Fases romboédricas também foram observadas em outros sistemas U-R-O. No sistema U-La-O, por exemplo, já foi reportada a formação de microdomínios de fases três fases diferentes, denominadas R_I , R_II e R_III . Estequiometricamente, as três fases não são muito distintas, e a existência de cada uma das fases depende da composição química e da temperatura. A deformação na rede causada pela diferença entre os raios iônicos de U^{4+} e seus estados oxidados seria responsável pela formação desses microdomínios de estruturas romboédricas.

4.3.3 Oxidação da solução $(\text{U,R})\text{O}_2$

A incorporação de íons trivalentes de terras-raras também interfere na atuação dos mecanismos de oxidação da estrutura cristalina do composto.

No modelo de Park e Olander, os íons de Gd são considerados defeitos isolados na sub-rede catiônica, e por terem uma valência de 3^+ , menor que a valência original do sítio, que é de 4^+ , eles acabam com uma carga efetiva negativa, repelindo oxigênios (carga 2^-) e inviabilizando ocupação intersticial por átomos de oxigênio ao redor do defeito.^[50] Isso implicaria numa menor taxa de oxidação para soluções $(U,R^{3+})O_2$.

E, de fato, essa retardação na taxa de oxidação do composto $(U,R)O_2$ é observada. Quando se tem UO_2 misturado com uma terra-rara ou algum elemento trivalente, observa-se uma retardação na formação de U_3O_8 e a estrutura cúbica é mantida por um maior grau de oxidação, i.e., o dopante funciona como um estabilizador da simetria cúbica da estrutura.^[51]

4.4 Princípios de Sinterização

A sinterização de um pó compactado consiste, em termos gerais, no processo em que ocorre um aumento de coesão do mesmo por aplicação de calor e eventualmente pressão.^[52]

Para uma descrição conceitual dos mecanismos termodinâmicos da sinterização de pós, leva-se em conta apenas duas propriedades das interfaces dos grãos: sua superfície específica γ e a superfície total A . A superfície específica é uma densidade superficial de energia interfacial, de modo que o produto γA é a energia total das interfaces dos grãos do pó, e é a redução dessa energia a força motriz da sinterização.

De fato, escrevendo explicitamente a variação dessa energia,

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma(\Delta A), \quad (4.5)$$

vê-se que ela possui contribuição de dois termos, e que sua redução ($\Delta(\gamma A) < 0$) depende das variações da superfície específica $\Delta\gamma$ e da área interfacial total ΔA , sendo que uma deve ter um sinal oposto ao da outra, já que $\gamma, A > 0$. O que se observa é que $\Delta\gamma < 0$, i.e. há uma redução da superfície específica, fenômeno relacionado à densificação, de modo que $\Delta A > 0$, este relacionado ao crescimento dos grãos, que é um aumento no tamanho médio dos mesmos. (Ver Figura 4.4.)

Podem influenciar no processo de sinterização de um material tanto aspectos intrínsecos do mesmo, e.g. homogeneidade, distribuição de tamanhos de partículas, entre outros; como fatores do processo, e.g. tratamento térmico, atmosfera utilizada, etc. A Tabela 4.1 resume alguns dos parâmetros que podem influenciar no processo de sinterização de um material.

Processos de difusão ocorrerão caso seja fornecida uma energia mínima cha-

Figura 4.4 - Representação bidimensional dos processos envolvidos na sinterização de um material. A diminuição de $\Delta\gamma$ está associada à diminuição dos espaços entre grãos, enquanto ΔA acarreta no crescimento dos mesmos.

Fonte: Kang, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Butterworth-Heinemann, 2004.

Tabela 4.1 - Variáveis que afetam a sinterabilidade de um material.

Variáveis do material	<p>Pó: forma, tamanho, distribuição de tamanhos, aglomeração, homogeneidade da mistura etc.</p> <p>Química: composição, impureza, estequiometricidade, homogeneidade química etc.</p>
Variáveis do processo	<p>Temperatura, tempo, pressão, atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento etc.</p>

Fonte: Adaptada de [52].

mada energia de ativação, que dependerá da espécie iônica sendo difundida e do processo de difusão em si, que pode ser superficial, de contorno ou volumétrico, sendo cada um desses tipos de fenômenos definidos pela região do grão em que ocorre transmissão de matéria. A difusão superficial tem a menor energia de ativação, enquanto a volumétrica tem a maior.

Esses processos de difusão são alguns dos mecanismos de transporte de massa,

responsáveis pelos efeitos de crescimento de grãos e densificação.

5 METODOLOGIA

Para caracterização estrutural do efeito da dopagem de Er_2O_3 na microestrutura do UO_2 , foram sinterizadas quatro pastilhas com diferentes teores de érbia, além de uma pastilha de UO_2 puro, que seriam posteriormente pulverizadas e analisadas por difratometria de raios X de pó.

As concentrações de érbia foram escolhidas de acordo com as especificações para reatores de potência do tipo PWR¹.

5.1 Materiais utilizados e processo de fabricação das pastilhas combustível

Devido à motivação de natureza tecnológica deste trabalho, a rota de preparação utilizada seguiu parâmetros estabelecidos para combustíveis como os que são utilizados em reatores a água leve.

5.1.1 Pós de UO_2 e Er_2O_3 utilizados

O pó de UO_2 utilizado para fabricação foi cedido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). As informações que se tem sobre o processo de fabricação do pó foram, também, fornecidas pela INB e estão compilados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Características físicas e químicas do pó de UO_2 fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil.

Característica	Valor	Especificação (INB)
O/U	2,0818	2,08 – 2,30
Enriquecimento (% ^{235}U)	4,137	4,10 – 4,15
Impurezas ($\mu\text{g/gU}$)		
F	5,312	≤ 100
Al	1,777	≤ 250
Ca	4,212	≤ 25
B	$< 0,2$	$\leq 0,5$
Fe	15,24	≤ 100
Ni	0,421	≤ 50
Si	6,916	≤ 100
Gd	0,2	≤ 1

Fonte: Informações fornecidas pelas Indústrias Nucleares do Brasil.

¹*Pressurized water reactor*, ou reator a água pressurizada. São desse tipo os reatores das usinas de Angra I e II.

Para obtenção — a partir do minério de urânio — do pó de UO_{2+x} que seria utilizado para a fabricação das pastilhas, foi utilizada a rota de preparo conhecida como TCAU.²

O pó de Er_2O_3 , por sua vez, foi obtido de Alfa Aesar, lote: Y06B021. A pureza química do pó é dada como maior que 99,9% pelo fabricante.

5.1.2 Mistura dos pós

A mistura dos pós foi feita mecanicamente num misturador Turbula®, por um período de 1 h. Não foi utilizada nenhuma técnica de co-precipitação para as misturas, tratando-se, portanto, de um processo seco.

Para cada pastilha, foram escolhidas as massas dos componentes que seriam misturados de modo a ter uma mistura final com massa total de 5,20g. Essa massa, por sua vez, consistia em 0,2 wt% de um pó de estearato de alumínio (ADS), uma quantidade variável x wt% de Er_2O_3 , sendo $x = 0,0, 1,0, 2,5, 4,0$ e $9,8$ para cada uma das cinco pastilhas de urânio puro ($x = 0,0$) e dopadas de érbio (demais valores de x) e a composição restante era o pó de UO_{2+x} da INB.

5.1.3 Compactação e sinterização

As misturas foram, então, compactadas uniaxialmente numa prensa hidráulica modelo RIBEIRO-P15T, mantendo-se uma pressão entre 3,0 e 3,6 t_f/cm^2 . Da compactação foram obtidas as pastilhas verdes, que em seguida seriam submetidas ao processo de sinterização.

Todas as pastilhas passaram pelo mesmo tratamento térmico, que consistiu em um aquecimento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 340 min; portanto, até a temperatura de 1700°C , que foi mantida durante 180 min. Em seguida, o sistema passou por um resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Tudo isso sob uma atmosfera redutora de H_2 .

Para esse tratamento térmico, foi utilizado dilatômetro modelo SETSYS Evolution, da fabricante Setaram.

Após isso, as pastilhas foram encaminhadas para análise por difratometria de raios X.

5.2 Caracterização por difração de raios X

Uma seção longitudinal de cada uma das pastilhas foi cortada e o pedaço menor foi quebrado com uma marreta e os pedaços resultantes foram moídos com um almofariz de quartzo. O pó resultante foi utilizado para a análise de DRX.

²Que é um acrônimo para “tricarbonato de amônio e uranila” e o método em si consiste na sua precipitação e consequente reação com o UF_6 — hexafluoreto de urânio, forma gasosa obtida a partir do “yellowcake”, que por sua vez é extraído do minério de urânio — para formação do UO_2 .

5.2.1 Obtenção dos padrões de difração das pastilhas

Os padrões de difração dos pós foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear do IPEN. As medições foram feitas a temperatura ambiente utilizando um difratômetro modelo D8 Advance da fabricante Bruker, de geometria do tipo Bragg-Bretano, com ambas as fendas anti-espalhamento e divergente de abertura 1,0mm e fenda receptora de abertura 0,4mm, utilizando um tubo de radiação Cu-K α monocromado.

Com exceção da pastilha com 2,5 wt% Er₂O₃, a intensidade espalhada foi medida desde o ângulo $2\theta = 20^\circ$ até $2\theta = 90^\circ$. O passo da medida foi de $0,02^\circ$, com tempo de contagem de 10s por passo. No caso da pastilha, com 2,5 wt% Er₂O₃, o passo foi de $0,01^\circ$ e o tempo de contagem, 20s por passo. A razão para essa diferença é que, inicialmente, planejava-se fazer, além do refinamento Rietveld, análises de Williamson-Hall para as pastilhas, e como esse método baseia-se na análise dos perfis dos picos de difração, necessita de uma melhor definição nas linhas dos mesmo. No entanto, devido à superposição de picos observada (cf. Sç. 6.2), o método de Williamson-Hall não pôde ser aplicado, e o restante dos padrões de difração foi feito com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 10s.

5.2.2 Análise dos dados de difração

Para a análise dos dados obtidos, foi utilizado o programa GSAS-II,^[53] que é um *software* de código aberto e de livre obtenção.

Para tratamento dos resultados dos refinamentos Rietveld obtidos do GSAS-II, foram utilizadas rotinas escritas na linguagem de programação Python (versão 2.7.12),^[54] em conjunto com os pacotes NumPy (versão 1.13.3),^[55] para a obtenção de regressões lineares e não-lineares de dados experimentais ou simulações, e o pacote Matplotlib (versão 2.0.2),^[56] para visualização dos resultados e geração das imagens apresentadas neste trabalho.

6 RESULTADOS

Nas seções que seguem são apresentados os resultados obtidos dos experimentos de difração de raios X e sua análise por refinamento Rietveld. Em seguida, na Sç. 6.4, são feitas ponderações sobre os resultados e apresentadas hipóteses que explicam alguns efeitos não esperados.

6.1 Análise dos pós de UO_2 e Er_2O_3

Antes de serem misturados, prensados e sinterizados, os pós de UO_2 e Er_2O_3 utilizados na síntese das pastilhas (cf. Sç 5.1) foram analisados separadamente por difração de raios X (DRX).

A motivação para essas análises foi avaliar o grau de pureza dos dois pós. Para o pó de Er_2O_3 , identificar qual a fase de érbia presente — qual seu grupo espacial e seus parâmetros de rede. No caso do UO_2 , verificar se as fases presentes no pó correspondem a óxidos de urânio puros — i.e. fases de estequiometria UO_{2+x} , uma vez que, para pós de óxido de urânio preparados pelo método TCAU, é possível que se formem fases de urânio com amônia ($\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou carbonatos e hidratos ($\text{UO}_3 \cdot 0.16\text{CO}_2 \cdot 1.91\text{H}_2\text{O}$).^[57, 58]

O padrão de difração do pó de érbia, exibido no gráfico da Figura 6.1, foi feito num regime diferente daquele descrito em Sç. 5.2 para os pós das pastilhas sinterizadas, pois seria usado apenas para atestar a pureza do pó de érbia: o intervalo 2θ utilizado foi de 12 a 80° e o tempo de contagem por passo foi de 2s. A partir das intensidades e posições das reflexões observadas no padrão de difração obtido, foi possível indexar as reflexões da fase descrita pela estrutura de código JCPDS¹ 1534952, de grupo espacial Ia-3, i.e. uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado.

Já no caso do pó de UO_2 da INB, o experimento para obtenção do padrão de difração seguiu os parâmetros descritos em Sç. 5.2. E nesse caso, tendo sido identificadas reflexões correspondentes às fases de U_3O_7 e U_3O_8 , foi feita também uma análise quantitativa de fases (AQF, cf. Sç. 3.4) também incluindo as fases correspondentes às oxidações intermediárias U_4O_9 e U_3O_7 . A fase U_4O_9 também possui simetria cúbica, e suas reflexões com intensidades perceptíveis são equivalentes às da fase fluorita de UO_2 . No entanto, a presença de U_4O_9 pode ser percebida por um alargamento assimétrico à direita nos picos das reflexões usuais do UO_2 .^[59]

Os códigos do banco JCPDS das estruturas que foram utilizadas na AQF são

¹Joint Committee on Powder Diffraction Standards. São códigos de referência no banco de dados do ICDD — International Centre for Diffraction Data.

Figura 6.1 - Padrão de difração do pó de érbia utilizado e, abaixo, as posições e intensidades das reflexões calculadas da fase descrita pela estrutura de código 1534952 no banco de dados ICSD, com os índices das principais reflexões indicados.

Fonte: autor da dissertação.

246851 para o UO_2 ; 246852, U_4O_{9-y} ; 246853, U_3O_7 ; e 191130 para o U_3O_8 . As fases não cúbicas totalizaram uma fração mássica de aproximadamente 10%.

A Figura 6.2a traz o refinamento feito no GSAS-II e os resíduos e, abaixo dela, duas outras figuras detalhando uma região específica desse refinamento, ao redor do pico da reflexão 111, em duas diferentes escalas: uma, Figura 6.2b, acentuando o alargamento à direita causado pelas fases U_4O_9 e outra, Figura 6.2c, os picos que evidenciam a presença de uma fase ortorrômbica de U_3O_8 . A Tabela 6.1 compila os principais resultados do refinamento: além dos parâmetros de rede e abundâncias de cada uma das fases, os fatores R do refinamento, que indicam que houve bom ajuste do modelo.

Da inspeção da Figura 6.2c vê-se que as reflexões para o U_3O_8 obtidas do refinamento Rietveld ajustam-se bem às poucas reflexões observadas no padrão de difração experimental para esta fase. No entanto, o valor de R_{F^2} obtido para essa fase, que é de 14,48% (Tabela 6.1), está bem acima dos resíduos para as outras fases — todas com R_{F^2} abaixo de 5%. O valor mais alto de R_{F^2} obtido para o U_3O_8 advém do fato de que a quantidade de U_3O_8 é pequena comparada às demais fases, tornando as contribuições ao padrão de difração das reflexões devidas ao U_3O_8 pequenas frente às contribuições das fases mais abundantes (cf. Equação 3.32, Sç. 3.3.3).

Figura 6.2 - Refinamento do padrão de difração do pó de UO_2 fornecido pela INB e utilizado na fabricação das pastilhas, exibido (a) em sua totalidade, e em detalhes evidenciando (b) as fases U_4O_9 e U_3O_7 e (c) os traços de U_3O_8 . O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

(a)

(b)

(c)

Fonte: autor da dissertação.

Utilizando as frações mássicas para cada fase de UO_{2+x} obtidas do refinamento (cf. Tabela 6.1) a fim de comparação com o grau de oxidação do pó informado pelas Indústria Nucleares do Brasil, obtém-se um grau estequiometria médio de

$$\frac{2,0}{1,0} \times 0,69690 + \frac{9,0}{4,0} \times 0,19525 + \frac{7,0}{3,0} \times 0,09662 + \frac{8,0}{3,0} \times 0,01123 \approx 2,08850,$$

próximo ao valor de 2,08 especificado pela INB.

A partir dos resultados das análises dos padrões de difração dos pós de Er_2O_3 e UO_{2+x} , concluiu-se que ambos eram adequados para a utilização na síntese de pastilhas de UO_2 e UO_2 dopadas de érbia.

Tabela 6.1 - Resultados do refinamento Rietveld para as fases identificadas no pó de UO_2 fornecido pela INB que seria misturado com o pó de érbia para fabricação das pastilhas.

Fase	Parâmetros de rede (Å)	Peso da fase	R_{F^2}
UO_2	$a = 5,46681(17)$	0,69690	4,15
U_4O_9	$a = 21,83185(17)$	0,19525	4,26
U_3O_7	$a = 21,65473(47)$	0,09662	3,63
	$c = 21,89342(86)$		
U_3O_8	$a = 6,74356(50)$	0,01123	14,48
	$b = 11,91016(70)$		
	$c = 4,14988(19)$		
R_{wp}	10,948		
GoF	1,43		

Fonte: autor da dissertação.

6.2 Difração de pó das pastilhas sinterizadas de UO_2 pura e de UO_2 dopadas de Er_2O_3

Após as análises por difração de raios X (DRX) mostrarem serem adequados os pós de UO_2 e Er_2O_3 para síntese de pastilhas combustível de UO_2 , os pós foram, então, misturados, presados e sinterizados seguindo a rota de preparação descrita na Metodologia (cf. Sç. 5.1) para cinco pastilhas — uma de UO_2 pura e quatro dopadas com diferentes concentrações do pó de érbia. Depois, cada pastilha foi cortada e uma

das partes foi quebrada e moída. Os pós resultantes da moagem foram, então, analisados por DRX, com as medições tomadas de acordo com o arranjo experimental descrito em Sç. 5.2.

6.2.1 Difração do pó da pastilha de UO_2

O padrão de difração de pó da pastilha de UO_2 puro, exibido da Figura 6.3 foi obtido de acordo com a metodologia descrita em Sç. 5.2 e posteriormente analisado no programa de análise de dados de difração de raios X GSAS-II.

Figura 6.3 - Refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha sinterizada de UO_2 pura. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação.

Como resultado da atmosfera redutora utilizada no tratamento térmico, era esperado apenas a presença de UO_2 estequiométrico. De fato, não são vistos picos referentes a fases não cúbicas de UO_{2+x} — como a fase de U_3O_7 , de simetria tetragonal, ou a de U_3O_8 , de simetria ortorrômbica, ambas observadas no pó de UO_{2+x} puro utilizado para fabricar as pastilhas (cf. Sç. 6.1) — e as reflexões características da fase fluorita de UO_2 não apresentam um alargamento assimétrico à direita de cada um dos picos, efeito da presença de U_4O_{9-y} visto no padrão de difração do pó não-estequiométrico utilizado na fabricação das pastilhas.

Por isso, no refinamento Rietveld foi utilizado apenas a estrutura do UO_2 de código 246851 no banco de dados JCPDS, sem necessidade de adição de nenhuma outra estrutura correspondente a uma das fases oxidadas de UO_{2+x} .

6.2.2 Difrações dos pós das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$

Uma inspeção visual nos difratogramas da pastilha de UO_2 puro e para as quatro pastilhas dopadas com érbia — todos exibidos na Figura 6.4, onde também estão indicadas as posições e intensidades relativas das reflexões das fases dos pós de urânio, para acentuar as posições relativas dos picos das pastilhas sinterizadas, e de érbia, que permitem constatar se houve dissolução do mesmo — retorna alguns resultados imediatos.

Figura 6.4 - Padrões de difração para as pastilha pura e dopadas de UO_2 . As linhas verticais indicam as posições das reflexões hkl da pastilha pura.

Fonte: autor da dissertação.

Primeiramente, é possível ver que não há nenhuma reflexão correspondente à fase do pó de érbia nos difratogramas das pastilhas dopadas, nem mesmo para as pastilhas com maiores teores de érbia — as pastilhas de 4,0 e 9,8 wt% de Er_2O_3 ; a ausência de qualquer reflexão da fase de érbia indica dissolução completa do pó, ou seja, houve incorporação substitutiva completa dos íons de Er^{3+} na rede hospedeira do UO_2 ;

ao menos dentro das possibilidades de detecção da difração de raios X. Isso porque, considerando que o poder de difração de um átomo de urânio é muito maior do que o de um átomo de érbio², e que o próprio número de átomos de urânio é maior que a quantidade de átomos de érbio, frações pequenas de érbia não dissolvida poderiam resultar em reflexões imperceptíveis em padrões de difração obtidos por difratometria de raios X.³

Por outro lado, no caso de haver um limite de dissolução no intervalo de teor de érbia estudado, conforme aumenta a quantidade do soluto, deveria aumentar também a quantidade de érbia não-dissolvida, e seu efeito passaria a ser perceptível nos difratogramas. Em nenhum dos padrões de difração tal influência foi detectada.

Além disso, uma inspeção mais detalhada de alguns intervalos angulares dos difratogramas permite observar algum deslocamento nas posições das reflexões no difratograma de cada pastilha em relação às posições das reflexões equivalentes nos outros padrões de difração, inclusive do padrão de difração da pastilha de urânio pura. (Esses deslocamentos serão tratados de maneira quantitativa na Sç. 6.3.) Sabe-se que, em caso de formação de solução sólida monofásica, o que ocorreria seria a manutenção das reflexões da rede hospedeira, nesse caso da fluorita, mas com um desvio nas posições dos picos. Para a solução de íons de Er^{3+} na rede do UO_2 , como visto em Sç. 4.3.1 e observado em outros trabalhos, [43, 44, 60] por causa dos raios iônicos menores dos íons de U^{5+} formados para compensar a variação na carga, é esperada uma contração na estrutura cristalina da rede hospedeira como um todo. E o efeito dessa contração nos padrões de difração é um deslocamento nas posições dos picos para 2θ crescente⁴.

De fato, como pode ser visto na Figura 6.5, todos os picos das pastilhas dopadas apresentam um deslocamento em relação a seus equivalentes na pastilha pura,

²Além do arranjo geométrico dos íons que compõem a estrutura de um cristal, a intensidade difratada por um material também depende do poder de espalhamento dos próprios íons, e um dos fatores dos quais depende a intensidade espalhada por um íon é o módulo ao quadrado do seu fator de forma, que para ângulos 2θ mais baixos é aproximadamente igual ao número atômico efetivo do íon.

³O mesmo não seria necessariamente o caso para dados obtidos por difração de nêutrons, por exemplo, onde o fenômeno de difração decorre da interação de nêutrons espalhados pelos núcleos dos átomos que compõem o material analisado. E o poder de espalhamento de nêutrons não cresce de maneira monótona em função do número atômico, como ocorre para difração de raios X. Desse modo, núcleos mais leves podem contribuir de forma perceptível para o padrão de difração — mesmo na presença de átomos muito mais pesados.

⁴Para redes cristalinas cúbicas de parâmetro de rede a , a lei de Bragg para uma reflexão hkl resulta em

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \frac{2a \sin(\theta_{hkl})}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} = a \sin(\theta_{hkl}), \quad (6.1)$$

de modo que, para uma mesma reflexão hkl, se o valor do parâmetro de rede a diminui, isso deve resultar num aumento de $\sin(\theta_{hkl})$, que, devido ao fato de $\sin(x)$ ser uma função crescente em x no intervalo 2θ do difratograma, implica num aumento em $2\theta_{hkl}$, i.e. num deslocamento na posição do pico hkl para a direita no eixo θ .

Figura 6.5 - Regiões em detalhe dos padrões de difração das pastilhas evidenciando a emergência de uma segunda fase com picos à direita dos picos da fase primária. As porcentagens indicam o teor de érbia utilizado na pastilha que deu origem a cada padrão de difração. Os números no topo de cada quadro rotulam os índices hkl da reflexão exposta.

Fonte: autor da dissertação.

o que indica que as fases presentes nas pastilhas com érbio possuem íons de érbio incorporados em suas redes.

Ainda analisando visualmente os padrões de difração das pastilhas é possível ver também que conforme aumenta a concentração de érbio na pastilha, ocorre a emergência de uma segunda fase com mesmo conjunto de reflexões que a fase fluorita do UO_2 . Essas reflexões, que podem ser correspondentes a uma segunda fase fluorita, ou uma outra estrutura derivada da mesma, podem ser visualmente resolvidas para a pastilha 9,8 wt%. Para a pastilha com 4,0 wt% Er_2O_3 , as reflexões também são evidentes nos ângulos 2θ mais altos, mas já se percebe uma protuberância nos picos das reflexões 111 e 200.

Já no caso das pastilhas de concentrações 2,5 wt% e 1,0 wt% em érbio, os máximos de uma suposta segunda fase nunca são resolvidos. No entanto, são observadas “caudas” à direita de cada pico, e essas vão se estendendo em largura conforme 2θ aumenta. Para 1,0 wt%, especificamente, essas caudas são menos evidentes ainda, mas em ambos os casos é possível percebê-las nos picos dos difratogramas dessas amostras

quando eles são comparados com os picos da amostra da pastilha não-dopada, como pode ser visto na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Regiões em detalhe dos padrões de difração; cada região com eixos de intensidade e ângulo de espalhamento em uma escala diferente, para acentuar o surgimento de uma segunda fase para das pastilhas de urânio pura de com baixa concentração de érbia. Os números no topo de cada quadro rotulam os índices hkl da reflexão exposta.

Fonte: autor da dissertação.

Há de se notar que, do ponto de vista da DRX, a partir dos padrões de difração das pastilhas com 1,0 e 2,5 wt% de érbia isoladamente, não seria possível afirmar peremptoriamente que existem de fato duas fases nos pós dessa duas amostras, ou se existe apenas uma fase com baixa homogeneidade, ou ainda uma alta ocorrência de algum outro tipo de defeito. Falhas de empilhamento, por exemplo, podem causar “caudas” em perfis de difração similares às observadas aqui; distribuições não homogêneas de tamanhos de cristalitos, também.^[61] Mesmo assim, a utilização de duas fases no refinamento Rietveld ainda poderia ser justificada. É recorrente em refinamentos de padrões de difração a utilização de mais de uma fase na simulação quando, de fato, o sistema só possui uma fase real.

Ou ainda, a exemplo do que foi observado para o pó de UO_2 utilizado na fabricação das pastilhas, poder-se-ia afirmar que as caudas à direita dos picos representam camadas oxidadas do pó das pastilhas sinterizadas;^[25, 59] ou seja, teria ocorrido a formação de uma solução sólida $(\text{U}_{1-x}, \text{Er}_x)\text{O}_2$, mas com uma fração de $(\text{U}_{1-x}, \text{Er}_x)\text{O}_{2+y}$. Mas

se fosse esse o caso, o pó da pastilha de UO_2 puro também apresentaria essa assimetria à direita, já que todas as pastilhas foram submetidas à mesma rota de preparo até o experimento de difração, e às mesmas condições de armazenamento. Na verdade, se a fase emergente fosse relacionada à oxidação da amostra, deveria haver uma diminuição na fração oxidada conforme a concentração de érbio aumenta — e, por conseguinte, uma diminuição cada vez maior nas caudas dos picos conforme a fração de érbio aumenta — uma vez que a dopagem de UO_2 com elementos de terra-rara inibe a incorporação de átomos de oxigênio intersticiais, i.e. diminui a taxa de oxidação.^[27] Esse fenômeno está relacionado com a criação de vacâncias de oxigênio que são formadas pela incorporação de íons de valência 3^+ , que traduz-se numa diminuição da quantidade de sítios disponíveis para alocação de íons de oxigênio que são incorporados na reação de oxidação do UO_2 , de acordo com o modelo de Willis ou os modelos derivados (cf. Sç 4.1.1, 4.3.3).

Dessa forma, os fatos de que os dubletos das reflexões da fluorita emergente aumentam em intensidade e separam-se em picos bem-definidos conforme aumenta a quantidade de érbio servem de fundamento à hipótese de que as pastilhas com 1,0 wt% e 2,5 wt% em érbio também possuem duas fases, e que a existência e abundância dessas fases relacionam-se apenas à concentração de érbio utilizada na pastilha, e não a outros fatores externos, como oxidação do UO_2 . Um estudo com microscopia eletrônica poderia corroborar essa hipótese.

Sendo assim, nos refinamentos Rietveld das pastilhas, mesmo nos refinamentos das pastilhas com baixa concentração de érbio, foram utilizados modelos teóricos com duas fases do tipo fluorita.

6.3 Refinamentos Rietveld dos padrões de difração das pastilhas sinterizadas

O arranjo experimental utilizado para obtenção dos padrões de difração dos pós das pastilhas é o descrito na Metodologia, em Sç. 5.2.

Ambas as fases presentes em cada pastilha, denominadas daqui em diante de fases α e β , sendo α a fase primária, e β a fase emergente, i.e. a fase cuja concentração aumenta em função do teor de érbio, foram supostas serem do tipo $(\text{U}_{1-x}, \text{Er}_x)\text{O}_2$, sendo o x definido pelo parâmetro de rede da fase, que por sua vez foi estimado pelas posições dos picos, através da Equação 4.4.

As Figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 trazem os padrões de difração experimentais e refinados para os pós das pastilhas dopadas.

O refinamento do padrão de difração da pastilha de UO_2 puro resulta em um parâmetro de rede de $5,47125(7)\text{\AA}$. Esse valor é compatível com o reportado na literatura para a fase de UO_2 estequiométrica sinterizada, que é de $5,47127(8)\text{\AA}$.^[62] Sendo o parâmetro de rede de UO_{2+x} definido pela estequiometria, é possível concluir, a

Figura 6.7 - Refinamento do padrão de difração da pastilha com 1,0 wt%-Er₂O₃. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação

Figura 6.8 - Refinamento do padrão de difração da pastilha com 2,5 wt%-Er₂O₃. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação

Figura 6.9 - Refinamento do padrão de difração da pastilha com 4,0 wt%-Er₂O₃. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação

Figura 6.10 - Refinamento do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt%-Er₂O₃. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação

partir do parâmetro de rede obtido para a rede cristalina da pastilha pura de UO_2 , que o potencial redutor utilizado na fabricação das pastilhas foi adequado para a produção de pastilhas combustíveis, assim como toda a rota de preparação em si.

Pelos motivos apresentados na seção anterior, para as pastilhas com 1,0wt% e 2,5wt% de érbia foram utilizadas duas estruturas do tipo fluorita no refinamento Rietveld do padrão de difração das pastilhas. Em nenhuma dessas duas pastilhas os picos da segunda fase se separam totalmente dos picos da fase primária, ao contrário do que ocorre para duas pastilhas com maiores teores de érbia — 4,0 e 9,8 wt%; nesta última, aliás, é visualmente evidente também que os picos da fase secundária têm um perfil com maior alargamento, o que significa que os domínios difratores dessa fase são pequenos comparados aos da fase primária. A Figura 6.11 simula como o perfil de cada uma das fases contribui para o perfil total observado, no caso do difratograma da pastilha com 2,5 wt% (Figura 6.11a) e 9,8 wt% (Figura 6.11b). Nela, é possível ver como a fração mássica da fase β pode ser maior que a da α , mesmo com o pico associado à fase α aparentando ter maior intensidade.

Figura 6.11 - Simulações de perfis do tipo pseudo-Voigt para os perfis das pastilhas com (a) 2,5 wt% Er_2O_3 e (b) 9,8 wt% Er_2O_3 . Não foi considerada a contribuição da radiação de fundo. NB: o perfil devido à fase β , no padrão de difração da pastilha com 9,8 wt% Er_2O_3 , por ter base mais larga, soma-se ao perfil devido à fase α , fazendo com o que o pico à esquerda, que é o pico associado à fase α , tenha um máximo mais alto, mesmo o perfil devido à fase α *per se* possuindo um máximo menor que o máximo do perfil devido à fase β .

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.12 - Detalhe do pico da reflexão 111 do refinamento do padrão de difração das pastilha com (a) 1,0, (b) 2,5 e (c) 4,0 Er_2O_3 . Na Figuras estão, também, indicadas as posições dos picos das fases α e β obtidas do refinamento Rietveld. Para o caso das pastilha, de 1,0 wt% de érbia, os picos da fase emergente, β , não podem ser resolvidos, i.e. não apresentam máximos separados dos picos das reflexões da fase primária α , podendo ser percebidos apenas como uma “cauda” à direita daqueles.

Fonte: Autor de dissertação.

Na Figura 6.12, que apresenta detalhes de regiões específicas dos refinamentos dos padrões de difração das pastilhas com 1,0 e 2,5 wt% de érbia, respectivamente, estão também indicadas as posições das reflexões de cada uma das fases α e β que foram obtidas dos refinamentos. Para as pastilhas com baixa concentração de Er_2O_3 , apesar do alargamento nos picos não poder ser avaliado visualmente, nos refinamentos dos seus difratogramas, percebe-se um melhor ajuste quando os tamanhos dos domínios das fases secundárias são refinados também. Na Figura 6.13, algumas reflexões de ângulo altos dos difratogramas das pastilhas 1,0 e 2,5 wt% Er_2O_3 são exibidos

A difração do pó da pastilha com 4,0wt% de érbia é a primeiro em que os máximos dos picos da fase secundária β se separam dos picos da fase primária, mas só parcialmente: para ângulos mais altos, os máximos dos picos estão destacados, mas ainda possuem uma intersecção com os picos devidos à fase α .

Na pastilha com maior concentração de érbia, a de 9,8%, os picos das duas fases estão bem-definidos.

Os principais resultados e resíduos dos refinamentos Rietveld das pastilhas estão compilados na Tabela 6.2.

6.4 Discussão

Nas subseções seguintes são discutidos os resultados das difrações de raios X das pastilhas e seus refinamentos Rietveld, bem como possíveis hipóteses que explicam

Figura 6.13 - Detalhe do refinamento do padrão de difração da pastilha com (a) 1,0 e (b) 2,5 wt%-Er₂O₃. Na Figura estão, também, indicadas as posições dos picos das fases α e β presentes nas pastilhas.

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 6.2 - Resultados dos refinamentos Rietveld para fases identificadas nas pastilhas sinterizadas — tanto a pura, quanto as dopadas de érbia.

wt%Er ₂ O ₃	Fase	Parâmetros de rede (Å)	Peso da fase	R _{F²} (%)	R _{wp} (%)	GOF
0,0	CFC	5,47125(7)	—	4,768	15,223	1,210
1,0	α	5,47091(6)	0,823	4,766	11,387	1,341
	β	5,4575(6)	0,177	6,158		
2,5	α	5,46985(11)	0,670	3,039	15,568	1,143
	β	5,4444(3)	0,330	8,640		
4,0	α	5,46988(9)	0,528	2,049	12,752	1,198
	β	5,44142(26)	0,472	6,105		
9,8	α	5,46933(15)	0,285	6,010	14,649	1,682
	β	5,41953(24)	0,715	3,347		

Fonte: autor da dissertação.

os efeitos observados.

6.4.1 Variações dos parâmetros de rede das fases α e β observadas nas pastilhas sinterizadas

Mesmo não tendo sido observadas soluções monofásicas para as pastilhas sinterizadas dopadas com érbio — ao menos para as pastilhas com concentração de érbia maior que 2,5%, para que fosse determinada a variação do parâmetro de rede da solução (U_{1-x},Er_x)O₂, e então verificado se essa segue uma tendência linear como ditado pela lei de Vegard — foram traçados os gráficos para os parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbia; a Figura 6.14 apresenta os gráficos e as retas ajustadas por regressões lineares.

O parâmetro de rede da fase α diminui até a concentração de 2,5wt% de érbia; em 4,0wt% o parâmetro de rede aumenta e para 9,8wt% ele diminui novamente. Apesar dessa oscilação, para todas as concentrações de érbia o parâmetro de rede da fase α é menor do que o do UO₂ puro. E mesmo com a oscilação no parâmetro de rede da fase α , a variação em si é muito pequena, sendo o parâmetro de rede da pastilha com 9,8% de érbia (o menor entre as pastilhas dopadas) aproximadamente igual a 99,98% o parâmetro de rede da pastilha com 1,0% de érbia (que é o maior entre as pastilhas dopadas). Ou seja, pode-se dizer que o parâmetro de rede da fase α é sempre menor que o parâmetro de rede da fase da pastilha de UO₂ pura, mas mantém-se aproximadamente constante em função do aumento de érbio utilizado na pastilha.

Figura 6.14 - Variação dos parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbia. A linha sólida indica o valor do parâmetro de rede da fase da pastilha de UO_2 pura. As linhas descontínuas são as retas obtidas das regressões lineares dos parâmetros de rede das fases α e β existentes nas pastilhas dopadas de Er_2O_3 .

Fonte: autor da dissertação.

Isso fica ainda mais claro quando é traçada uma reta dos parâmetros de rede de ambas as fases α e β em função da concentração de érbia. Uma regressão linear para os parâmetros de rede das fases α e β , respectivamente a_α e a_β , em cada uma das pastilhas, em função da concentração de érbia x utilizada em cada pastilha, resulta nas seguintes equações para os parâmetros de rede:

$$\begin{aligned} a_\alpha(x) &= -0,000242x + 5,4708 \text{ [Å]}, & \text{com } \chi^2 &= 0,9126, \text{ e} \\ a_\beta(x) &= -0,0038302x + 5,4577 \text{ [Å]}, & \text{com } \chi^2 &= 0,95774, \end{aligned}$$

sendo x a concentração de érbia, em wt% Er_2O_3 , utilizada na pastilha.

Dessas equações (cujas retas por elas definidas estão traçadas no gráfico da Figura 6.15, junto com os dados obtidos dos refinamentos Rietveld para os parâmetros de rede), é possível avaliar quantitativamente as contrações relativas dos parâmetros de rede de cada uma das fases; no caso, percebe-se que com um coeficiente angular $-0,000242$ (com $\chi^2 = 0,9126$), a taxa de contração do parâmetro de rede da fase α é aproximadamente 6 % da contração da fase β .

Figura 6.15 - Variação dos parâmetros de rede das fases α e β em função do teor de érbia e uma média ponderada pelas frações mássicas. As linhas descontínuas são as retas das regressões lineares para soluções monofásicas de $U_{1-x}Er_xO_{2+y}$ dos trabalhos de Kim et al. e Yamanaka et al., convertidos de x em at% para x em wt%, enquanto a linha contínua é uma média ponderada dos parâmetros de rede das fases α e β existentes nas pastilhas de UO_2 dopadas utilizadas neste trabalho, sendo o fator de ponderação o peso de cada uma das fases.

Fonte: autor da dissertação.

A fase β , por sua vez, tem seu parâmetro de rede diminuído de forma monótona em função do teor de érbia, com regressão linear resultando em um $\chi^2 = 0,95774$.

Levando em conta que a contração do parâmetro de rede ocorre como consequência da incorporação de érbio na rede, a variação pequena do parâmetro de rede da fase α frente à contração observada para a fase β pode indicar que os íons de érbio estão sendo incorporados preferencialmente nas regiões representadas pela segunda fase.

Essa conclusão é reforçada quando é calculado um parâmetro de rede ponderado das fases α e β para cada pastilha, sendo o fator de ponderação a fração mássica de cada fase (cf. Tabela 6.2), e se compara esse parâmetro de rede ponderado com o parâmetro de rede teórico para a solução sólida monofásica $(U_{1-x},Er_x)O_{2-y}$, dado pelas Equações 4.4, resultados dos trabalhos de Kim et al.^[43] e Yamanaka et al.^[44]

Além de seguir uma tendência linear bem-definida, com regressão linear de $\chi^2 = 0,99216$, a equação para o parâmetro de rede ponderado, a_w , e as equações dos parâmetros de rede para soluções sólidas obtidas por Kim et al., a_k , e Yamanaka et

al., a_y , possuem coeficientes angular e linear muito próximos, como pode ser visto pelos valores obtidos das regressões lineares, que são

$$\begin{aligned} a_k(x) &= -0,003745x + 5,471 \text{ [\AA]}, \\ a_y(x) &= -0,0038355x + 5,4695 \text{ [\AA]}, \text{ e} \\ a_w(x) &= -0,003832x + 5,4716 \text{ [\AA]}, \end{aligned} \tag{6.2}$$

e cujas retas são exibidas na Figura 6.15. Sendo m_w o coeficiente angular da regressão linear da média ponderada dos parâmetros de rede das fases α e β e m_k e m_y , respectivamente, os coeficientes lineares das regressões lineares dos parâmetros de rede das soluções monofásicas $\text{U}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{2+y}$ dos trabalhos de Kim et al. e Yamanaka et al., então $m_k/m_w = 0,977166$, enquanto $m_y/m_w = 1,00091$; isso pode indicar que, de fato, todo o érbio está sendo incorporado na rede, mas de forma não homogênea.

A razão para que o parâmetro de rede ponderado varie da mesma forma que o parâmetro de rede da solução sólida monofásica é que, se uma quantidade de massa m de dopante é incorporada na rede de uma massa M de soluto, a uma fração $x = m/M$ em que ainda é válida a lei de Vegard, então a variação do parâmetro de rede a em função de x é

$$a(x) = kx - a_0,$$

sendo o coeficiente angular k a taxa de contração ou expansão do material (que depende de características físicas e químicas das espécies iônicas envolvidas, cf. Sç. 4.3.1) e a_0 o parâmetro de rede do material sem dopagem.

Agora, se o material receptor é dividido em duas regiões α e β , cada uma com massa M_α e M_β , respectivamente, de modo que $M = M_\alpha + M_\beta$, e o dopante se incorpora de maneira heterogênea pelo material, em quantidades m_α e m_β , mantendo $m = m_\alpha + m_\beta$, em cada uma das regiões α e β , respectivamente, e em cada uma delas a razão entre dopante e matriz, $x_\alpha = m_\alpha/M_\alpha$ e $x_\beta = m_\beta/M_\beta$, for tal que ainda é válida a lei de Vegard, o parâmetro de rede para cada uma das regiões, a_α e a_β , será

$$\begin{aligned} a_\alpha &= a(x_\alpha) = kx_\alpha + a_0 \\ a_\beta &= a(x_\beta) = kx_\beta + a_0, \end{aligned}$$

e o parâmetro de rede ponderado pelas frações de massa, $w_\alpha = M_\alpha/M$ e $w_\beta = M_\beta/M$, é

$$\begin{aligned}
a_w &= w_\alpha a_\alpha + w_\beta a_\beta \\
&= w_\alpha (kx_\alpha + a_0) + w_\beta (kx_\beta + a_0) \\
&= \frac{M_\alpha}{M} \left(k \frac{m_\alpha}{M_\alpha} + a_0 \right) + \frac{M_\beta}{M} \left(k \frac{m_\beta}{M_\beta} + a_0 \right) \\
&= k \left(\frac{m_\alpha}{M} + \frac{m_\beta}{M} \right) + a_0 \left(\frac{M_\alpha}{M} + \frac{M_\beta}{M} \right) \\
&= k \left(\frac{m_\alpha + m_\beta}{M} \right) + a_0 \left(\frac{M_\alpha + M_\beta}{M} \right) \\
&= k \left(\frac{m}{M} \right) + a_0 \left(\frac{M}{M} \right) \\
&= kx + a_0
\end{aligned}$$

Ou seja, mesmo quando o dopante incorpora-se de maneira não-homogênea por mais de uma região da matriz, mas cada uma das regiões ainda segue a lei de Vegard, então o parâmetro de rede médio do sistema de fases, ponderado pelas frações de massa de cada uma das fases, segue a mesma taxa de contração (ou expansão) que uma solução monofásica.

De fato, como mostrado, é o que se observa na regressão linear obtida a partir dos resultados dos refinamentos Rietveld para os parâmetros de rede das pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ — e que é exibida no gráfico da Figura 6.15.

Então, apesar de não ter havido a formação de uma solução sólida estruturalmente homogênea, como evidenciado pela emergência de uma segunda fase do tipo fluorita, também não foi observado nenhum pico referente à fase Er_2O_3 , além de ser possível perceber um desvio à direita nas posições dos picos — efeito esperado quando ocorre incorporação do íon soluto Er na rede de UO_2 . Além disso, as taxas nas quais as fases contraem-se, uma maior e outra menor que a taxa de contração de uma solução monofásica (dos trabalhos de Kim et al. e Yamanaka et al., cf. Sç. 4.3), quando ponderadas pelas frações mássicas de cada uma das fases, sendo os parâmetros de rede e frações obtidos dos refinamentos Rietveld, resulta numa taxa de contração equivalente à da solução monofásica, indicando que, de fato, todo o érbio está sendo incorporado na pela urânia, mas de maneira não homogênea.

Assim, a partir dos resultados obtidos pela análise dos padrões de difração das pastilhas, é possível afirmar que houve dissolução do pó de Er_2O_3 no de UO_2 . Para avaliar se frações de érbio em quantidades não detectáveis por DRX não foram incorporadas ao UO_2 , análises complementares seriam necessárias, como, por exemplo, espectrometria Raman, que poderia indicar a presença de modos de vibração característicos das

estrutura de Er_2O_3 .

6.4.1.1 Possíveis causas da separação de fases observada nas pastilhas de UO_2 dopadas de érbio

Uma hipótese que explica a separação de fases observada nos padrões de difração é de que a mesma ocorre como consequência de dois mecanismos: o de formação de vacâncias de oxigênio e o de transição de valência de íons de urânio — ambos decorrentes da incorporação de íons de érbio (de valência 3^+) em sítios de urânio (de valência 4^+); e ambos os defeitos introduzidos têm como objetivo a manutenção da eletroneutralidade da rede hospedeira.

A segregação de domínios da rede hospedeira seria resultado da deformação causada pela transição de valência $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+/6+}$.

Devido ao tamanho reduzido do raio iônico de U^{5+} em relação a U^{4+} (Tabela 6.3), ocorre uma deformação na vizinhança do sítio de U^{5+} que causa uma contração na rede como forma de diminuir a energia introduzida pelo defeito. Quanto maior a quantidade de U^{5+} , i.e. quanto mais íons de Er^{3+} forem incorporados à rede, maior a redução no seu parâmetro. No entanto, pode ser mais vantajoso energeticamente segregar íons U^{5+} em microdomínios do que contrair a rede, especialmente se os íons já estiverem distribuídos de forma não homogêneas.

Tabela 6.3 - Raios de algumas espécies iônicas de U, Er e Gd.

Íon	Raio(Å)
VIIIU^{+4}	1,001
VIIU^{+5}	0,960
VIU^{+6}	0,880
VIIEr^{+3}	1,004
VIIGd^{+3}	1,053

Fonte: R. D. Shannon, “*Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*,” Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.

Isso decorre do princípio da exclusão de sítios, que afirma que quando um defeito ocupa um determinado sítio numa rede, um número específico de sítios antes disponíveis para o mesmo tipo de defeito passam a ser indisponíveis. ^[63, 64] Assim, conforme o número de defeitos se aproxima de um limite de saturação, novos defeitos não são mais suportados pela rede, que se divide passa a alocar os novos defeitos nas

regiões segregadas da rede, formando uma estrutura diferente da rede hospedeira, i.e. uma nova fase.

No caso estudado neste trabalho, os defeitos, íons de U^{5+} , com raio iônico menor que U^{4+} , implicam numa rede de mesma estrutura que a matriz (fluorita), mas com parâmetro de rede menor. Além disso, é sabido que a segregação de dopantes catiônicos pode ocorrer na fronteira de grãos, tendo esse efeito já sido observado em sistemas análogo ao $UO_2-Er_2O_3$, como o $CeO_2-Gd_2O_3$.^[27]

Essa hipótese é compatível com os resultados deste trabalho obtidos dos refinamentos dos padrões de difração. O aumento da fração da fase β e a contração do seu parâmetro de rede em função do teor de érbia indicam que esta fase tem características compatíveis com as de microdomínios segregados da rede cristalina da fase α . Além disso, a largura a meia altura do perfil das reflexões da fase β indica que seu tamanho médio de cristalitos é pequeno em relação ao de α .

A formação de vacâncias de oxigênio, por sua vez, tem como consequência a expansão na rede do UO_{2-x} . Assim, a oscilação do parâmetro de rede da fase α , seria indicação de uma competição entre a formação de vacâncias de oxigênio e transição de valência de íons de urânio: a partir de uma certa concentração de érbia, quando ocorre a saturação de U^{5+} na rede α , o efeito da expansão da rede cristalina de α , causada pela formação de vacâncias de oxigênio, passa a dominar sobre a contração, já que novos defeitos U^{5+} estão sendo segregados nos domínios da rede β .

Em trabalhos onde foram feitas pastilhas de $UO_2-Gd_2O_3$ com procedimentos experimentais para mistura dos pós análogos aos utilizados aqui — mistura mecânica —, como o de Silva,^[65] mesmo tendo sido utilizada uma temperatura de sinterização menor, as intensidades dos picos da fase emergente são relativamente menores que as deste trabalho, inclusive para concentrações de gadolínia maiores que as utilizadas neste trabalho para a érbia; i.e. há uma menor formação de microdomínios segregados apesar de ter sido fornecida menos energia térmica e uma quantidade maior de soluto, donde se esperaria a formação de uma fração ainda maior dessa segunda fase. No entanto, esse fato também pode ser explicado pela deformação gerada pela incorporação do íon soluto na rede de UO_2 .^[66] O que ocorre é que a diferença dos raios iônicos de U^{4+} e U^{5+} é mais próxima, em valor absoluto, à diferença causada por $U^{4+} \rightarrow Gd^{+3}$ do que por $U^{4+} \rightarrow Er^{+3}$; de fato,

$$\frac{r(Er^{+3}) - r(U^{+4})}{|r(U^{+5}) - r(U^{+4})|} = \frac{1,004\text{\AA} - 1,001\text{\AA}}{|0,960\text{\AA} - 1,001\text{\AA}|} = 0,0731, \quad (6.3)$$

enquanto

$$\frac{r(\text{Gd}^{3+}) - r(\text{U}^{4+})}{|r(\text{U}^{5+}) - r(\text{U}^{4+})|} = \frac{1,053\text{\AA} - 1,001\text{\AA}}{|0,960\text{\AA} - 1,001\text{\AA}|} = 1,27, \quad (6.4)$$

i.e. a substituição de Gd^{3+} causa uma tensão menor na rede que, por isso, suporta a incorporação de uma quantidade maior de íons 3^+ .

Então, se por um lado a pequena diferença em raio iônico entre Er^{3+} e U^{4+} contribui para a incorporação do érbio na rede de UO_2 , a variação (negativa) de raio iônico causada por pela substituição $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ não é bem-compensada pela variação (positiva) entre $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, como expresso na Equação (6.3). As transições de valência podem explicar, assim, além da contração na rede, a taxa de formação da fase fluorita emergente observada pela difratometria de raios X e que se acentua conforme aumenta o teor de érbio: a competição entre a formação de vacâncias de oxigênio O_v e transição de valência forma dois domínios: um rico em vacâncias e outro, em U^{5+} .^[67, 68]

De fato, a análise dos resultado dos refinamentos dos padrões de difração das pastilhas (Figura 6.14) mostra que o parâmetro de rede da fase β diminui linearmente conforme o teor de érbio aumenta, enquanto o de α não segue uma tendência de contração. Isso sugere que a fase β pode representar domínios mais ricos em íons de érbio. De fato, com aumento na concentração de érbio, também é observado um aumento na fração da fase β . Estudos futuros podem empregar análise de microscopia eletrônica ou espectroscopia Raman para determinar se os picos da fase β de fato surge dos tipos de microdomínios descritos.

6.4.2 Padrão de difração e fases observadas na pastilha UO_2 -9,8 wt% Er_2O_3

O refinamento da pastilha com 9,8% de érbio apresenta protuberâncias em alguns picos que não são compatíveis com nenhum dos picos das duas fluoritas, indicando a possibilidade de haver ao menos uma outra fase presente para essa pastilha. No entanto, o fato de que as intensidades desses picos serem baixas em relação aos picos de α e β dificulta a indexação dessas reflexões.

Uma hipótese imediata seria a de que esses picos são correspondentes à fase de Er_2O_3 , que para uma concentração mais alta, teria atingido um limite de solubilidade e não foi incorporada à rede. Mas nenhuma das fases conhecidas de óxido de érbio que se formam até a temperatura de 1700°C têm reflexões que podem ser indexadas nas regiões do difratograma em que os indícios de outras fases aparecem.^[69]

Outras possibilidades foram investigadas novamente em sistemas análogos de U-O-R^{3+} .

Misturas do tipo $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ podem ser consideradas análogas a $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ visto que o óxido de cério é estruturalmente similar ao óxido de urânio: ambos são isoestruturais, i.e. possuem mesma estrutura fluorita, e com parâmetros de rede [62, 70] tais que $\frac{a_{\text{CeO}_2}}{a_{\text{UO}_2}} = \frac{5,40972}{5,47127} \approx 0,9888$, sendo o CeO_2 frequentemente utilizado como substituto do UO_2 para fins de simulação de propriedades de pastilhas combustíveis [71, 72, 73, 74]. E em sistemas $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, quando íons de Gd^{3+} não se difundem totalmente pela matriz de CeO_2 , pode ocorrer a formação de uma fase intermediária entre Gd_2O_3 e CeO_2 , de estequiometria $\text{Ce}_x\text{Gd}_{2-x}\text{O}_3$ e estrutura do tipo bixbyíta, similar à estrutura do sesquióxido de gadolínio. De fato, as reflexões características da estrutura bixbyíta são equivalentes às do sesquióxido, mas por possuírem uma fração do cátion de cério (ou, no caso estudado neste trabalho, urânio) incorporados na célula unitária, possuem um parâmetro de rede maior; e isso, por sua vez, implica num desvio nas posições das reflexões hkl para valores mais baixos de 2θ . Assim, uma fase do tipo $\text{U}_x\text{Er}_{2-x}\text{O}_3$ poderia descrever os resíduos que não são ajustados quando se utiliza apenas as fases α e β no refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha com 9,8% de érbia.

As fases romboédricas do tipo R_{III} , observadas em sistemas $\text{UO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, R um elemento de terra-rara (cf. Sç. 4.3), também geram reflexões compatíveis com os resíduos não-ajustados que foram observados nos padrões de difração. Além disso, o mecanismo responsável pelo surgimento da fase R_{III} – deformações induzidas por mudanças de raio iônico em sítios de cátions – é o mesmo que seria responsável pela separação de $(\text{U,Er})\text{O}_2$ em duas fases – α e β .

Utilizando no refinamento Rietveld uma estrutura, denominada aqui de ρ , derivada de uma fase romboédrica observada para o sistema U-La-O , [75, 68, 76] substituindo o átomo de La por Er, e refazendo o refinamento Rietveld do padrão de difração do pó da pastilha de 9,8%- Er_2O_3 , agora com a fase ρ além de α e β , há uma pequena melhora nos parâmetros de qualidade do refinamento. A análise visual mostra que as lacunas entre perfil experimental e calculado são preenchidas pelos picos da fase ρ , como pode ser visto na Figura 6.16, em sua extensão completa, e em detalhe na Figura 6.17, com as reflexões e intensidades relativas principais de cada uma das três fases supostas existirem na pastilha, α , β e ρ .

Pelo fato de que todos os picos da fase β possuem esses resíduos não-ajustados, seria possível, também, de modo análogo ao feito para fase α explicar essa terceira fase como outra fluorita, que seria formada devido a saturação de incorporação de íons de érbio pela fase β , de modo que o sistema seria composto, então por uma distribuição de três fases do tipo fluorita: α , β e uma terceira fluorita.

Refazendo o refinamento Rietveld para o padrão de difração da pastilha com 9,8 wt% Er_2O_3 , agora acrescentando ao modelo teórico uma terceira fase fluorita, cha-

Figura 6.16 - Refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt%Er₂O₃. O padrão de difração observado é marcado pelos símbolos de cruzes (+), o ajuste do refinamento Rietveld é representado pela linha contínua, e a diferença entre esses, pela linha tracejada.

Fonte: autor da dissertação.

mada γ , obtém-se uma ajuste cujos padrão calculado e diferença do padrão observado estão traçados no gráfico da Figura 6.18, em sua totalidade, e em detalhes nas Figuras 6.19a e 6.19b, e cujos resultados numéricos e resíduos estão compilados na Tabela 6.4. Percebe-se uma pequena melhora nos fatores residuais, em relação ao modelo com duas fluoritas: R_{wp} vai de 14,649, com duas fases (cf. Tabela 6.2) para $R_{wp} = 12,850$; o parâmetro GOF, por sua vez, diminui de 1,682 para 1,43; e o fator R_{F2} para a fase α passa a ser menor que 5% também.

Com os resultados do refinamento do modelo de três fluoritas, ainda é possível calcular o parâmetro de rede ponderado do sistema, agora com três fases — α , β e γ — de onde obtém-se o parâmetro de rede médio de

$$\begin{aligned} a_{w(\alpha,\beta,\gamma)}(x) &= w_{\alpha}a_{\alpha} + w_{\beta}a_{\beta} + w_{\gamma}a_{\gamma} \\ &= 5,46845\text{\AA} \times 0,365 + 5,42357\text{\AA} \times 0,429 + 5,39095\text{\AA} \times 0,206 \\ &\approx 5,43323\text{\AA}. \end{aligned}$$

Incidentalmente, utilizando a função do parâmetro de rede médio para o

Figura 6.17 - Algumas regiões em detalhes do refinamento do padrão de difração da pastilha com 9,8 wt% de Er_2O_3 , com os picos mais intensos de cada uma das fases α , β e ρ indicado.

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.18 - Padrão de difração completo do refinamento Rietveld para o padrão de difração da pastilha com 9,8wt% Er_2O_3 para o modelo com três fluoritas.

Fonte: autor da dissertação.

sistema $\alpha + \beta$, $a_{w(\alpha,\beta)}(x)$ (Equação 6.2), que foi derivada dos parâmetros de rede médios para as pastilhas com concentração de até 4,0wt% em érbia, e extrapolando-a para $x = 9,8\text{wt}\% \text{Er}_2\text{O}_3$, obtém-se o $a_{w(\alpha,\beta)}(x = 9,8\text{wt}\% \text{Er}_2\text{O}_3) \approx 5,43405\text{\AA}$, que difere de $a_{w(\alpha,\beta,\gamma)}$ em menos de 0,2%. Desse modo, assim como a emergência da fase β pode ser explicada pela formação de microdomínios mais ricos em terra-rara a partir da fase α — seja por segregação de defeitos ou difusão incompleta —, pode-se conjecturar que, quando a fase β atinge um limite de saturação, passa a surgir uma outra fase, mais rica que β em terra-rara, i.e. $x_\alpha < x_\beta < x_\gamma$; ou, equivalentemente, $a_\alpha(x) > a_\beta(x) > a_\gamma(x)$.

6.4.2.1 Considerações

Várias dessas hipóteses podem explicar os resíduos não-ajustados do padrão de difração da pastilha com 9,8% de érbia, podendo, inclusive, ser o caso de mais de um dos fenômenos propostos estarem ocorrendo ao mesmo tempo, já que eles não são necessariamente incompatíveis. No entanto, pelo fato dos efeitos das supostas fases adicionais nos padrões de difração serem apenas vestigiais, não é possível avaliar qual das hipóteses deveria prevalecer apenas com os resultados da análise por DRX.

Estudos com outras técnicas de caracterização, como difração de elétrons, poderiam ajudar a verificar essas hipóteses e mesmo sugerir hipóteses adicionais. Outro caminho possível seria a análise ainda por difração de raios X de pastilhas sinterizadas

Figura 6.19 - Regiões em detalhe do refinamento Rietveld para o padrão de difração da pastilha com 9,8wt% Er_2O_3 para o modelo com três fluoritas.

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 6.4 - Resultados dos refinamentos Rietveld nos padrões de difração da pastilha sinterizada com 9,8 wt% Er_2O_3 e fases fluorita e romboédrica além das duas outras fases fluoritas α e β observadas nas demais pastilhas dopadas de érbia.

Modelo	Fase	Parâmetros de rede (Å)	Peso da fase	R _{F²} (%)	R _{wp} (%)	GOF	
$\alpha+\beta$	α	5,46933(15)	0,285	6,010	14,649	1,682	
	β	5,41953(24)	0,715	3,347			
$\alpha+\beta+\gamma$	α	5,46845(21)	0,365	4,72	12,850	1,43	
	β	5,423574(43)	0,429	3,56			
	γ	5,390949(91)	0,206	5,33			
$\alpha+\beta+\rho$	α	5,46853(15)	0,286	4,736	11,241	1,292	
	β	5,42107(24)	0,545	2,813			
	ρ	$a = 10,0316(3)$	0,169	3,522			
		$c = 9,3441(18)$					

Fonte: autor da dissertação.

com concentrações de érbia maiores, a fim de verificar se ocorre um aumento nos resíduos não ajustados do padrão de difração, indicando que eles se tratam, de fato, a reflexões de uma terceira fase no sistema da pastilha.

7 CONCLUSÃO

As fases cristalinas formadas no sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ foram estudadas em pastilhas de UO_2 sinterizadas, contendo teor de érbia entre 0,0 e 9,8 wt%.

Apesar da análise por difração de raios X mostrar a dissolução do pó de Er_2O_3 no pó de UO_2 , ela também evidenciou a emergência de uma segunda fase com reflexões de Bragg características da fase fluorita, e cuja fração mássica é proporcional à concentração de érbia na pastilha, i.e. a abundância dessa fase emergente aumenta conforme o teor de érbia aumenta entre 1,0 e 9,8 wt%; por sua vez, o parâmetro de rede dessa segunda fase diminui linearmente com o aumento de érbia. Fenômenos similares observados para sistemas do tipo $\text{UO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, sendo R um elemento de terra-rara, ou mesmo para sistemas análogos, como $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, podem ser explicados pelo efeito de segregação de defeitos na rede cristalina: quando íons de Er^{3+} são incorporados à rede de UO_2 , como forma de manter a eletroneutralidade da rede do UO_2 , pode ocorrer a formação de vacâncias de oxigênio ou a oxidação de íons de urânio – de U^{4+} para U^{5+} ; se o número de defeitos na rede se aproxima de um limite de saturação, podem ser formados domínios segregados da rede, com uma quantidade maior desse defeito.

Os resultados obtidos da análise dos padrões de difração são compatíveis com essa hipótese. A variação no parâmetro de rede de $(\text{U,Er})\text{O}_2$ está associada à incorporação do íon de Er na rede, e conforme aumenta a razão U/Er entre as abundâncias dos cátions na rede, deve haver uma contração no parâmetro de rede (lei de Vegard). De fato, o parâmetro de rede da fase que se supõe ser constituída de uma concentração maior de érbio (a fase β) é menor que o da fase primária. Além disso, a contração no parâmetro de rede da fase emergente continua aumentando conforme aumenta a concentração de érbia na pastilha, sinalizando que é essa fase β onde estão sendo incorporados os íons de érbio. A própria abundância da fase β também é função linear do teor de érbia da pastilha, como indicado pelo aumento das intensidades das reflexões da fase β nos padrões de difração. Finalmente, um outro resultado dos padrões de difração que corroboram a hipótese dos microdomínios vem da análise dos perfis das reflexões; especificamente, da sua largura: a forma mais alargada dos perfis de difração da fase β indicam que esta é formada por domínios de difração menores em relação aos da fase α .

Para a pastilha com maior concentração de érbia, a de 9,8wt% em érbia, foram observados ainda resíduos no refinamento Rietveld do padrão de difração da pastilha que podem ser devidos à presença de uma ou mais fases além das duas fluoritas α e β . Uma terceira estrutura fluorita com parâmetro de rede ainda menor que o da fase β , ou uma

estrutura de estequiometria $\text{UEr}_6\text{O}_{12}$, isoestrutural a fases romboédricas observadas para misturas de UO_2 com outros sesquióxidos de lantanídeos, como o sistema $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, geram reflexões compatíveis com as observadas nesta pastilha. No entanto, devido a baixa intensidade das reflexões dessa suposta fase em relação às reflexões das fases mais abundantes (α e β), não é possível um refinamento Rietveld adequado dessa estrutura. A sinterização de pastilhas com concentrações de érbio maiores que 9,8 wt%, apesar de fora da região de interesse para aplicação em reatores de água leve, poderia resultar em intensidades maiores para as reflexões dessa fase, provendo dados de difração mais adequados para um refinamento.

Sendo a emergência da fase β , rica em érbio em relação à fase principal α , decorrente da difusão incompleta dos íons do material dopante na matriz, o ajuste de variáveis do processo de sinterização que aumentem a difusividade do érbio, como o grau de homogeneidade da mistura ou a temperatura de sinterização, podem contribuir para obtenção de uma solução monofásica, e validando o processo de fabricação com mistura mecânica dos pós para fabricação de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$, uma vez que foi observada uma incorporação completa do érbio na rede cristalina do UO_2 , ainda que de maneira não homogênea.

8 FUTUROS ESTUDOS

Apesar de diversas evidências obtidas pela análise dos padrões de difração apontarem para a incorporação total do érbio soluto, recomenda-se, para futuros estudos, análises por espectroscopia Ramam que seria capaz de detectar modos vibracionais característicos das ligações de moléculas de Er_2O_3 , indicando possíveis frações não incorporadas dessa fase.

Além disso, análises por microscopia eletrônica que poderão determinar se existem microdomínios com composições diferentes do resto da rede, e espectroscopia de raios X, que podem correlacionar proporções de estados de oxidação na sub-rede de urânio com o teor de érbia utilizado.

A fabricação de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ pela a mesma rota de produção, mas com outros tipo de terras-raras poderia dar respostas quanto à influência do raio iônico do soluto sobre a formação desses microdomínios.

E apesar do intervalo de interesse tecnológico imediato para a utilização do Er_2O_3 em reatores a água pressurizada serem de até 10%wt Er_2O_3 , a fabricação de pastilhas com maior concentração que a utilizada aqui — de 9,8%wt Er_2O_3 — poderia, por extrapolação, dar pistas sobre a possível existência de outras fases que podem existir em abundância de difícil detecção para os casos estudados aqui.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. E. Sims, H.-H. Rogner, and K. Gregory, “Carbon Emission and Mitigation Cost Comparisons Between Fossil Fuel, Nuclear and Renewable Energy Resources for Electricity Generation,” *Energy Policy*, vol. 31, no. 13, pp. 1315–1326, 2003.
- [2] IAEA, “International Status and Srospects of Suclear Sower,” tech. rep., International Atomic Energy Agency, 2010.
- [3] Y. Kim, M. Kim, and W. Kim, “Effect of the Fukushima Nuclear Disaster on Global Public Acceptance of Nuclear Energy,” *Energy Policy*, vol. 61, pp. 822–828, 2013.
- [4] L. W. Davis, “Prospects for Nuclear Power,” tech. rep., National Bureau of Economic Research, 2011.
- [5] R. J. Budnitz, “Nuclear Power: Status Report and Future Prospects,” *Energy Policy*, 2016.
- [6] P. D. Wilson, “The Nuclear Fuel Cycle From Ore To Wastes,” 1996.
- [7] S. Glasstone and A. Sesonske, *Nuclear Reactor Engineering: Reactor Systems Engineering*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] S. J. Zinkle and G. Was, “Materials Challenges in Nuclear Energy,” *Acta Materialia*, vol. 61, no. 3, pp. 735–758, 2013.
- [9] D. G. Cacuci *et al.*, *Handbook of Nuclear Engineering*. Springer New York, 2010.
- [10] W. M. Stacey, *Nuclear Reactor Physics*. Weinheim, Alemanha: Wiley – VCH, 2007.
- [11] A. A. Galahom, “Investigation of Different Burnable Absorbers Effects on the Neutronic Characteristics of PWR Assembly,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 94, pp. 22–31, 2016.
- [12] M. Asou and J. Porta, “Prospects for Poisoning Reactor Cores of the Future,” *Nuclear engineering and design*, vol. 168, no. 1, pp. 261–270, 1997.
- [13] I. Petrov and V. Basov, “Behavior of Uranium-Erbium Oxide Fuel Pellets During Cyclic Heat Treatment,” *Atomic energy*, vol. 107, no. 4, pp. 272–276, 2009.
- [14] R. E. Dinnebier, *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008.

- [15] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2007.
- [16] S. L. Morelhão, “Computer Simulation Tools for X-ray Analysis,” *Cham: Springer International Publishing*, 2016.
- [17] H. M. Rietveld *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, pp. 65–71, 1969.
- [18] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. von Dreele *J. Appl. Cryst.*, vol. 15, pp. 430–438, 1977.
- [19] D. S. Young, B. S. Sachais, and L. C. Jefferies, “The Rietveld Method,” 1993.
- [20] B. H. Toby, “R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough?,” *Powder diffraction*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [21] R. Hill and C. Howard, “Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, no. 6, pp. 467–474, 1987.
- [22] K. W. Kang, J. H. Yang, J. H. Kim, Y. W. Rhee, D. J. Kim, K. S. Kim, and K. W. Song, “The Solidus and Liquidus Temperatures of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ Fuels,” *Thermochimica Acta*, vol. 455, no. 1, pp. 134–137, 2007.
- [23] W. Hume-Rothery, “Atomic Diameters, Atomic Volumes and Solid Solubility Relations in Alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 14, no. 1, pp. 17–20, 1966.
- [24] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [25] R. J. McEachern and P. Taylor, “A Review of the Oxidation of Uranium Dioxide at Temperatures Below 400°C ,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, no. 2, pp. 87–121, 1998.
- [26] R. McEachern, D. Doern, and D. Wood, “The Effect of Rare-earth Fission Products on the Rate of U_3O_8 Formation on UO_2 ,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 252, no. 1-2, pp. 145–149, 1998.
- [27] N. Liu, J. Kim, J. Lee, Y.-S. Youn, J.-G. Kim, J.-Y. Kim, J. J. Noël, and D. W. Shoesmith, “Influence of Gd Doping on the Structure and Electrochemical Behavior of UO_2 ,” *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 496–504, 2017.
- [28] J. Janeczek, R. C. Ewing, V. M. Oversby, and L. O. Werme, “Uraninite and UO_2 in Spent Nuclear Fuel: A Comparison,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 238, no. 1, pp. 121–130, 1996.

- [29] B. Willis, “Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by Neutron Diffraction,” *Journal de Physique*, vol. 25, no. 5, pp. 431–439, 1964.
- [30] B. Willis, “The Defect Structure of Hyper-stoichiometric Uranium Dioxide,” *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 34, no. 1, pp. 88–90, 1978.
- [31] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, and M. Kinoshita, “Ab initio Investigation on Oxygen Defect Clusters in UO_{2+x} ,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 20, p. 201903, 2008.
- [32] J.-P. Crocombette, “Influence of Charge States on Energies of Point Defects and Clusters in Uranium Dioxide,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 14, p. 144101, 2012.
- [33] B. T. Willis, “Crystallographic Studies of Anion-Excess Uranium Oxides,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 83, no. 7, pp. 1073–1081, 1987.
- [34] J.-O. Andersson, A. F. Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, and B. Sundman, “A Compound-energy Model of Ordering in a Phase With Sites of Different Coordination Numbers,” *Acta metallurgica*, vol. 34, no. 3, pp. 437–445, 1986.
- [35] G. Tyler, “Rare Earth Elements in Soil and Plant Systems — a Review,” *Plant and Soil*, vol. 267, no. 1-2, pp. 191–206, 2004.
- [36] E. Schweda, “Rare Earth Oxides,” in *Key Engineering Materials*, vol. 68, pp. 187–216, Trans Tech Publ, 1992.
- [37] T. Ohmichi, S. Fukushima, A. Maeda, and H. Watanabe, “On the Relation Between Lattice Parameter and O/M Ratio for Uranium Dioxide-Trivalent Rare Earth Oxide Solid Solution,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 102, no. 1-2, pp. 40–46, 1981.
- [38] C. Miyake, M. Kanamaru, S. Imoto, and K. Taniguchi, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of $\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ Solid Solution,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 138, no. 1, pp. 36–39, 1986.
- [39] A. Baena, T. Cardinaels, K. Govers, J. Pakarinen, K. Binnemans, and M. Verwerft, “Lattice Contraction and Lattice Deformation of UO_2 and ThO_2 Doped With Gd_2O_3 ,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 467, pp. 135–143, 2015.

- [40] H. G. Riella, M. Durazzo, M. Hirata, and R. Nogueira, “UO₂-Gd₂O₃ Solid Solution Formation from Wet and Dry Processes,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 178, no. 2-3, pp. 204–211, 1991.
- [41] A. Fedotov, E. Mikheev, A. Lysikov, and V. Novikov, “Theoretical and Experimental Density of (U,Gd)O₂ and (U,Er)O₂,” *Atomic Energy*, vol. 113, no. 6, pp. 429–434, 2013.
- [42] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, “Vegard’s Law,” *Physical Review A*, vol. 43, no. 6, p. 3161, 1991.
- [43] S.-H. Kim, H.-S. Kim, Y.-W. Lee, D.-S. Sohn, and D.-S. Suhr, “Thermal Expansion of Near Stoichiometric (U, Er) O₂ Solid Solutions,” *Materials Letters*, vol. 60, no. 12, pp. 1480–1483, 2006.
- [44] S. Yamanaka, K. Kurosaki, M. Katayama, J. Adachi, M. Uno, T. Kuroishi, and M. Yamasaki, “Thermal and Mechanical Properties of (U, Er)O₂,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, no. 1, pp. 115–118, 2009.
- [45] R. Beals and J. Handwerk, “Solid Solutions in the System Urania–Rare-Earth Oxides: I, UO₂-GdO_{1.5},” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, no. 5, pp. 271–274, 1965.
- [46] R. Beals, J. Handwerk, and B. Wrona, “Behavior of Urania–Rare-Earth Oxides at High Temperatures,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 11, pp. 578–581, 1969.
- [47] T. Fujino, K. Ouchi, Y. Mozumi, R. Ueda, and H. Tagawa, “Composition and Oxygen Potential of Cubic Fluorite-type Solid Solution Eu_yU_{1-y}O_{2+x} ($x \geq 0$) and Rhombohedral Eu₆UO_{12+x} ($x < 0$),” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 174, no. 1, pp. 92–101, 1990.
- [48] L. Desgranges, M. Marcet, Y. Pontillon, F. Porcher, J. Lamontagne, P. Matheron, X. Iltis, and G. Baldinozzi, “Evidence of a Biphasic Domain in the UO₂-Nd₂O₃ Diagram at Room Temperature: a Proof for a Miscibility Gap in UO₂-Nd₂O₃ Phase Diagram?,” in *Solid State Phenomena*, vol. 172, pp. 624–629, Trans Tech Publ, 2011.
- [49] L. Desgranges, Y. Pontillon, P. Matheron, M. Marcet, P. Simon, G. Guimbretiere, and F. Porcher, “Miscibility gap in the U–Nd–O phase diagram: a new approach of nuclear oxides in the environment?,” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 17, pp. 9147–9149, 2012.

- [50] K. Park and D. Olander, “Defect Models for the Oxygen Potentials of Gadolinium- and Europium-doped Urania,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 187, no. 1, pp. 89–96, 1992.
- [51] J. Kim, J. Lee, Y.-S. Youn, J.-G. Kim, Y.-K. Ha, S.-E. Bae, D. W. Shoesmith, J.-Y. Kim, and N. Liu, “Electrochemical Dissolution of $U_{1-y}Gd_yO_{2\pm x}$: Effect of Gd Doping on Various Oxidation State of $UO_{2\pm x}$ Matrix,” 2016.
- [52] S.-J. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Butterworth-Heinemann, 2004.
- [53] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, “GSAS,” *General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico*, 1994.
- [54] G. Van Rossum and F. L. Drake Jr, *Python Reference Manual*. Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam, 1995.
- [55] S. v. d. Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux, “The NumPy Array: a Structure for Efficient Numerical Computation,” *Computing in Science & Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 22–30, 2011.
- [56] J. D. Hunter, “Matplotlib: A 2D Graphics Environment,” *Computing In Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007.
- [57] Z. Urbanec and J. Cejka, “Uranyl Carbonate Formation Under Normal Conditions,” tech. rep., Institut fuer Kernforschung, Prague, 1974.
- [58] T. Sato and S. Shiota, “Thermal Decomposition of Ammonium Uranates,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 30, no. 1, pp. 107–120, 1985.
- [59] S. R. Teixeira and K. Imakuma, “High Temperature X-Ray Diffraction Study of the U_4O_9 Formation on UO_2 Sintered Plates,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 178, no. 1, pp. 33–39, 1991.
- [60] H. S. Kim, Y. K. Yoon, and Y. W. Lee, “Defect Structures of $U_{1-y}Er_yO_{2\pm x}$ Solid Solutions,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, no. 1-2, pp. 206–215, 1995.
- [61] P. Scardi and M. Leoni, “Diffraction Line Profiles from Polydisperse Crystalline Systems,” *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 57, no. 5, pp. 604–613, 2001.
- [62] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, and M. Verwerft, “Accurate Lattice Parameter Measurements of Stoichiometric Uranium Dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 459, pp. 135–142, 2015.

- [63] O. T. Sørensen, *Nonstoichiometric oxides*. Elsevier, 2012.
- [64] C. R. A. Catlow, *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*. Academic Press, 1997.
- [65] K. L. Silva, “**Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Preparado por Moagem de Alta Energia**,” Master’s thesis, 2007.
- [66] J. McMurray, D. Shin, and T. Besmann, “Thermodynamic Assessment of the U–La–O System,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 456, pp. 142–150, 2015.
- [67] M. Razdan and D. W. Shoesmith, “Influence of Trivalent-dopants on the Structural and Electrochemical Properties of Uranium Dioxide (UO_2),” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 3, pp. H105–H113, 2014.
- [68] P. Herrero, P. Garcia-Chain, and R. Rojas, “Microstructural Characterization of the Fluorite Phase in the U-La-O System. I. Rhombohedral Microdomain Formation in $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2\pm x}$, $0.56 \leq y \leq 0.67$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 87, no. 2, pp. 331–343, 1990.
- [69] Z. Li, H. Hahn, and R. Siegel, “New Phases of Erbium Oxides,” *Materials Letters*, vol. 6, no. 10, pp. 342–346, 1988.
- [70] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, and G. A. Costa, “Structural Features of Sm-and Gd-doped Ceria Studied by Synchrotron X-Ray Diffraction and μ -raman Spectroscopy,” *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 8, pp. 4126–4137, 2015.
- [71] J. Roleček, Š. Foral, K. Katovský, and D. Salamon, “A Feasibility Study of Using CeO_2 as a Surrogate Material During the Investigation of UO_2 Thermal Conductivity Enhancement,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 116, no. 3, pp. 123–131, 2017.
- [72] S. Fernandez, M. Nieto, J. Cobos, and R. Moreno, “ CeO_2 Pellet Fabrication as Spent Fuel Matrix Analogue,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 14, pp. 3505–3512, 2016.
- [73] C. L. Corkhill, D. J. Bailey, F. Y. Tocino, M. C. Stennett, J. A. Miller, J. L. Provis, K. P. Travis, and N. C. Hyatt, “Role of Microstructure and Surface Defects on the Dissolution Kinetics of CeO_2 , a UO_2 Fuel Analogue,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10562–10571, 2016.

- [74] M. C. Stennett, C. L. Corkhill, L. A. Marshall, and N. C. Hyatt, “Preparation, Characterisation and Dissolution of a CeO_2 Analogue for UO_2 Nuclear Fuel,” ***Journal of Nuclear Materials***, vol. 432, no. 1-3, pp. 182–188, 2013.
- [75] R. Rojas, P. Herrero, P. G. Chain, and J. Rodriguez-Carvajal, “Structural Study of the Rhombohedral Fluorite-Related R-III Phase $\text{U}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2\pm x}$, $0.56 \leq y \leq 0.67$,” ***Journal of Solid State Chemistry***, vol. 112, no. 2, pp. 322–328, 1994.
- [76] P. Garcia-Chain, R. Rojas, P. Herrero, and J. Günter, “Microstructural Characterization of the Fluorite Phase in the U-La-O System: II. Hexagonal Microdomain Formation in $(\text{U}_{1-y}\text{La}_y)\text{O}_{2-x}$, $0.70 \leq y \leq 0.80$,” ***Journal of Solid State Chemistry***, vol. 108, no. 2, pp. 236–242, 1994.

Anexo A Descrição das estruturas utilizadas

A seguir são apresentadas as fichas CIF¹ das estruturas utilizadas para os refinamentos Rietveld executados neste trabalho.

Anexo A.1 Estrutura do UO₂

Estrutura utilizada nos refinamentos Rietveld do pó de UO₂ (junto com as estruturas de U₄O₉, U₃O₇ e U₃O₈), e das pastilhas sinterizadas: para a fase de UO₂ na pastilha de UO₂ pura, e para representar cada um das fases α e β nas pastilhas sinterizadas dopadas com érbio.

```
1 # (C) 2016 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure.
2 # All rights reserved.
3 data_246851-ICSD
4 _database_code_ICSD 246851
5 _audit_creation_date 2010-02-01
6 _chemical_name_systematic 'Uranium(IV) oxide'
7 _chemical_formula_structural 'U O2'
8 _chemical_formula_sum 'O2 U1'
9 _chemical_name_structure_type Fluorite-CaF2
10 _exptl_crystal_density_diffrn 10.97
11 _cell_measurement_temperature 293.
12 _publ_section_title 'Neutron diffraction study of the in-situ oxidation of U O2'
13 loop_
14 _citation_id
15 _citation_journal_full
16 _citation_year
17 _citation_journal_volume
18 _citation_page_first
19 _citation_page_last
20 _citation_journal_id_ASTM
21 primary 'Inorganic Chemistry' 2009 48 7585 7592 INOCAJ
22 loop_
23 _publ_author_name
24 'Desgranges, L.'
25 'Baldinozzi, G.'
26 'Rousseau, G.'
27 'Niepce, J.C.'
28 'Calvarin, G.'
29 _cell_length_a 5.468(1)
30 _cell_length_b 5.468(1)
31 _cell_length_c 5.468(1)
32 _cell_angle_alpha 90.
```

¹ *Crystallographic information file*, formato padronizado de arquivos de estruturas cristalinas especificado pela IUCr — *International Union of Crystallography*

```

33 | _cell_angle_beta 90.
34 | _cell_angle_gamma 90.
35 | _cell_volume 163.49
36 | _cell_formula_units_Z 4
37 | _symmetry_space_group_name_H-M 'F m -3 m'
38 | _symmetry_Int_Tables_number 225
39 | _refine_ls_R_factor_all 0.0092
40 | loop_
41 | _symmetry_equiv_pos_site_id
42 | _symmetry_equiv_pos_as_xyz
43 | 1 'z, y, -x'
44 | 2 'y, x, -z'
45 | 3 'x, z, -y'
46 | 4 'z, x, -y'
47 | 5 'y, z, -x'
48 | 6 'x, y, -z'
49 | 7 'z, -y, x'
50 | 8 'y, -x, z'
51 | 9 'x, -z, y'
52 | 10 'z, -x, y'
53 | 11 'y, -z, x'
54 | 12 'x, -y, z'
55 | 13 '-z, y, x'
56 | 14 '-y, x, z'
57 | 15 '-x, z, y'
58 | 16 '-z, x, y'
59 | 17 '-y, z, x'
60 | 18 '-x, y, z'
61 | 19 '-z, -y, -x'
62 | 20 '-y, -x, -z'
63 | 21 '-x, -z, -y'
64 | 22 '-z, -x, -y'
65 | 23 '-y, -z, -x'
66 | 24 '-x, -y, -z'
67 | 25 '-z, -y, x'
68 | 26 '-y, -x, z'
69 | 27 '-x, -z, y'
70 | 28 '-z, -x, y'
71 | 29 '-y, -z, x'
72 | 30 '-x, -y, z'
73 | 31 '-z, y, -x'
74 | 32 '-y, x, -z'
75 | 33 '-x, z, -y'
76 | 34 '-z, x, -y'
77 | 35 '-y, z, -x'
78 | 36 '-x, y, -z'
79 | 37 'z, -y, -x'
80 | 38 'y, -x, -z'
81 | 39 'x, -z, -y'
82 | 40 'z, -x, -y'
83 | 41 'y, -z, -x'
84 | 42 'x, -y, -z'
85 | 43 'z, y, x'
86 | 44 'y, x, z'
87 | 45 'x, z, y'
88 | 46 'z, x, y'

```

```

89 47 'y, z, x'
90 48 'x, y, z'
91 49 'z, y+1/2, -x+1/2'
92 50 'y, x+1/2, -z+1/2'
93 51 'x, z+1/2, -y+1/2'
94 52 'z, x+1/2, -y+1/2'
95 53 'y, z+1/2, -x+1/2'
96 54 'x, y+1/2, -z+1/2'
97 55 'z, -y+1/2, x+1/2'
98 56 'y, -x+1/2, z+1/2'
99 57 'x, -z+1/2, y+1/2'
100 58 'z, -x+1/2, y+1/2'
101 59 'y, -z+1/2, x+1/2'
102 60 'x, -y+1/2, z+1/2'
103 61 '-z, y+1/2, x+1/2'
104 62 '-y, x+1/2, z+1/2'
105 63 '-x, z+1/2, y+1/2'
106 64 '-z, x+1/2, y+1/2'
107 65 '-y, z+1/2, x+1/2'
108 66 '-x, y+1/2, z+1/2'
109 67 '-z, -y+1/2, -x+1/2'
110 68 '-y, -x+1/2, -z+1/2'
111 69 '-x, -z+1/2, -y+1/2'
112 70 '-z, -x+1/2, -y+1/2'
113 71 '-y, -z+1/2, -x+1/2'
114 72 '-x, -y+1/2, -z+1/2'
115 73 '-z, -y+1/2, x+1/2'
116 74 '-y, -x+1/2, z+1/2'
117 75 '-x, -z+1/2, y+1/2'
118 76 '-z, -x+1/2, y+1/2'
119 77 '-y, -z+1/2, x+1/2'
120 78 '-x, -y+1/2, z+1/2'
121 79 '-z, y+1/2, -x+1/2'
122 80 '-y, x+1/2, -z+1/2'
123 81 '-x, z+1/2, -y+1/2'
124 82 '-z, x+1/2, -y+1/2'
125 83 '-y, z+1/2, -x+1/2'
126 84 '-x, y+1/2, -z+1/2'
127 85 'z, -y+1/2, -x+1/2'
128 86 'y, -x+1/2, -z+1/2'
129 87 'x, -z+1/2, -y+1/2'
130 88 'z, -x+1/2, -y+1/2'
131 89 'y, -z+1/2, -x+1/2'
132 90 'x, -y+1/2, -z+1/2'
133 91 'z, y+1/2, x+1/2'
134 92 'y, x+1/2, z+1/2'
135 93 'x, z+1/2, y+1/2'
136 94 'z, x+1/2, y+1/2'
137 95 'y, z+1/2, x+1/2'
138 96 'x, y+1/2, z+1/2'
139 97 'z+1/2, y, -x+1/2'
140 98 'y+1/2, x, -z+1/2'
141 99 'x+1/2, z, -y+1/2'
142 100 'z+1/2, x, -y+1/2'
143 101 'y+1/2, z, -x+1/2'
144 102 'x+1/2, y, -z+1/2'

```

```

145 103 'z+1/2, -y, x+1/2'
146 104 'y+1/2, -x, z+1/2'
147 105 'x+1/2, -z, y+1/2'
148 106 'z+1/2, -x, y+1/2'
149 107 'y+1/2, -z, x+1/2'
150 108 'x+1/2, -y, z+1/2'
151 109 '-z+1/2, y, x+1/2'
152 110 '-y+1/2, x, z+1/2'
153 111 '-x+1/2, z, y+1/2'
154 112 '-z+1/2, x, y+1/2'
155 113 '-y+1/2, z, x+1/2'
156 114 '-x+1/2, y, z+1/2'
157 115 '-z+1/2, -y, -x+1/2'
158 116 '-y+1/2, -x, -z+1/2'
159 117 '-x+1/2, -z, -y+1/2'
160 118 '-z+1/2, -x, -y+1/2'
161 119 '-y+1/2, -z, -x+1/2'
162 120 '-x+1/2, -y, -z+1/2'
163 121 '-z+1/2, -y, x+1/2'
164 122 '-y+1/2, -x, z+1/2'
165 123 '-x+1/2, -z, y+1/2'
166 124 '-z+1/2, -x, y+1/2'
167 125 '-y+1/2, -z, x+1/2'
168 126 '-x+1/2, -y, z+1/2'
169 127 '-z+1/2, y, -x+1/2'
170 128 '-y+1/2, x, -z+1/2'
171 129 '-x+1/2, z, -y+1/2'
172 130 '-z+1/2, x, -y+1/2'
173 131 '-y+1/2, z, -x+1/2'
174 132 '-x+1/2, y, -z+1/2'
175 133 'z+1/2, -y, -x+1/2'
176 134 'y+1/2, -x, -z+1/2'
177 135 'x+1/2, -z, -y+1/2'
178 136 'z+1/2, -x, -y+1/2'
179 137 'y+1/2, -z, -x+1/2'
180 138 'x+1/2, -y, -z+1/2'
181 139 'z+1/2, y, x+1/2'
182 140 'y+1/2, x, z+1/2'
183 141 'x+1/2, z, y+1/2'
184 142 'z+1/2, x, y+1/2'
185 143 'y+1/2, z, x+1/2'
186 144 'x+1/2, y, z+1/2'
187 145 'z+1/2, y+1/2, -x'
188 146 'y+1/2, x+1/2, -z'
189 147 'x+1/2, z+1/2, -y'
190 148 'z+1/2, x+1/2, -y'
191 149 'y+1/2, z+1/2, -x'
192 150 'x+1/2, y+1/2, -z'
193 151 'z+1/2, -y+1/2, x'
194 152 'y+1/2, -x+1/2, z'
195 153 'x+1/2, -z+1/2, y'
196 154 'z+1/2, -x+1/2, y'
197 155 'y+1/2, -z+1/2, x'
198 156 'x+1/2, -y+1/2, z'
199 157 '-z+1/2, y+1/2, x'
200 158 '-y+1/2, x+1/2, z'

```

```

201 159 '-x+1/2, z+1/2, y'
202 160 '-z+1/2, x+1/2, y'
203 161 '-y+1/2, z+1/2, x'
204 162 '-x+1/2, y+1/2, z'
205 163 '-z+1/2, -y+1/2, -x'
206 164 '-y+1/2, -x+1/2, -z'
207 165 '-x+1/2, -z+1/2, -y'
208 166 '-z+1/2, -x+1/2, -y'
209 167 '-y+1/2, -z+1/2, -x'
210 168 '-x+1/2, -y+1/2, -z'
211 169 '-z+1/2, -y+1/2, x'
212 170 '-y+1/2, -x+1/2, z'
213 171 '-x+1/2, -z+1/2, y'
214 172 '-z+1/2, -x+1/2, y'
215 173 '-y+1/2, -z+1/2, x'
216 174 '-x+1/2, -y+1/2, z'
217 175 '-z+1/2, y+1/2, -x'
218 176 '-y+1/2, x+1/2, -z'
219 177 '-x+1/2, z+1/2, -y'
220 178 '-z+1/2, x+1/2, -y'
221 179 '-y+1/2, z+1/2, -x'
222 180 '-x+1/2, y+1/2, -z'
223 181 'z+1/2, -y+1/2, -x'
224 182 'y+1/2, -x+1/2, -z'
225 183 'x+1/2, -z+1/2, -y'
226 184 'z+1/2, -x+1/2, -y'
227 185 'y+1/2, -z+1/2, -x'
228 186 'x+1/2, -y+1/2, -z'
229 187 'z+1/2, y+1/2, x'
230 188 'y+1/2, x+1/2, z'
231 189 'x+1/2, z+1/2, y'
232 190 'z+1/2, x+1/2, y'
233 191 'y+1/2, z+1/2, x'
234 192 'x+1/2, y+1/2, z'
235 loop_
236 _atom_type_symbol
237 _atom_type_oxidation_number
238 U4+ 4
239 O2- -2
240 loop_
241 _atom_site_label
242 _atom_site_type_symbol
243 _atom_site_symmetry_multiplicity
244 _atom_site_Wyckoff_symbol
245 _atom_site_fract_x
246 _atom_site_fract_y
247 _atom_site_fract_z
248 _atom_site_B_iso_or_equiv
249 _atom_site_occupancy
250 _atom_site_attached_hydrogens
251 U1 U4+ 4 a 0 0 0 0.0044(2) 1. 0
252 O1 O2- 8 c 0.25 0.25 0.25 0.0085(2) 1. 0
253 #End of TTdata_246851-ICSD

```

Anexo A.2 Estrutura do U₄O₉

Utilizada no refinamento do pó de UO₂.

```

1  #(C) 2016 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure.
2  #All rights reserved.
3  data_246852-ICSD
4  _database_code_ICSD 246852
5  _audit_creation_date 2010-02-01
6  _audit_update_record 2013-02-01
7  _chemical_name_systematic 'Uranium(IV/V) oxide (4/9.5)'
8  _chemical_formula_structural 'U4 O8.94'
9  _chemical_formula_sum 'O8.94 U4'
10 _chemical_name_structure_type U4O9-x
11 _exptl_crystal_density_diffrn 11.29
12 _cell_measurement_temperature 400.
13 _publ_section_title 'Neutron diffraction study of the in-situ oxidation of U O2'
14 loop_
15 _citation_id
16 _citation_journal_full
17 _citation_year
18 _citation_journal_volume
19 _citation_page_first
20 _citation_page_last
21 _citation_journal_id_ASTM
22 primary 'Inorganic Chemistry' 2009 48 7585 7592 INOCAJ
23 loop_
24 _publ_author_name
25 'Desgranges, L.'
26 'Baldinozzi, G.'
27 'Rousseau, G.'
28 'Niepce, J.C.'
29 'Calvarin, G.'
30 _cell_length_a 21.7666(5)
31 _cell_length_b 21.7666(5)
32 _cell_length_c 21.7666(5)
33 _cell_angle_alpha 90.
34 _cell_angle_beta 90.
35 _cell_angle_gamma 90.
36 _cell_volume 10312.69
37 _cell_formula_units_Z 64
38 _symmetry_space_group_name_H-M 'I -4 3 d'
39 _symmetry_Int_Tables_number 220
40 _refine_ls_R_factor_all 0.0247
41 loop_
42 _symmetry_equiv_pos_site_id
43 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
44 1 '-y+1/4, -x+3/4, z+3/4'
45 2 'y+3/4, -x+1/4, -z+3/4'
46 3 '-y+3/4, x+3/4, -z+1/4'
47 4 'y+1/4, x+1/4, z+1/4'
48 5 'z+1/2, -x+1/2, -y'
49 6 '-z+1/2, -x, y+1/2'
50 7 '-z, x+1/2, -y+1/2'

```



```

51 8 'z, x, y'
52 9 'z+3/4, -y+1/4, -x+3/4'
53 10 '-z+3/4, y+3/4, -x+1/4'
54 11 '-z+1/4, -y+3/4, x+3/4'
55 12 'z+1/4, y+1/4, x+1/4'
56 13 '-y, z+1/2, -x+1/2'
57 14 'y+1/2, -z+1/2, -x'
58 15 '-y+1/2, -z, x+1/2'
59 16 'y, z, x'
60 17 '-x+3/4, z+3/4, -y+1/4'
61 18 '-x+1/4, -z+3/4, y+3/4'
62 19 'x+3/4, -z+1/4, -y+3/4'
63 20 'x+1/4, z+1/4, y+1/4'
64 21 '-x+1/2, -y, z+1/2'
65 22 '-x, y+1/2, -z+1/2'
66 23 'x+1/2, -y+1/2, -z'
67 24 'x, y, z'
68 25 '-y+3/4, -x+1/4, z+1/4'
69 26 'y+1/4, -x+3/4, -z+1/4'
70 27 '-y+1/4, x+1/4, -z+3/4'
71 28 'y+3/4, x+3/4, z+3/4'
72 29 'z, -x, -y+1/2'
73 30 '-z, -x+1/2, y'
74 31 '-z+1/2, x, -y'
75 32 'z+1/2, x+1/2, y+1/2'
76 33 'z+1/4, -y+3/4, -x+1/4'
77 34 '-z+1/4, y+1/4, -x+3/4'
78 35 '-z+3/4, -y+1/4, x+1/4'
79 36 'z+3/4, y+3/4, x+3/4'
80 37 '-y+1/2, z, -x'
81 38 'y, -z, -x+1/2'
82 39 '-y, -z+1/2, x'
83 40 'y+1/2, z+1/2, x+1/2'
84 41 '-x+1/4, z+1/4, -y+3/4'
85 42 '-x+3/4, -z+1/4, y+1/4'
86 43 'x+1/4, -z+3/4, -y+1/4'
87 44 'x+3/4, z+3/4, y+3/4'
88 45 '-x, -y+1/2, z'
89 46 '-x+1/2, y, -z'
90 47 'x, -y, -z+1/2'
91 48 'x+1/2, y+1/2, z+1/2'
92 loop_
93 _atom_type_symbol
94 _atom_type_oxidation_number
95 U4+ 4.47
96 O2- -2
97 loop_
98 _atom_site_label
99 _atom_site_type_symbol
100 _atom_site_symmetry_multiplicity
101 _atom_site_Wyckoff_symbol
102 _atom_site_fract_x
103 _atom_site_fract_y
104 _atom_site_fract_z
105 _atom_site_B_iso_or_equiv
106 _atom_site_occupancy

```

```

107 | _atom_site_attached_hydrogens
108 | U1 U4+ 16 c 0.0015(6) 0.0015(6) 0.0015(6) 0.001(3) 1. 0
109 | U2 U4+ 24 d 0.2523(8) 0 0.25 0.006(4) 1. 0
110 | U3 U4+ 48 e 0.1240(6) 0.1212(5) 0.2487(7) 0.0049(18) 1. 0
111 | U4 U4+ 24 d 0.0005(11) 0 0.25 0.017(4) 1. 0
112 | U5 U4+ 48 e 0.8744(7) 0.0017(8) 0.1221(5) 0.0082(19) 1. 0
113 | U6 U4+ 48 e -0.0041(7) 0.1230(7) 0.3739(7) 0.007(3) 1. 0
114 | U7 U4+ 48 e -0.0043(7) 0.1189(5) 0.1308(5) 0.002(2) 1. 0
115 | 01 02- 48 e 0.9706(6) 0.0939(8) 0.2549(6) 0.011(2) 1. 0
116 | 02 02- 48 e 0.9693(9) 0.0007(10) 0.3456(9) 0.034(4) 1. 0
117 | 03 02- 48 e 0.8793(8) 0.0947(7) 0.3421(8) 0.020(3) 1. 0
118 | 04 02- 16 c 0.0612(10) 0.0612(10) 0.0612(10) 0.008(8) 1. 0
119 | 05 02- 16 c 0.1813(12) 0.1813(12) 0.1813(12) 0.026(11) 1. 0
120 | 06 02- 48 e 0.0578(9) 0.1812(9) 0.1925(10) 0.012(4) 1. 0
121 | 07 02- 48 e 0.0717(10) 0.0624(8) 0.1886(8) 0.013(4) 1. 0
122 | 08 02- 48 e 0.9361(9) 0.0606(9) 0.0567(8) 0.008(4) 1. 0
123 | 09 02- 48 e 0.9350(10) 0.0654(11) 0.4476(10) 0.015(5) 1. 0
124 | 010 02- 48 e 0.9388(7) 0.1963(9) 0.1897(7) 0.005(3) 1. 0
125 | 011 02- 48 e 0.9392(7) 0.1989(9) 0.3177(9) 0.008(4) 1. 0
126 | 012 02- 48 e 0.0723(9) 0.0629(9) 0.3118(7) 0.004(3) 1. 0
127 | 013 02- 48 e 0.9348(9) 0.1892(7) 0.4393(7) 0.002(4) 1. 0
128 | 014 02- 48 e 0.8874(8) 0.0124(8) 0.2624(8) 0.015(11) .25 0
129 | #End of TTdata_246852-ICSD

```

Anexo A.3 Estrutura do U_3O_7

Utilizada no refinamento do pó de UO_2 .

```

1  #(C) 2016 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure.
2  #All rights reserved.
3  data_246853-ICSD
4  _database_code_ICSD 246853
5  _audit_creation_date 2010-02-01
6  _chemical_name_systematic 'Triuranium(IV/V) heptaoxide'
7  _chemical_formula_structural 'U3 O7'
8  _chemical_formula_sum 'O7 U3'
9  _exptl_crystal_density_diffrn 11.25
10 _cell_measurement_temperature 483.
11 _publ_section_title 'Neutron diffraction study of the in-situ oxidation of U O2'
12 loop_
13 _citation_id
14 _citation_journal_full
15 _citation_year
16 _citation_journal_volume
17 _citation_page_first
18 _citation_page_last
19 _citation_journal_id_ASTM
20 primary 'Inorganic Chemistry' 2009 48 7585 7592 INOCAJ
21 loop_
22 _publ_author_name
23 'Desgranges, L.'
24 'Baldinozzi, G.'
25 'Rousseau, G.'
26 'Niepce, J.C.'
27 'Calvarin, G.'
28 _cell_length_a 21.5898
29 _cell_length_b 21.5898
30 _cell_length_c 22.229
31 _cell_angle_alpha 90.
32 _cell_angle_beta 90.
33 _cell_angle_gamma 90.
34 _cell_volume 10361.37
35 _cell_formula_units_Z 85
36 _symmetry_space_group_name_H-M 'I -4 2 d'
37 _symmetry_Int_Tables_number 122
38 _refine_ls_R_factor_all 0.0092
39 loop_
40 _symmetry_equiv_pos_site_id
41 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
42 1 '-y, -x+1/2, z+1/4'
43 2 'y, -x, -z'
44 3 'y, x+1/2, z+1/4'
45 4 '-y, x, -z'
46 5 'x, -y+1/2, -z+1/4'
47 6 '-x, -y, z'
48 7 '-x, y+1/2, -z+1/4'
49 8 'x, y, z'
50 9 '-y+1/2, -x, z+3/4'

```

```

51 10 'y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'
52 11 'y+1/2, x, z+3/4'
53 12 '-y+1/2, x+1/2, -z+1/2'
54 13 'x+1/2, -y, -z+3/4'
55 14 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
56 15 '-x+1/2, y, -z+3/4'
57 16 'x+1/2, y+1/2, z+1/2'
58 loop_
59 _atom_type_symbol
60 _atom_type_oxidation_number
61 O2- -2
62 U4+ 4.6333
63 O2- -2
64 U4+ 4.6333
65 loop_
66 _atom_site_label
67 _atom_site_type_symbol
68 _atom_site_symmetry_multiplicity
69 _atom_site_Wyckoff_symbol
70 _atom_site_fract_x
71 _atom_site_fract_y
72 _atom_site_fract_z
73 _atom_site_B_iso_or_equiv
74 _atom_site_occupancy
75 _atom_site_attached_hydrogens
76 01 O2- 16 e 0.113(3) 0.506(3) 0.133(3) . 1. 0
77 02 O2- 16 e 0.496(3) 0.761(4) 0.011(3) . 1. 0
78 03 O2- 16 e 0.130(3) 0.742(4) 0.383(3) . 1. 0
79 04 O2- 16 e 0.264(3) 0.361(4) -0.012(3) . 1. 0
80 05 O2- 16 e 0.368(3) 0.876(4) -0.163(2) . 1. 0
81 06 O2- 16 e 0.004(4) 0.633(4) 0.491(3) . 1. 0
82 07 O2- 16 e 0.377(4) 0.376(4) -0.002(3) . 1. 0
83 08 O2- 16 e 0.387(3) 0.864(3) -0.271(3) . 1. 0
84 09 O2- 16 e -0.138(4) 0.624(3) 0.501(3) . 1. 0
85 010 O2- 16 e 0.753(4) 0.369(3) 0.016(3) . 1. 0
86 011 O2- 16 e 0.401(3) 0.872(4) -0.639(3) . 1. 0
87 012 O2- 16 e -0.490(3) 0.612(3) 0.493(4) . 1. 0
88 013 O2- 16 e 0.477(3) 0.861(3) 0.246(3) . 1. 0
89 014 O2- 16 e 0.630(4) 0.384(4) -0.387(3) . 1. 0
90 015 O2- 16 e -0.251(3) 0.854(4) -0.015(3) . 1. 0
91 016 O2- 16 e 0.875(3) 1.010(3) 0.372(3) . 1. 0
92 017 O2- 16 e 0.729(3) 0.249(3) -0.741(3) . 1. 0
93 018 O2- 16 e -0.636(4) 1.006(3) -0.137(3) . 1. 0
94 019 O2- 8 d 0.75 1.014(5) 0.375 . 1. 0
95 020 O2- 8 d 0.75 0.219(5) -0.625 . 1. 0
96 021 O2- 8 c -0.5 1 -0.138(4) . 1. 0
97 022 O2- 8 c 0.5 0.5 0.149(5) . 1. 0
98 023 O2- 8 d 0.516(5) 0.75 -0.375 . 1. 0
99 024 O2- 8 d -0.25 0.755(6) 0.375 . 1. 0
100 025 O2- 8 d 0.75 0.873(5) 0.375 . 1. 0
101 026 O2- 8 d 0.75 0.373(5) -0.625 . 1. 0
102 027 O2- 8 c -0.5 1 -0.003(4) . 1. 0
103 028 O2- 8 d 0.25 0.896(4) 0.375 . 1. 0
104 029 O2- 4 a 0 1 -0. . 1. 0
105 030 O2- 8 d 0.885(5) 0.25 0.125 . 1. 0
106 031 O2- 4 b 0.5 1 -0.75 . 1. 0

```

```

107 U1 U4+ 16 e 0.176(3) 0.433(3) 0.068(2) . 1. 0
108 U2 U4+ 16 e 0.314(3) 0.431(3) -0.069(2) . 1. 0
109 U3 U4+ 16 e 0.319(3) 0.804(2) -0.196(3) . 1. 0
110 U4 U4+ 16 e -0.069(2) 0.557(3) 0.438(2) . 1. 0
111 U5 U4+ 16 e 0.439(2) 0.552(3) -0.049(3) . 1. 0
112 U6 U4+ 16 e 0.311(2) 0.683(3) -0.314(3) . 1. 0
113 U7 U4+ 16 e -0.188(2) 0.567(3) 0.303(2) . 1. 0
114 U8 U4+ 16 e 0.932(3) 1.060(2) -0.067(2) . 1. 0
115 U9 U4+ 16 e 0.317(2) 0.191(2) -0.816(3) . 1. 0
116 U10 U4+ 16 e -0.684(3) 0.570(3) -0.190(3) . 1. 0
117 032 02- 16 e 0.0625 0.3125 -0.0625 . 1. 0
118 033 02- 16 e 0.090(2) 0.235(2) -0.149(2) . 1. 0
119 034 02- 16 e 0.096(2) 0.230(2) 0.0325(18) . 1. 0
120 035 02- 16 e -0.015(2) 0.285(2) 0.024(2) . 1. 0
121 036 02- 16 e -0.020(2) 0.279(2) -0.1575(18) . 1. 0
122 037 02- 16 e 0.035(2) 0.390(2) -0.149(2) . 1. 0
123 038 02- 16 e 0.029(2) 0.395(2) 0.0325(18) . 1. 0
124 039 02- 16 e 0.140(2) 0.340(2) 0.024(2) . 1. 0
125 040 02- 16 e 0.145(2) 0.346(2) -0.1575(18) . 1. 0
126 041 02- 16 e -0.056(2) 0.2059(13) -0.0508(16) . 1. 0
127 042 02- 16 e 0.1691(13) 0.194(2) -0.0743(16) . 1. 0
128 043 02- 16 e 0.181(2) 0.4191(13) -0.0508(16) . 1. 0
129 044 02- 16 e -0.0441(13) 0.431(2) -0.0743(16) . 1. 0
130 U11 U4+ 16 e 0.1880(14) 0.3064(16) -0.0689(15) . 1. 0
131 U12 U4+ 16 e 0.0564(16) 0.1870(14) -0.0561(15) . 1. 0
132 U13 U4+ 16 e -0.0630(14) 0.3186(16) -0.0689(15) . 1. 0
133 U14 U4+ 16 e 0.0686(16) 0.4380(14) -0.0561(15) . 1. 0
134 U15 U4+ 16 e 0.0625 0.3125 0.069(2) . 1. 0
135 U16 U4+ 16 e 0.0625 0.3125 -0.194(2) . 1. 0
136 #End of TTdata_246853-ICSD

```

Anexo A.4 Estrutura do U_3O_8

Utilizada no refinamento do pó de UO_2 .

```

1  #(C) 2016 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure.
2  # All rights reserved.
3  data_191130-ICSD
4  _database_code_ICSD 191130
5  _audit_creation_date 2014-08-01
6  _chemical_name_systematic 'Uranium oxide (3/8)'
7  _chemical_formula_structural 'U3 O8'
8  _chemical_formula_sum 'O8 U3'
9  _chemical_name_structure_type U3O8
10 _exptl_crystal_density_diffrn 8.31
11 _publ_section_title 'High-pressure U3 O8 with the fluorite-type structure'
12 loop_
13 _citation_id
14 _citation_journal_full
15 _citation_year
16 _citation_journal_volume
17 _citation_page_first
18 _citation_page_last
19 _citation_journal_id_ASTM
20 primary 'Journal of Solid State Chemistry' 2014 213 110 115 JSSCBI
21 loop_
22 _publ_author_name
23 'Zhang, F.X.'
24 'Lang, M.'
25 'Wang, J.W.'
26 'Li, W.X.'
27 'Sun, K.'
28 'Prakapenka, V.'
29 'Ewing, R.C.'
30 _cell_length_a 6.751(1)
31 _cell_length_b 11.978(2)
32 _cell_length_c 4.1607(8)
33 _cell_angle_alpha 90.
34 _cell_angle_beta 90.
35 _cell_angle_gamma 90.
36 _cell_volume 336.45
37 _cell_formula_units_Z 2
38 _symmetry_space_group_name_H-M 'C 2 m m'
39 _symmetry_Int_Tables_number 38
40 loop_
41 _symmetry_equiv_pos_site_id
42 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
43 1 'x, -y, z'
44 2 'x, y, -z'
45 3 'x, -y, -z'
46 4 'x, y, z'
47 5 'x+1/2, -y+1/2, z'
48 6 'x+1/2, y+1/2, -z'
49 7 'x+1/2, -y+1/2, -z'
50 8 'x+1/2, y+1/2, z'

```

```
51 loop_
52 _atom_type_symbol
53 _atom_type_oxidation_number
54 U5+ 5.333
55 O2- -2
56 loop_
57 _atom_site_label
58 _atom_site_type_symbol
59 _atom_site_symmetry_multiplicity
60 _atom_site_Wyckoff_symbol
61 _atom_site_fract_x
62 _atom_site_fract_y
63 _atom_site_fract_z
64 _atom_site_B_iso_or_equiv
65 _atom_site_occupancy
66 _atom_site_attached_hydrogens
67 U1 U5+ 2 a 0.963(3) 0 0 . 1. 0
68 U2 U5+ 4 d 0 0.325(1) 0 . 1. 0
69 O1 O2- 2 a 0.582 0 0 . 1. 0
70 O2 O2- 2 b 0.95 0 0.5 . 1. 0
71 O3 O2- 4 d 0.194 0.1239 0 . 1. 0
72 O4 O2- 4 d 0.317 0.3294 0 . 1. 0
73 O5 O2- 4 e 0.996 0.3218 0.5 . 1. 0
74 #End of TTdata_191130-ICSD
```

Anexo A.5 Estrutura do Er₂O₃

Utilizada no refinamento do pó de Er₂O₃.

```

1  #-----
2  $$Date: 2015-10-09 15:46:25 +0300 (Fri, 09 Oct 2015) $
3  $$Revision: 162036 $
4  $$URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/53/49/1534952.cif $
5  #-----
6  #
7  # This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
8  # http://www.crystallography.net/
9  #
10 # All data on this site have been placed in the public domain by the
11 # contributors.
12 #
13 data_1534952
14 loop_
15 _publ_author_name
16 'Malinovskii, Yu.A.'
17 'Bondareva, O.S.'
18 _publ_section_title
19 ;
20 Refined crystal structure of Er2 O3
21 ;
22 _journal_name_full          Kristallografiya
23 _journal_page_first        1558
24 _journal_page_last         1560
25 _journal_volume            36
26 _journal_year              1991
27 _chemical_formula_sum      'Er2 O3'
28 _chemical_name_systematic  'Er2 O3'
29 _space_group_IT_number     206
30 _symmetry_space_group_name_Hall '-I 2b 2c 3'
31 _symmetry_space_group_name_H-M 'I a -3'
32 _cell_angle_alpha          90
33 _cell_angle_beta           90
34 _cell_angle_gamma          90
35 _cell_formula_units_Z      16
36 _cell_length_a              10.536
37 _cell_length_b              10.536
38 _cell_length_c              10.536
39 _cell_volume                1169.573
40 _citation_journal_id_ASTM   KRISAJ
41 _cod_data_source_file       Malinovskii_KRISAJ_1991_1217.cif
42 _cod_data_source_block      Er203
43 _cod_database_code          1534952
44 loop_
45 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
46 x,y,z
47 -x,-y+1/2,z
48 x,-y,-z+1/2
49 -x,y+1/2,-z+1/2
50 z,x,y

```



```

51 | -z,-x+1/2,y
52 | z,-x,-y+1/2
53 | -z,x+1/2,-y+1/2
54 | y,z,x
55 | y,-z,-x+1/2
56 | -y,z+1/2,-x+1/2
57 | -y+1/2,-z,x+1/2
58 | -x,-y,-z
59 | x,y-1/2,-z
60 | -x,y,z-1/2
61 | x,-y-1/2,z-1/2
62 | -z,-x,-y
63 | z,x-1/2,-y
64 | -z,x,y-1/2
65 | z,-x-1/2,y-1/2
66 | -y,-z,-x
67 | -y,z,x-1/2
68 | y,-z-1/2,x-1/2
69 | y-1/2,z,-x-1/2
70 | x+1/2,y+1/2,z+1/2
71 | -x+1/2,-y+1,z+1/2
72 | x+1/2,-y+1/2,-z+1
73 | -x+1/2,y+1,-z+1
74 | z+1/2,x+1/2,y+1/2
75 | -z+1/2,-x+1,y+1/2
76 | z+1/2,-x+1/2,-y+1
77 | -z+1/2,x+1,-y+1
78 | y+1/2,z+1/2,x+1/2
79 | y+1/2,-z+1/2,-x+1
80 | -y+1/2,z+1,-x+1
81 | -y+1,-z+1/2,x+1
82 | -x+1/2,-y+1/2,-z+1/2
83 | x+1/2,y,-z+1/2
84 | -x+1/2,y+1/2,z
85 | x+1/2,-y,z
86 | -z+1/2,-x+1/2,-y+1/2
87 | z+1/2,x,-y+1/2
88 | -z+1/2,x+1/2,y
89 | z+1/2,-x,y
90 | -y+1/2,-z+1/2,-x+1/2
91 | -y+1/2,z+1/2,x
92 | y+1/2,-z,x
93 | y,z+1/2,-x
94 | loop_
95 | _atom_site_label
96 | _atom_site_type_symbol
97 | _atom_site_fract_x
98 | _atom_site_fract_y
99 | _atom_site_fract_z
100 | _atom_site_occupancy
101 | _atom_site_U_iso_or_equiv
102 | Er1 Er+3 0 0 0 1 0.0
103 | Er2 Er+3 0.2827 0 0.25 1 0.0
104 | O1 O-2 0.4005 0.1405 0.3703 1 0.0

```

Anexo A.6 Estrutura do $\text{U}_{0.8}\text{La}_{1.2}\text{O}_4$

Utilizada para o refinamento da pastilha com 9,8 wt% Er_2O_3 , fazendo a substituição $\text{La} \Rightarrow \text{Er}$, cf. Sç 6.4.2.

```

1 #-----
2 $$Date: 2016-02-14 16:26:36 +0200 (Sun, 14 Feb 2016) $
3 $$Revision: 176435 $
4 $$URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/00/60/1006067.cif $
5 #-----
6 #
7 # This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
8 # http://www.crystallography.net/
9 #
10 # All data on this site have been placed in the public domain by the
11 # contributors.
12 #
13 data_1006067
14 loop_
15 _publ_author_name
16 'Rojas, R M'
17 'Herrero, P'
18 'Garcia Chain, P J'
19 'Rodriguez-Carvajal, J'
20 _publ_section_title
21 ;
22 Structural study of the rhombohedral fluorite-related R-III~ phase U-1-
23 y~La~y~0~2+x~, 0.56<y<0.67
24 ;
25 _journal_codens ASTM JSSCBI
26 _journal_name_full 'Journal of Solid State Chemistry'
27 _journal_page_first 322
28 _journal_page_last 328
29 _journal_paper_doi 10.1006/jssc.1994.1312
30 _journal_volume 112
31 _journal_year 1994
32 _chemical_formula_structural 'La1.2 U0.8 O4'
33 _chemical_formula_sum 'La1.2 O4 U0.8'
34 _chemical_name_systematic
35 ;
36 Lanthanum uranium oxide (1.2/0.8/4) - R-III~
37 ;
38 _space_group_IT_number 166
39 _symmetry_cell_setting trigonal
40 _symmetry_space_group_name_Hall '-R 3 2'''
41 _symmetry_space_group_name_H-M 'R -3 m :H'
42 _cell_angle_alpha 90
43 _cell_angle_beta 90
44 _cell_angle_gamma 120
45 _cell_formula_units_Z 3
46 _cell_length_a 3.94275(5)
47 _cell_length_b 3.94275(5)
48 _cell_length_c 18.87889(30)

```

```

49 | _cell_volume                254.2
50 | _refine_ls_R_factor_all    0.037
51 | _cod_original_sg_symbol_H-M 'R -3 m H'
52 | _cod_original_formula_sum   'La1.2 O4 U.8'
53 | _cod_database_code          1006067
54 | loop_
55 |   _symmetry_equiv_pos_as_xyz
56 |   x,y,z
57 |   -y,x-y,z
58 |   y-x,-x,z
59 |   -y,-x,z
60 |   x,x-y,z
61 |   y-x,y,z
62 |   -x,-y,-z
63 |   y,y-x,-z
64 |   x-y,x,-z
65 |   y,x,-z
66 |   -x,y-x,-z
67 |   x-y,-y,-z
68 |   1/3+x,2/3+y,2/3+z
69 |   2/3+x,1/3+y,1/3+z
70 |   1/3-y,2/3+x-y,2/3+z
71 |   2/3-y,1/3+x-y,1/3+z
72 |   1/3-x+y,2/3-x,2/3+z
73 |   2/3-x+y,1/3-x,1/3+z
74 |   1/3-y,2/3-x,2/3+z
75 |   2/3-y,1/3-x,1/3+z
76 |   1/3+x,2/3+x-y,2/3+z
77 |   2/3+x,1/3+x-y,1/3+z
78 |   1/3-x+y,2/3+y,2/3+z
79 |   2/3-x+y,1/3+y,1/3+z
80 |   1/3-x,2/3-y,2/3-z
81 |   2/3-x,1/3-y,1/3-z
82 |   1/3+y,2/3-x+y,2/3-z
83 |   2/3+y,1/3-x+y,1/3-z
84 |   1/3+x-y,2/3+x,2/3-z
85 |   2/3+x-y,1/3+x,1/3-z
86 |   1/3+y,2/3+x,2/3-z
87 |   2/3+y,1/3+x,1/3-z
88 |   1/3-x,2/3-x+y,2/3-z
89 |   2/3-x,1/3-x+y,1/3-z
90 |   1/3+x-y,2/3-y,2/3-z
91 |   2/3+x-y,1/3-y,1/3-z
92 | loop_
93 |   _atom_site_label
94 |   _atom_site_type_symbol
95 |   _atom_site_symmetry_multiplicity
96 |   _atom_site_Wyckoff_symbol
97 |   _atom_site_fract_x
98 |   _atom_site_fract_y
99 |   _atom_site_fract_z
100 |   _atom_site_occupancy
101 |   _atom_site_attached_hydrogens
102 |   _atom_site_calc_flag
103 | La1 La3+ 3 a 0. 0. 0. 1. 0 d
104 | La2 La3+ 3 b 0. 0. 0.5 0.2 0 d

```

```
105 U1 U6+ 3 b 0. 0. 0.5 0.8 0 d
106 01 02- 6 c 0. 0. 0.1334(6) 1. 0 d
107 02 02- 6 c 0. 0. 0.3847(7) 1. 0 d
108 loop_
109 _atom_type_symbol
110 _atom_type_oxidation_number
111 La3+ 3.000
112 U6+ 5.500
113 02- -2.000
```

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.