

BR4902734



**ESTUDO DOS ÓXIDOS DE URÂNIO EM ALTAS
TEMPERATURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Maria Inês Costa

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 094
IEA - DT - 094**

NOVEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDO DOS ÓXIDOS DE URÂNIO EM ALTAS
TEMPERATURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Maria Inês Costa

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área
de Química Inorgânica" - Orientador Prof. Dr. Alcídio
Abrão. Apresentada e defendida em 13 de junho de 1978,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

A13

B23

Uranium oxides

X-ray diffraction

Lattice parameters

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Generalidades sobre UO_2	1
1.2 – Revisão Bibliográfica	2
1.2.a – Considerando o Intervalo de Composição de UO_2 a U_4O_9	2
1.2.b – Considerando a Composição em Torno de U_3O_8	5
1.3 – Objetivos	6
2 – PARTE EXPERIMENTAL	7
2.1 – Equipamentos de Raios-X	7
2.2 – Sistemas de Medidas	10
2.3 – Método Usado no Cálculo dos Parâmetros	10
2.4 – Descrição e Características do Material a Ser Utilizado	13
2.5 – Preparação de Amostras e Obtenção dos Filmes	13
2.5.a – Câmara de Alta Temperatura	13
2.5.b – Câmara de Debye-Scherrer	14
2.6 – Controle da Temperatura no Interior da Câmara	14
3 – RESULTADOS	14
4 – DISCUSSÃO	33
5 – CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

ESTUDOS DOS ÓXIDOS DE URÂNIO EM ALTAS TEMPERATURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Maria Inês Costa

RESUMO

Estabeleceu-se, no presente trabalho, um método para estudo de substâncias cristalinas em altas temperaturas por difração de raios-X e obtiveram-se excelentes resultados.

Estudou-se, pela técnica estabelecida, o comportamento de óxidos de urânio.

No intervalo de temperatura estudado, isto é, entre 20 e 640°C, é possível identificar uma modificação de U_3O_8 e algumas fases intermediárias na região de composição entre UO_2 e U_3O_8 tais como: UO_2 cúbico, U_4O_9 cúbico, U_3O_7 tetragonal e U_3O_8 hexagonal.

Para a mesma temperatura, observa-se uma boa reprodutibilidade de resultados.

Observa-se também o fenómeno já identificado por Milne⁽¹³⁾ que se refere ao aparecimento de duas células hexagonais do U_3O_8 com parâmetros muito próximos.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades sobre UO_2 ⁽⁴⁾

O dióxido de urânio é encontrado na natureza como uraninita cristalina. É um material de coloração de cinza para preto. Sua densidade calculada por difração de raios-X é de 10,96 g/cm³ enquanto que a densidade determinada experimentalmente varia de 10 a 11 g/cm³. É uma substância refratária e segundo vários autores funde a 2800 °C. Possui condutividade térmica relativamente baixa e é isotrópico com relação à expansão térmica.

O UO_2 não reage com água sob pressão em temperatura abaixo de 300°C. É também inerte a vapor super aquecido. Não sofre a ação de ácidos diluídos. Reage com ácido nítrico concentrado com formação de nitrato de urânio.

O dióxido de urânio oxida-se com muita facilidade. Mesmo em temperaturas ambientes e no ar, o dióxido de urânio pulverizado é facilmente oxidado e o grau de oxidação depende do tamanho e porosidade das partículas.

No ar e em 20°C o dióxido de urânio oxida-se até uma profundidade de 50 Å e se as partículas forem de 0,1 μ, nas mesmas condições, transforma-se em $UO_{2,2}$ (U_4O_9) num mês.

O dióxido de urânio reage em temperaturas elevadas com agentes fluorantes como fluoreto de hidrogênio, fluoreto de amônio e freons para produzir tetrafluoreto de urânio. Pode também ser reduzido a urânio metálico por metais, como cálcio e magnésio.

Aprovada para publicação em Junho/1978.

O dióxido de urânio pode ser preparado por decomposição térmica de sais de urânio como oxalato de uranila na ausência de ar ou por redução de óxidos superiores por ação de agentes de redução gasosos como H_2 em temperaturas elevadas.

Devido as suas propriedades físicas, químicas e nucleares, o dióxido de urânio tem grande aplicação na produção do combustível nuclear; seja como produto intermediário na produção de UF_4 , UF_6 ou urânio metálico ou seja como o próprio combustível nuclear (pastilhas de UO_2).

Considerando então a grande importância do UO_2 no desenvolvimento da tecnologia nuclear, isto é, a sua aplicação ou como intermediário ou como combustível nuclear, é de muito interesse tomar conhecimento do seu comportamento sob diversas circunstâncias.

Um dos pontos de vista a ser analisado é justamente averiguar as transformações que podem ocorrer quando o dióxido de urânio é usado como combustível, visto que se verificam variações de temperatura no interior do reator.

O UO_2 possui a característica fundamental para ser estudado por difração de raios-X, isto é, um material cristalino. Por isso e também porque o estudo pode ser efetuado exatamente na temperatura em que ocorre a transformação ou anomalia, uma das técnicas mais indicadas para essa investigação é a de difração de raios-X em temperaturas elevadas.

1.2 – Revisão Bibliográfica

O comportamento de óxidos metálicos cujo metal se apresenta sob várias valências torna-se muito complexo devido a ocorrências de óxidos não estequiométricos.

Dentre os sistemas cuja característica principal é justamente a ocorrência de óxidos mistos, isto é, de óxidos de metais que apresentam diversas razões O/M, tem-se o dos óxidos de urânio

Alguns dos óxidos de urânio são bem conhecidos mas também muita controvérsia existe sobre o comportamento e estrutura dos mesmos.

Fatores como controle exato de temperatura, intervalos de temperatura, controles tanto de pressão de oxigênio como pressão total e métodos de preparação dos óxidos influem incisivamente no seu comportamento.

1.2.1 – Considerando o Intervalo de Composição UO_2 a U_4O_9

Usando técnica de difração de raios-X, Rundle e colaboradores⁽¹⁸⁾, estudando dióxido de urânio determinou o parâmetro a da rede de UO_2 como $5,4691 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ mas observou que quando esse UO_2 era aquecido a 2000°C juntamente com urânio metálico, o parâmetro da rede aumentava para $5,4720 \pm 0,0007 \text{ \AA}$. Rundle presumiu que os átomos de urânio introduziam-se nos interstícios da estrutura cúbica do UO_2 , aumentando-a portanto.

Por cálculos de densidade Rundle⁽¹⁸⁾ observou que de UO_2 para $UO_{2,35}$ (U_4O_9) havia uma variação de $10,98 \text{ g/cm}^3$ para $10,04 \text{ g/cm}^3$, respectivamente e explicou que esse fenômeno seria melhor definido supondo não um aumento no conteúdo de oxigênio e sim uma diminuição do conteúdo de urânio.

Grcenvold e Heraldsen⁽⁶⁾, estudando a reação de oxidação de UO_2 entre 100°C e 265°C , na presença de oxigênio e examinando os produtos pelo método de pó por difração de raios-X observaram fenômenos similares.

Em 150°C o UO_2 deve absorver oxigênio até pelo menos a razão $\text{O/U} = 2,34$ com uma mudança para simetria mais baixa, mas com aproximação para simetria cúbica eles obtiveram um valor de parâmetro igual a 5,411 Å.

Groenvold e Haraldsen⁽⁶⁾ observaram um aumento na densidade de 10,80 g/cm³ do UO_2 para 11,05 g/cm³ do $\text{UO}_{2,34}$ que explicaram como a introdução de oxigênio nas posições intersticiais da cela cúbica. Mas como a rede cristalina contrai com esse aumento de oxigênio, Groenvold e Haraldsen sugeriram que esse aumento era compensado pela mudança de posições U^{6+} para os menores U^{6+} ou U^{5+} .

Aumentando a temperatura para 200-250°C, o conteúdo em oxigênio aumenta para $\text{UO}_{2,43}$ (fase δ) que se apresenta com simetria tetragonal com os seguintes parâmetros: $a = 5,381$ Å, $c = 5,551$ Å e $c/a = 1,03$.

Fazendo suposições e cálculos de densidade e comparando com o resultado experimental, Groenvold e Haraldsen⁽⁶⁾ concluíram que houve uma substituição de íons urânio por íons oxigênio e sugerem, portanto, que $\text{UO}_{2,43}$ deve ser escrito como $\text{U}_{0,88}\text{O}_{2,12}$.

Alberman e Anderson⁽¹⁾ estudaram os óxidos de urânio sob a seguinte subdivisão:

a) Baixa temperatura no intervalo de composição de $\text{UO}_{2,00}$ a $\text{UO}_{2,20}$

A partir dos seus difratogramas de raios-X observaram-se que os óxidos nesse intervalo eram cúbicos e não apresentavam nenhum deslocamento ou alargamento sistemático ou modificação nas intensidades relativas das linhas.

b) Baixa temperatura no intervalo de composição de $\text{UO}_{2,20}$ a $\text{UO}_{2,30}$.

Difratogramas de óxidos nesse intervalo de composição apresentavam as linhas correspondentes ao UO_2 com outras linhas extras. O composto foi identificado como pertencente a um composto com estrutura tetragonal com c/a quase igual a unidade e mudava progressivamente com a composição. Não foi possível determinar se no processo de oxidação havia uma transição contínua entre a fase cúbica e a tetragonal ou se havia uma fase descontínua em aproximadamente $\text{UO}_{2,20}$.

Desses dois itens Alberman e Anderson⁽¹⁾ concluíram que tanto os óxidos de composição $\text{UO}_{2,0}$ - $\text{UO}_{2,2}$ como $\text{UO}_{2,2}$ - $\text{UO}_{2,3}$ devem ter estruturas com defeitos cristalinos com respeito à estequiometria segundo ou por ausência de proporção de cátions ou pela incorporação intersticial de íons oxigênio.

Decidindo sobre qual desses modos seria o melhor, Alberman e Anderson sugeriram que a incorporação de excesso de oxigênio implica numa transformação simultânea da proporção correspondente de cátions U^{6+} para os cátions menores U^{5+} . O efeito líquido na dimensão da cela é determinado pela interação dos tamanhos e cargas dos cátions substituídos com a distorção causada pelos ânions intersticiais, discordando pois, tanto da sugestão de Groenvold e Haraldsen⁽⁶⁾ como de Rundle e colaboradores⁽¹⁸⁾.

c) Óxidos em alta temperatura

Alberman e Anderson⁽¹⁾ observaram três tipos de óxidos em alta temperatura: o UO_2 (α UO_2) propriamente dito, a fase β UO_2 com composição em torno de $\text{UO}_{2,2}$ e U_3O_8 , que aparecem tanto como fase única ou misturas. Isto depende da composição e da forma como esses óxidos são tratados. Por exemplo: Os óxidos de composição $\text{UO}_{2,0-2,2}$, num sistema em vácuo contínuo, se tratado a 750°C por três horas apresenta as fases α e β com parâmetros 5,457 Å e 5,441 Å e se tratado a 1235°C por uma hora apresenta somente a fase α com parâmetro de 5,458 Å.

Estudando a expansão térmica por técnica de raios-X, Thewlis⁽²⁰⁾ determinou que entre 20 e 720°C a dimensão da cela unitária de UO_2 passava de 5,468 Å a 5,512 Å. Isto levou a um coeficiente linear de expansão térmica igual a $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ naquele intervalo de temperatura.

Groenvold⁽¹⁵⁾ estudou o intervalo de composição de UO_2 a U_3O_8 por métodos de difração de pó por raios-X. No que diz respeito aos óxidos de composição UO_{2+x} , Groenvold determinou os parâmetros dos óxidos $UO_{2,00}$, $UO_{2,10}$ e $UO_{2,25}$ na temperatura ambiente como sendo 5,4704 Å, 5,4462 Å e 5,4411 Å e suas densidades como 10,793, 11,077 e 11,159 g/cm³, respectivamente. Esses valores complementam aqueles observados pelo mesmo autor⁽⁶⁾ e confirmam a nova fase tetragonal com $a = 5,38 \text{ Å}$ e $c = 5,55 \text{ Å}$, com composição em torno de $UO_{2,40}$.

Estudos de cinética, raios-X e densidades dos produtos de oxidação de UO_2 efetuados por Blackburn e colaboradores⁽²⁾ têm por objetivo determinar o número, a estrutura e a composição das fases metaestáveis propostas por outros autores no intervalo de $UO_{2,30}$ a $UO_{2,40}$. Concluíram sem muita dificuldade que ocorre a formação imediata de U_3O_7 com estrutura tetragonal cujos parâmetros diferem apenas 2% do parâmetro de $UO_{2,00}$.

Observaram também uma pequena variação dos parâmetros da cela de U_3O_7 dependendo da temperatura de oxidação e do tamanho das partículas.

Nos difratogramas obtidos por Blackburn⁽²⁾ foi observado que a fase tetragonal aparece com composição de $UO_{2,06}$, discordando portanto de Alberman e Anderson⁽¹¹⁾ que somente a detectaram em $UO_{2,20}$.

Westrum e Groenvold⁽²²⁾ estudando as propriedades termodinâmicas e capacidade calorífica de óxidos de urânio identificaram duas fases tetragonais distintas, denominadas então α e β U_3O_7 que são produtos de oxidação no ar, de UO_2 , a 135°C, apresentando $c/a = 0,986$ e entre 150 – 265°C, com $c/a = 1,031$, respectivamente.

Neste trabalho ainda, Westrum e Groenvold⁽²²⁾ relatam resumidamente, até esta data, os resultados de experimentos de muitos outros pesquisadores que encontraram outros óxidos com composição em torno de U_3O_7 , cujas razões entre parâmetros (c/a) se encontravam próximos à unidade em temperatura até 500°C.

Discordam de Groenvold e Haraldsen⁽⁶⁾ no que diz respeito à baixa densidade apresentada por esse composto. Enquanto Groenvold e Haraldsen responsabilizam a substituição de urânio por oxigênio, Westrum e Groenvold sugerem a introdução de oxigênio nos interstícios da rede cristalina.

Continuando as investigações nesse campo, Westrum e Groenvold⁽²²⁾ identificaram outra fase com composição de $U_3O_{1,9}$ ou $UO_{2,37}$, aquecendo α U_3O_7 no ar a 135°C durante seis meses. Esta nova fase apresenta simetria mais baixa que a tetragonal.

Vaughan e Schwartz⁽²¹⁾ estudando o coeficiente de expansão térmica por difração de raios-X em altas temperaturas registraram a variação dos parâmetros de rede de UO_2 e U_4O_9 que apresentam expansão térmica isotrópica.

A expansão térmica do U_4O_9 foi estudada em altas temperaturas por Ferguson e Street⁽³⁾. As temperaturas foram estabelecidas com o uso de platina como padrão interno.

Ferguson e Street⁽³⁾ observaram duas fases cúbicas de face centrada quando o padrão interno (platina porosa) era misturado ao U_4O_9 . Foram identificadas como $U_4O_{9-\gamma}$ e UO_{2+x} e esse fenômeno foi responsabilizado pela redução do U_4O_9 por gases absorvidos pela platina, que em altas temperaturas são eliminados.

Naito e colaboradores⁽¹⁶⁾ estudaram a transição de segunda ordem que ocorre no U_4O_9 , logo

acima da temperatura ambiente. Observaram que no intervalo de composição O/U de 2,127 a 2,317 há uma diminuição do parâmetro da rede, de 5,4433 Å a 5,4408 Å, assim como a temperatura de transição passa de 97°C para 64°C. Observaram ainda raias correspondentes à superestrutura do U_4O_9 , tanto considerando 4 a_0 como 8 a_0 e ausência de distorção tetragonal nesse intervalo de temperatura, isto é, de -190°C a 150°C.

Masaki e Doi⁽¹²⁾ confirmaram o aparecimento das raias correspondentes à superestrutura considerando tanto 4 a_0 como 8 a_0 , determinadas anteriormente por Naito e colaboradores⁽¹⁵⁾.

Ishii e colaboradores⁽¹⁰⁾ continuando os estudos de Naito e colaboradores⁽¹⁵⁾ sobre a transição ordem (baixa temperatura) para desordem (alta temperatura) do U_4O_9 concluíram que essa transição seria causada pela mudança configuracional dos íons U^{4+} e U^{3+} . Essa mudança implica no rearranjo dos átomos de oxigênio que saem da rede, entrando em posições intersticiais, contribuindo para intensificar as linhas de superestrutura.

1.2.b – Considerando a Composição em Torno de U_3O_8

Milne⁽¹³⁾ estudou os óxidos de urânio, dando principal atenção ao U_3O_8 . Por técnica de Weissenberg determinou a simetria desse óxido como hexagonal; grupo espacial 6/mmm, com os seguintes parâmetros: $a = 3,938$ Å e $c = 4,148$ Å. Observou também um conjunto de raias extras que foram interpretadas como pertencente a uma segunda cela com dimensões de a ligeiramente menor ($a = 3,868$ Å).

Segundo Milne essas duas celas não poderiam ser devidas a cristais geminados pois apareciam também em diagramas em pó.

Esses resultados diferem daqueles obtidos por Groenvold⁽⁶⁾. Milne também explica essa discordância considerando que Groenvold somente tomou medidas dos óxidos pela técnica de pó o que o levou a classificar a cela hexagonal como ortorrômbica de base centrada.

Para se assegurar dessa opinião, Milne utilizou-se do trabalho de Alberman e Anderson⁽¹¹⁾ que observara o fenômeno de duas celas estudando óxidos de urânio de composição de $UO_{2,2}$ a $UO_{2,3}$.

Hoekstra e colaboradores⁽⁹⁾ estudaram a faixa de composição de $UO_{2,5}$ a U_3O_8 por técnica de difração de raios-X em altas temperaturas e não conseguiram identificar a transição α para β do U_3O_8 referida por outros pesquisadores, mas observaram outros fatos que foram tão ou mais importantes.

No intervalo de 25 a 365°C verificaram um aumento do eixo a da cela ortorrômbica e uma diminuição dos eixos b e c até que em aproximadamente 365°C observaram que a razão a/b era muito próxima da correspondente à simetria hexagonal.

Considerando essa nova simetria determinaram os parâmetros da rede como sendo $a = 6,815$ Å e $c = 4,136$ Å e a cela contendo uma molécula e com densidade de 8,41 g/cm³.

Após estudo sobre a localização dos átomos na cela, tanto ortorrômbica (α) como hexagonal, os autores acharam mais razoável que ao invés de uma transição, o que tinha ocorrido era um processo de ordenação.

Siegel⁽¹⁸⁾ obteve resultados que concordam perfeitamente com os obtidos por Hoekstra⁽⁹⁾. Calculou os valores de $\sin^2 \theta$ para a cela hexagonal, incluindo correções com respeito à absorção da amostra e observou que os resultados obtidos foram concordantes com os de sua experiência.

Siegel, complementando o trabalho de Hoekstra, concluiu que a modificação de estrutura do U_3O_8 de ortorrômbica para hexagonal, não era uma transição abrupta, visto que o valor de a/b aproximava-se de $\sqrt{3}/3$ (valor correspondente à simetria hexagonal) de uma forma contínua.

Groenvold⁽⁵⁾ trabalhou com óxidos de extrema pureza e tomando fotografias de pó em capilares selados de quartzo, concluiu que o U_3O_8 ou U_3O_{8-x} era de simetria ortorrômbica com $a = 6,717 \text{ \AA}$; $b = 3,977 \text{ \AA}$ e $c = 4,144 \text{ \AA}$ e que os parâmetros variam com a composição. Observou também que as reflexões do U_3O_{8-x} variam nas posições se as amostras forem resfriadas vagarosamente.

Neste trabalho Groenvold discorda de Milne⁽¹³⁾ no que diz respeito à simetria do U_3O_8 . Usou como argumento principalmente o fato de que nas amostras de Milne nenhuma modificação foi assinalada que pudesse indicar a mudança nas quantidades relativas dos dois óxidos que se apresentaram misturados, correspondente à composição do U_3O_8 .

Groenvold admite que a expansão da cela ortorrômbica de U_3O_8 com a temperatura seja diferente para cada um dos parâmetros, considerando possível a suposição de Hoekstra sobre a transformação da simetria ortorrômbica para hexagonal.

Wilson⁽²³⁾ estudou o sistema urânio/oxigênio sob alta pressão e alta temperatura e sugeriu algumas modificações considerando esses efeitos. Preparou monocristais de αU_3O_8 determinando os parâmetros dentro da simetria ortorrômbica como $a = 6,70 \text{ \AA}$, $b = 11,91 \text{ \AA}$ e $c = 4,144 \text{ \AA}$. Examinou ainda monocristais de βU_3O_8 onde $a = 11,58 \text{ \AA}$, $b = 7,06 \text{ \AA}$ e $c = 8,30 \text{ \AA}$. Discordou das conclusões obtidas por Milne⁽¹³⁾ sobre a simetria do U_3O_8 como hexagonal mas sugeriu que as duas celas por ele identificadas eram cristais geminados.

Herak⁽⁷⁾ estudou a modificação U_3O_8 em alta temperatura usando técnica de difração de raios-X e nêutrons. Determinou as posições dos átomos de urânio e oxigênio supondo um modelo ortorrômbico pois considerou que a transição de αU_3O_8 para a forma alta temperatura era uma transformação de fase de segunda ordem.

Embora, neste trabalho, Herak tenha discordado parcialmente das conclusões de Siegel⁽¹⁰⁾ sobre a existência da fase U_3O_8 , no mesmo ano, uma publicação de Herak e Javanovic⁽⁸⁾ sugerem que a caracterização dessa modificação pseudo-hexagonal não está bem estabelecida, mas não chegam a descartá-la de todo.

Momin e colaboradores⁽¹⁴⁾ prepararam as fases α , β e δ do U_3O_8 , determinando precisamente os parâmetros das celas unitárias por métodos de pó de difração de raios-X e estudaram as transições de fase por difratometria de raios-X em alta temperatura. Encontraram os parâmetros de rede concordantes com os já determinados por Hoekstra e colaboradores⁽⁹⁾, Wilson⁽²³⁾ e Herak e Javanovic⁽⁸⁾ e observaram que a transição de α , β e δU_3O_8 ortorrômbico para a forma hexagonal ocorre em aproximadamente 210°C .

1.3 – Objetivos

São dois os objetivos principais deste trabalho, a saber:

- a) Montagem do sistema para estudo de substâncias em altas temperaturas por difração de raios-X.

Esse sistema consiste de uma câmara onde a amostra, um forno e o filme fotográfico estão perfeitamente ajustados para o seu bom funcionamento; um equipamento para controle de aquecimento do forno por meio de variações de corrente na resistência do mesmo, um termopar acoplado ao forno para leitura de temperatura e finalmente uma fonte de radiação-X filtrada.

A câmara deve ser acoplada à fonte de raios-X de tal forma que o feixe de radiação esteja alinhado com a amostra e o dispositivo "beam stop" que absorve o feixe direto. Para se conseguir essas condições ajustem-se os parâmetros de movimento da câmara, tanto horizontal como verticalmente.

- b) Estudo do comportamento dos óxidos de urânio em temperaturas elevadas, por difração de raios-X.

Após a instalação da câmara de difração de raios X para trabalho em altas temperaturas efetuou-se uma série de difratogramas de UO_2 em diferentes temperaturas. Com isso verificou-se como o dióxido de urânio se expande ou se transforma sob tratamento térmico e em atmosfera de Ar conforme descrito no item 2.5.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Equipamentos de Raios-X

Durante os experimentos utilizou-se um gerador e estabilizador de alta voltagem do tipo Rigaku Denki Co. para obtenção da radiação-X proveniente de um alvo de cobre que sob as condições especificadas na Tabela I fornece uma radiação com comprimento de onda λ igual a 1,542 Å.

Tabela I

Condições do Sistema para Obtenção da Radiação X

voltagem (kV)	40
amperagem (mA)	20
potência (kW)	0,80
radiação	CuK $_{\alpha}$ com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$
filtro	Ni

Essa radiação é a característica K $_{\alpha}$ do cobre e usa-se o filtro de níquel pela sua propriedade de absorver a característica K $_{\beta}$ emitida nas mesmas circunstâncias, fornecendo portanto um feixe de radiação filtrado.

Usou-se uma câmara de alta temperatura para raios-X do tipo Rigaku Denki Co. para a obtenção dos difratogramas nas diferentes temperaturas.

O interior da referida câmara é mantido sob pressão de 0,5 atm e a mesma é refrigerada a água de mesma maneira que o tubo de raios-X.

Tem-se na Figura 1 uma fotografia da câmara de alta temperatura.

No que diz respeito à instalação da câmara de alta temperatura, grande relevância deve ser dispensada a uma série de fatores tais como:

- a) quanto à montagem da câmara que foi efetuada segundo o catálogo correspondente. Ela consta de um forno cilíndrico aquecido por uma resistência de Pt, PtRh (87% Pt, 13% Rh). A medida da temperatura é efetuada com um termopar também de Pt, PtRh. Contornando o forno, duas folhas de Ni são utilizadas como filtro de radiação e posteriormente tem-se o filme para raios-X contido no cassete correspondente.
- b) quanto ao sistema porta amostras: tem-se um dispositivo (Figura 2) que mantém o material pulverizado dentro de um capilar conveniente e este conjunto é mantido verticalmente sendo que a amostra permanece exatamente dentro do forno, próxima ao termopar e na altura do feixe de raios-X.



Figure 1 - Câmaras de Alta Temperatura



Figura 2 — Dispositivo Porta Amostras

Um motor acoplado ao dispositivo porta amostras mantém-na em constante movimento de rotação em torno do seu próprio eixo longitudinal.

- c) no que diz respeito à refrigeração: tem-se um sistema no qual a água é mantida a 20°C e sob uma pressão controlada circulando em tubos tanto no interior da câmara como no tubo de raios-X.
- d) mantém-se a pressão interna da câmara de alta temperatura em 0,5 atm usando uma bomba do tipo PH 3 modelo Arthur Pfeiffer, com capacidade de 3 m³/h.
- e) quanto à orientação da câmara. O sistema acima discriminado deve permanecer em tal disposição que a região mais intensa do feixe de raios-X esteja exatamente passando através do colimador, incidindo na amostra, provocando portanto o fenômeno da difração correspondente e finalmente atingindo o dispositivo absorvedor do feixe direto. Tem-se na Figura 3 o acoplamento da câmara à fonte de raios-X.

Utilizou-se também uma câmara do tipo Debye-Scherrer, da Rigaku Denki Co., com 114,6 mm de diâmetro para a obtenção de difratogramas, em temperatura ambiente, do material que foi tratado em alta temperatura.

2.2 – Sistema de Medidas

O fenômeno de difração é então registrado num filme próprio para raios-X. Conforme explícito no item anterior, esse filme é fixado no interior de um cassete, livre portanto de qualquer outra radiação menos interessante. Esse sistema permanece dentro da câmara de alta temperatura até que todo conjunto de difratogramas tenha sido efetuado.

Esse filme passa então por um processo de revelação com reagentes próprios fornecidos pela Kodak. Após secagem do mesmo, passa-se a fazer a interpretação dos difratogramas, ou seja, a parte experimental de maior importância neste trabalho.

A Figura 4 mostra um dos filmes referentes a este trabalho, juntamente com o equipamento usado para medidas e o porta amostras.

2.3 – Método Usado no Cálculo dos Parâmetros

A seguir tem-se descrito a técnica pela qual, segundo Nelson e Riley⁽¹⁷⁾ e Klug⁽¹¹⁾ determinam-se os parâmetros de substâncias cristalinas.

Neste método, Nelson e Riley expõem que os parâmetros da rede cristalina a_0 , b_0 e c_0 apresentam erros sistemáticos proporcionais à função $\left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ e que para $\theta = 90^\circ$, menor é o erro apresentado. Selecionando, então, as reflexões do tipo: (h00), (0k0) e (00l) e plotando-as em função dos respectivos valores para θ como $f(\theta)$, tem-se uma medida precisa e direta dos parâmetros a_0 , b_0 e c_0 , respectivamente.

Para substâncias com alto grau de simetria o método torna-se sensivelmente simplificado, como é o caso de substâncias com estrutura cristalina cúbica onde $a_0 = b_0 = c_0$. Tem-se, nesse caso, um só conjunto de valores $a_0 \times f(\theta)$.

Para o caso de substâncias com estrutura cristalina hexagonal tem-se $a_0 = c_0$, b_0 e portanto isto leva a dois conjuntos de valores, a saber: $a_0 \times f(\theta)$ e $b_0 \times f(\theta)$.

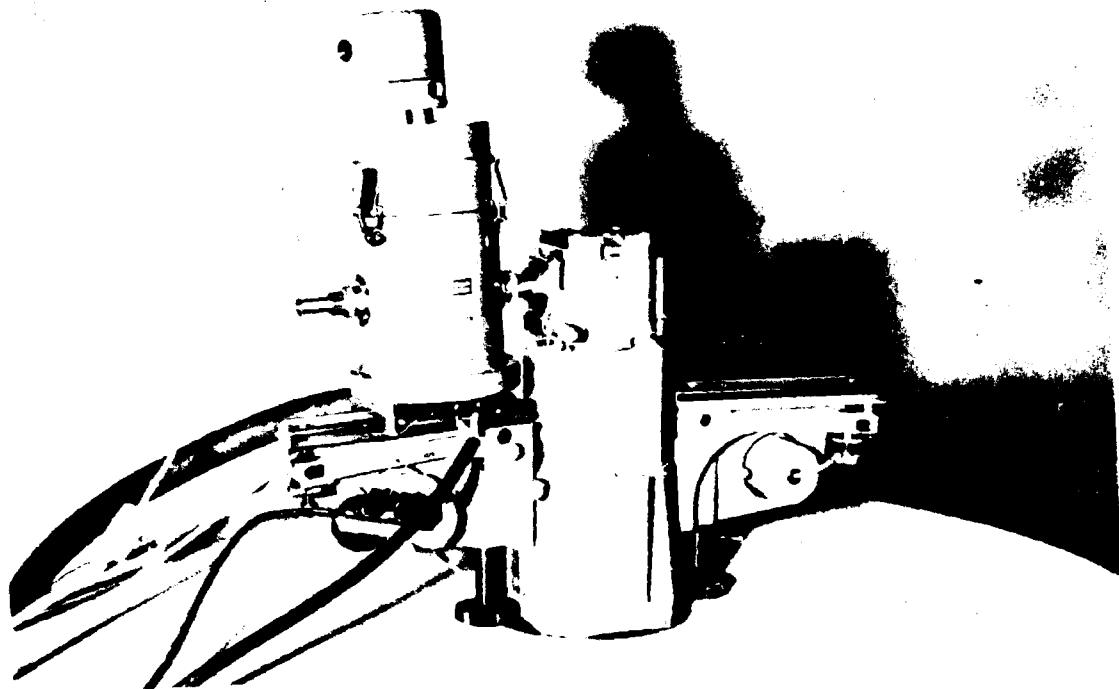


Figura 3 - Câmera de Alta Temperatura Acoplada ao Gerador de Raios-X

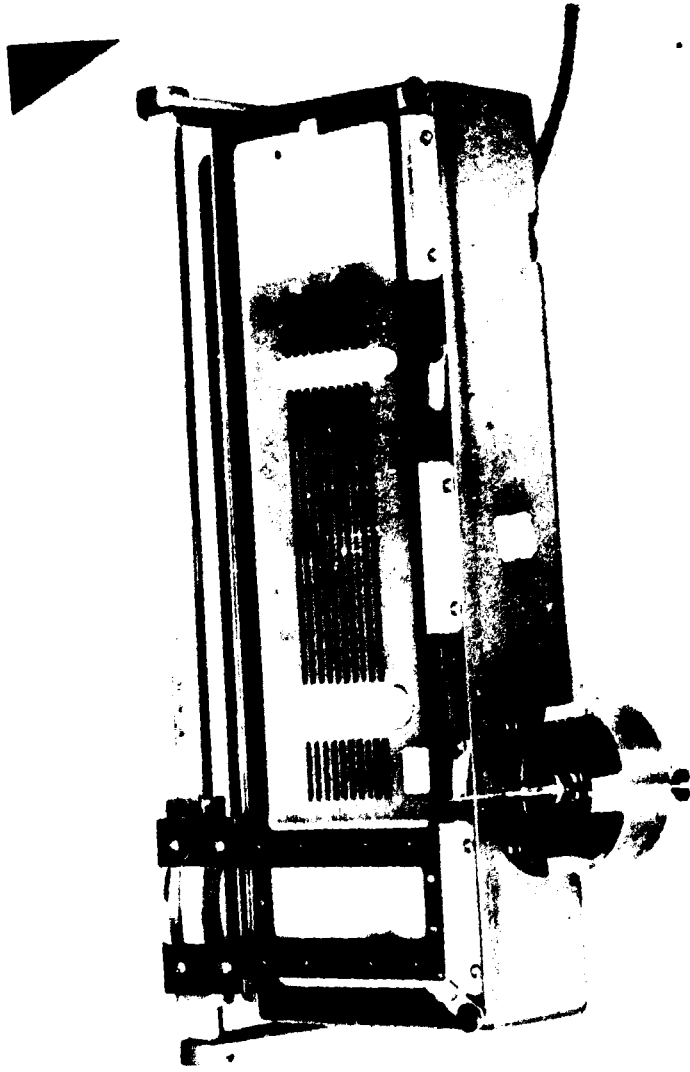


Figura 4 - Medidor de Filmes

Considerando que as relações entre parâmetros da cela unitária e $f(\theta)$ são lineares, a determinação deste parâmetro foi efetuada usando métodos estatísticos dados por Nalimov⁽¹⁶⁾ para cálculo de mínimos quadrados.

2.4 – Descrição e Características do Material a ser Utilizado

O óxido de urânio utilizado no referente tratamento térmico foi produzido pelo Centro de Metalurgia Nuclear, do Instituto de Energia Atômica, a partir da decomposição térmica de DUA (diuranato de amônio) a U_3O_8 , com posterior redução com H_2 a $750^\circ C$. O produto final se apresentou como UO_2 com área específica de $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

A análise por espectrografia de emissão óptica do referido material apresentou a existência dos elementos e respectivos teores, conforme consta da Tabela II.

Tabela II

Análise Espectrográfica do UO_2 Utilizado

elemento pesquisado	teor $\mu\text{g E/gU}$	elemento pesquisado	teor $\mu\text{g E/gU}$
B	< 0,1	Cr	< 3
Cj	< 0,2	Fe	30
Ag	4	Mo	< 0,5
Mn	3	Zn	10
V	< 3	Al	2
Ni	4	P	< 25
Cu	2	Sn	4
Mg	6	Si	25
Pb	< 22	Bi	< 2
Gd	< 0,01	Sm	< 0,02
Eu	< 0,002	Dy	< 0,05

Obs.: Os sinais de (<) significam abaixo da faixa de detectabilidade do método.

2.5 – Preparação de Amostras e Obtenção dos Filmes

2.5.a – Câmara de Alta Temperatura

Conforme explícito no item 2.1 o material a ser tratado é mantido dentro de um capilar de quartzo, que é colocado verticalmente. Este tem um diâmetro interno de $0,3 \text{ mm}$, e parede de aproximadamente $0,1 \text{ mm}$ e é de procedência alemã.

Numa câmara com atmosfera de argônio o material é pulverizado em almofariz de ágata. É introduzido e compactado no interior do capilar até que se obtenha uma quantidade suficiente para preencher 5 a 8 mm do mesmo. A extremidade do capilar é fechada, permanecendo o material isolado da atmosfera ambiente. A parte superior do mesmo é justaposta no interior de um segundo capilar de vidro com paredes mais grossas para que o mesmo seja adaptável ao porta amostras.

Como a amostra deverá permanecer verticalmente muito próxima ao termoper, na direção do

feixe de raios-X e executando um movimento de rotação em torno do seu eixo longitudinal, torna-se muito delicada a colocação do capilar no porta amostras. Esta operação deve ser efetuada com muito cuidado e exige um bom treinamento do operador.

2.5.b – Câmara de Debye-Scherrer

O óxido de urânio é pulverizado em almofariz de ágata. É introduzido e compactado no interior de um capilar de quartzo do mesmo tipo daquele descrito acima. Esta operação também é efetuada em atmosfera de argônio numa câmara própria. A extremidade do capilar é fechada e o mesmo é fixado no porta amostras da câmara Debye-Scherrer, conforme a Figura 5, usando u'a massa de borracha própria para tal. Como também nesse caso a amostra executa um movimento de rotação e deve permanecer horizontalmente na direção do feixe de raios-X, a operação de orientação do material requer um bom treinamento do operador.

Tanto na câmara de alta temperatura como na de Debye-Scherrer o filme utilizado é uma película Kodak para raios-X, modelo AA 54, que é recortado, usando o molde adequado. O filme para a câmara de Debye-Scherrer tem as seguintes dimensões: 25 x 320 mm.

O filme se ajusta até o final no interior da câmara onde permanece até o final do experimento sem nenhum contato com a luz visível.

Após o experimento o filme é retirado do cassete e revelado. Para tal utiliza-se soluções para revelação e fixação para filmes de raios-X especialmente fornecidos pela Kodak.

2.6 – Controle da Temperatura no Interior da Câmara

Para se obter uma temperatura a mais estável possível efetuou-se o controle da seguinte forma: após a escolha da temperatura, estudou-se que corrente elétrica era suficiente e necessária para mantê-la.

Nessa condição, o material (UO_2) permanecia no interior da câmara cerca de 10 horas e somente, então, era adicionado para registro do difratograma correspondente. Em todo esse período, isto é, o de estabilização da temperatura e o referente à exposição do material ao feixe de raios-X, a temperatura sofria uma variação de no máximo $\pm 5^\circ C$.

Além do aparelho fornecido pela Rigaku para controle de temperatura, tentou-se obter mais estabilização da mesma com o acoplamento de um estabilizador de corrente construído pela Área de Instrumentação Eletrônica deste Instituto de Energia Atômica.

Devido as características inadequadas deste estabilizador para com o restante do equipamento, este experimento foi provisoriamente descartado.

3 – RESULTADOS

Nas condições experimentais relacionadas na Tabela I, efetuou-se duas séries de difratogramas, a saber:

- 1ª série: temperaturas de 20; 35; 50,5; 110; 170; 275; 370; 460; 555 e $640^\circ C$.
- 2ª série: temperaturas de 20; 115; 270; 490; 540; 120 e $20^\circ C$.

• cujos resultados constam das Tabelas III a XIX, respectivamente.

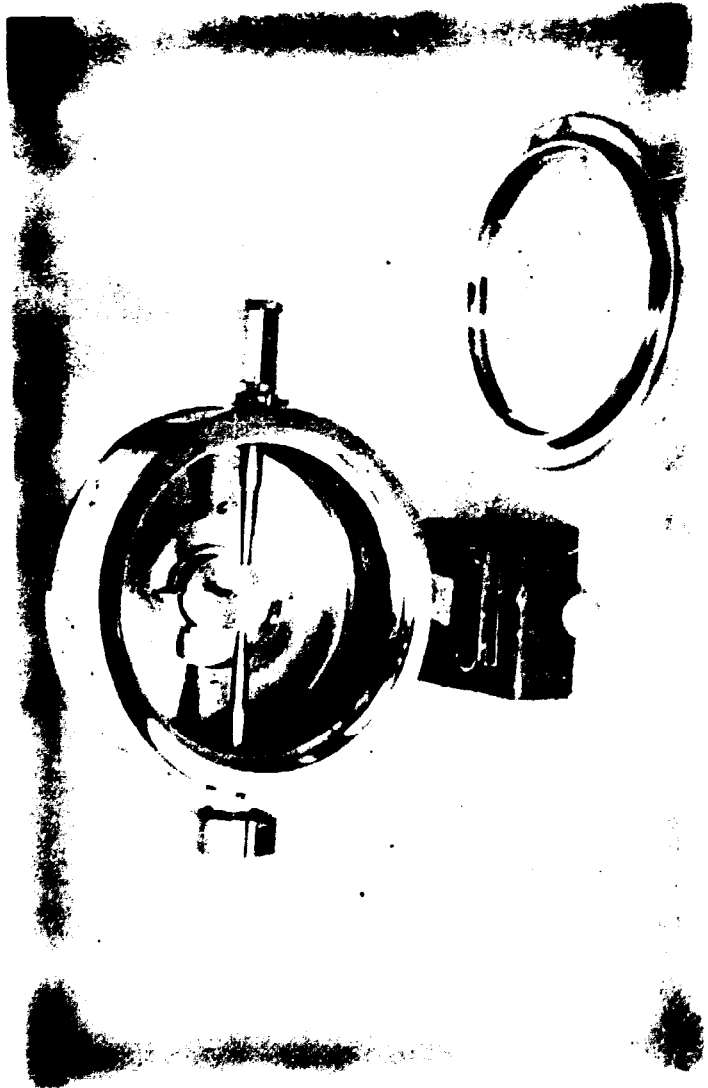


Figura 5 - Cámara de Debye-Scherrer

Tabela III

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 20°C

tempo de exposição: 15 horas

raia nr	2 θ (grau)	a(Å)	f(θ)	hkl
1	28,65	5,3924	3,775	111
2	32,97	5,2901	3,151	200
3	47,31	5,4302	2,026	220
4	56,19	5,4256	1,620	311
5	58,85	5,4307	1,510	222
6	68,82	5,4525	1,169	400
7	76,05	5,4508	0,917	331
8	78,46	5,4472	0,913	420
9	87,66	5,4488	0,716	422
10	94,39	5,4551	0,595	511, 333
11	106,00	5,4563	0,422	440
12	113,30	5,4555	0,334	531
13	115,17	5,4469	0,304	600, 442
14	126,50	5,4557	0,206	620
15	135,13	5,4647	0,140	533
	136,01	5,4609	0,135	533
16	138,62	5,4614	0,118	622
	139,06	5,4675	0,116	622
17	154,92	5,4685	0,042	444
	160,38	5,4657	0,037	444

Tabela IV

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 35°C

tempo de exposição: 15 horas, 40 minutos

raia nº	2θ(gra)	a(Å)	f(θ)	hkl
1	28,72	5,3797	3,764	111
2	33,17	5,3958	3,195	200
3	47,43	5,4178	2,054	220
4	56,19	5,4256	1,620	311
5	58,86	5,3984	1,504	222
6	69,01	5,4389	1,163	400
7	76,12	5,4458	0,069	331
8	78,46	5,4458	0,912	420
9	87,73	5,4459	0,715	422
10	94,39	5,4551	0,595	551, 333
11	105,94	5,4580	0,423	440
12	113,24	5,4574	0,334	531
13	115,65	5,4602	0,308	600, 442
14	126,31	5,4602	0,207	620
	126,82	5,4658	0,204	620
15	135,26	5,4621	0,139	533
	135,76	5,4657	0,136	533
16	138,55	5,4627	0,119	622
	139,06	5,4668	0,115	622
17	154,92	5,4665	0,041	444
	156,46	5,4651	0,037	444

Tabela V

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 50,5°C

tempo de exposição: 15 horas

raia nº	2 θ (grau)	a(Å)	f(θ)	hkl
1	28,40	5,4375	3,812	111
2	32,71	5,4705	3,247	200
3	47,05	5,4585	2,076	220
4	55,68	5,4702	1,642	311
5	58,60	5,4522	1,520	222
6	68,56	5,4696	1,176	400
7	75,73	5,4703	0,979	331
8	77,89	5,4802	0,926	420
9	87,09	5,4774	0,727	422
10	95,15	5,4219	0,582	511, 333
11	105,81	5,4627	0,425	440
12	112,92	5,4673	0,338	531
13	115,46	5,4659	0,310	600, 442
14	126,12	5,4643	0,208	620
15	135,00	5,4669	0,141	533
	135,44	5,4715	0,471	533
16	137,92	5,4746	0,123	622
	138,81	5,4715	0,117	622
17	154,86	5,4771	0,046	444
	156,32	5,4663	0,037	444

Tabela VI

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 110°C

tempo de exposição: 15 horas e 40 minutos

raia nº	2θ (grau)	a(Å)	$f(\theta)$	hkl
1	28,51	5,4195	3,796	111
2	30,01	5,4228	3,213	200
3	47,09	5,4533	2,074	220
4	55,92	5,4490	1,631	311
5	58,77	5,4375	1,514	222
6	68,67	5,4576	1,173	400
7	76,03	5,4515	0,972	331
8	78,31	5,4554	0,916	420
9	87,51	5,4562	0,719	422
10	94,17	5,4646	0,598	511, 333
11	105,72	5,4658	0,428	440
12	113,02	5,4645	0,337	531
13	115,82	5,4609	0,308	600, 442
14	126,16	5,4639	0,208	620
15	135,16	5,4640	0,140	533
16	138,08	5,4714	0,122	622
	138,84	5,4712	0,117	622
17	164,57	5,4708	0,043	444
	165,59	5,4734	0,039	444

Tabela VII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 170°C

tempo de exposição: 15 horas e 40 minutos

raia nº	2θ(gra)	a(Å)	f(θ)	hkl
1	28,52	5,4150	3,793	111
2	32,97	5,4296	3,219	200
3	47,43	5,4178	2,054	220
4	56,19	5,4256	1,619	311
5	58,86	5,4307	1,510	222
6	69,39	5,4180	1,152	400
7	76,24	5,4394	0,966	331
8	78,78	5,4282	0,905	420
9	88,04	5,4301	0,708	422
10	94,77	5,4389	0,588	511, 333
11	106,45	5,4397	0,418	440
12	113,93	5,4360	0,327	531
13	116,28	5,4418	0,301	600, 442
14	128,02	5,4195	0,193	620
15	136,52	5,4378	0,131	533
16	139,82	5,4400	0,111	622
17	157,34	5,4428	0,034	444

Tabela VIII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 275°C

tempo de exposição: 16 horas

raio nº	2 θ (grau)	a(Å)	c(Å)	h θ	hkl
1	28,46	—	—	—	111
2	32,97	5,434	—	6,438	200
	33,22	—	5,394	6,380	002
3	47,18	5,450	—	4,141	220
	47,50	—	—	—	202
4	54,79	—	—	—	311
	56,70	—	—	—	113
5	58,79	—	—	—	222
6	68,75	6,460	—	2,341	400
	69,76	—	5,390	2,282	004
7	75,99	—	—	—	331
	77,38	—	—	—	313, 420
8	79,35	—	—	—	204
9	88,45	—	—	—	—
10	91,25	—	—	—	—
11	94,48	—	—	—	—
12	95,88	—	—	—	—
13	111,48	—	—	—	—
14	113,64	—	—	—	—
15	115,67	—	—	—	—
16	128,74	—	—	—	—
17	134,68	—	—	—	—
18	137,50	—	—	—	—
19	142,19	—	—	—	—

As raies assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (-) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela IX

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 370°C

tempo de exposição: 15 horas e 40 minutos

raia nº	2 θ (grau)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,61	—	4,11	10,2581	001
2	26,31	6,78	—	8,2996	110, 101
3	34,24	—	—	—	111
4	43,88	—	4,12	4,5496	002
5	46,10	6,81	—	4,2672	300, 211, 102
6	51,68	—	—	—	301, 112
7	54,41	—	—	—	220
8	58,78	—	—	—	221
9	65,38	—	—	—	302
10	69,00	—	4,14	2,3873	003
11	71,72	—	—	—	222
12	74,15	6,80	—	2,0401	410, 321, 212
13	77,18	—	—	—	411
14	80,23	—	—	—	—
15	86,31	—	—	—	303
16	89,48	—	—	—	331, 412
17	102,55	—	—	—	114
18	110,09	—	—	—	413, 512
19	146,76	—	—	—	—

As reias assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (-) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela X

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 460°C

tempo de exposição: 15 horas e 30 minutos

raia nº	2θ(gra)	a(Å)	c(Å)	1(θ)	hkl
1	21,66	—	4,10	10,2378	001
2	26,33	6,76	—	8,2789	110
3	34,43	—	—	—	111
4	43,94	—	4,12	4,5976	002
5	46,23	6,78	—	4,2526	211, 300, 102
6	51,94	—	—	—	301, 112
7	54,09	6,77	—	3,4261	220
8	65,77	—	—	—	302
9	67,92	—	4,13	2,3922	003
10	74,15	6,80	—	2,0401	410
11	102,38	—	—	—	114

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XI

Resultados do Difratoograma Eletuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 555°C

tempo de exposição: 16 horas e 15 minutos

raio nº	2θ (grau)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,23	—	—	—	001*
	21,87	—	4,07	10,4641	001
2	25,80	—	—	—	100*
	26,69	3,85	—	8,1697	100
3	33,92	—	—	—	101
	34,56	—	—	—	101
4	44,45	—	4,08	4,4760	002
	46,10	3,91	—	4,2672	110
6	51,43	—	—	—	111
	52,44	—	—	—	111
7	54,03	3,90	—	3,4315	200
	58,53	—	—	—	201
8	59,29	—	—	—	201
	65,13	—	—	—	112
10	74,51	—	—	—	210
11	76,74	—	—	—	211
12	86,06	3,87	—	1,4946	300

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

O sinal (*) indica a possível presença de uma segunda cela hexagonal.

Tabela XII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

1a. série

temperatura: 340°C

tempo de exposição: 18 horas

raia nº	2θ (grau)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,80	—	4,09	10,1678	001
2	26,31	6,78	—	8,2998	110, 101
3	34,26	—	—	—	111
4	43,94	—	4,12	4,5976	002
5	46,10	6,81	—	4,2672	211, 300, 102
6	51,89	—	—	—	301, 112
7	54,22	—	—	—	220
8	58,78	—	—	—	211
9	65,46	—	—	—	302
10	68,00	—	4,11	2,3873	003
11	72,05	—	—	—	222
12	74,15	6,80	—	2,0401	321, 410, 312
13	85,94	—	—	—	303
14	89,17	—	—	—	331, 412
15	102,38	—	—	—	114
16	109,84	—	—	—	413, 512
17	114,79	—	—	—	—
18	119,48	—	—	—	—
19	122,78	—	—	—	—
20	144,59	—	—	—	—
21	146,56	—	—	—	—

As raia assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XIII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 20°C

tempo de exposição: 16 horas

raio nº	2θ (grau)	a (Å)	f(θ)	hkl
1	28,36	5,4465	3,818	111
2	33,05	5,4161	3,209	200
3	47,25	5,4363	2,065	220
4	50,06	5,4354	1,625	311
5	58,79	5,4363	1,513	222
6	68,81	5,4526	1,169	400
7	75,97	5,4551	0,973	331
8	78,32	5,4547	0,916	420
9	87,45	5,4596	0,720	422
10	94,29	5,4592	0,596	511, 333
11	105,96	5,4572	0,423	440
12	113,19	5,4586	0,335	531
13	115,66	5,4598	0,308	600, 442
14	126,00	5,4674	0,209	620
	126,76	5,4627	0,203	620
15	135,13	5,4647	0,140	533
	136,02	5,4607	0,136	533
16	138,30	5,4674	0,120	622
	139,31	5,4628	0,114	622
17	154,72	5,4691	0,042	444
	156,31	5,4683	0,037	444

Tabela XIV

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 115°C

tempo de exposição: 16 horas

raia nº	2θ (grau)	$a(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	hkl
1	28,36	5,4465	3,818	111
2	32,98	5,4262	3,216	200
3	47,25	5,4363	2,065	220
4	55,87	5,4527	1,633	311
5	58,66	5,4476	1,518	222
6	68,93	5,4439	1,165	400
7	75,91	5,4587	0,975	331
8	78,13	5,4664	0,920	420
9	87,32	5,4658	0,722	422
10	94,30	5,4592	0,596	511, 333
11	105,71	5,4662	0,428	440
12	113,06	5,4625	0,336	531
13	115,47	5,4655	0,310	600, 442
14	125,87	5,4705	0,210	620
	126,69	5,4641	0,203	620
15	134,87	5,4695	0,142	533
	135,64	5,4680	0,132	533
16	138,17	5,4698	0,121	622
	139,06	5,4672	0,115	622
17	154,47	5,4717	0,043	444

Tabela XV

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 270°C

tempo de exposição: 16 horas

raia nº	2θ (grau)	a (Å)	c (Å)	f(θ)	hkl
1	28,53	—	—	—	111
2	32,71	5,474	—	6,4929	200
	33,29	—	5,384	6,3672	002
3	47,17	5,450	—	4,1404	220
	47,80	—	—	—	202
4	55,16	—	—	—	311
	56,43	—	—	—	113
5	58,84	—	—	—	222
6	68,22	5,496	—	2,3741	400
	69,62	—	5,40	2,2906	004
7	75,70	—	—	—	331
	77,04	—	—	—	313, 420
8	78,87	—	—	—	204
9	86,67	—	—	—	—
10	88,13	—	—	—	—
11	88,50	—	—	—	—
12	92,65	—	—	—	—
13	94,68	—	—	—	—
14	95,88	—	—	—	—
15	103,17	—	—	—	—
16	105,58	—	—	—	—
17	111,67	—	—	—	—
18	113,83	—	—	—	—

Obs.: Foram observados mais sete raios com $2\theta > 113,83^\circ$.

As raios assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XVI

Resultados do Difractograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 490°C

tempo de exposição: 16 horas e 30 minutos

raia nº	2θ(gra)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,74	—	4,09	10,1997	001
2	26,31	6,78	—	8,2963	110, 101
3	34,36	—	—	—	111
4	44,00	—	4,12	4,5337	002
5	45,98	6,82	—	4,2830	211, 102, 300
6	51,93	—	—	—	301, 112
7	53,89	6,80	—	3,4435	220
8	56,23	6,78	—	3,2353	310
9	58,90	—	—	—	221
10	65,56	—	—	—	302
11	68,41	—	4,11	2,3624	003
12	72,09	—	—	—	222
13	74,37	—	—	—	113
14	77,30	—	—	—	411
15	86,12	—	—	—	303
16	89,48	—	—	—	331, 412
17	92,39	—	—	—	223
18	96,52	—	4,13	1,1202	004
19	102,67	—	—	—	114
20	110,02	—	—	—	413, 512
21	114,84	—	—	—	304
22	119,47	—	—	—	—
23	121,43	—	—	—	—

Obs.: Foram observadas mais três raies com $2\theta > 121,43^\circ$.

As raies sinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (-) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XVII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 540°C

tempo de exposição: 16 horas

raia nº	2θ (grau)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,68	—	4,10	10,2258	001
2	26,31	6,78	—	8,2962	110, 101
3	34,32	—	—	—	111
4	44,00	—	4,12	4,5337	002
5	46,16	6,82	—	4,2599	211, 102, 300
6	51,75	—	—	—	301, 112
7	53,89	6,80	—	3,4435	220
8	56,37	6,78	—	3,2242	310
9	58,92	—	—	—	221
10	65,51	—	—	—	302
11	68,30	—	4,11	2,3691	003
12	71,98	—	—	—	222
13	74,01	—	—	—	113
14	77,62	—	—	—	411
15	86,05	—	—	—	303
16	89,50	—	—	—	331, 412
17	92,01	—	—	—	223
18	102,28	—	—	—	114
19	109,77	—	—	—	413, 512
20	113,32	—	—	—	521
21	114,59	—	—	—	304
22	121,18	—	—	—	—
23	123,08	—	—	—	—

Obs.: Foram observadas mais três raies com $2\theta > 123,08^\circ$.

As raies assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XVIII

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 120°C

tempo de exposição: 20 horas

raia nº	2θ (grau)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,75	—	4,09	10,1977	001
2	26,25	6,78	—	8,3135	110, 101
3	34,19	—	—	—	111
4	43,94	—	4,12	4,5417	002
5	46,16	6,82	—	4,2517	211, 102, 300
6	51,82	—	—	—	301, 112
7	53,89	6,80	—	3,4425	220
8	56,30	6,78	—	3,2302	310
9	58,47	—	—	—	221
10	65,64	—	—	—	302
11	68,41	—	4,11	2,3618	003
12	71,72	—	—	—	222
13	74,31	—	—	—	113
14	76,80	—	—	—	—
15	78,70	—	—	—	411
16	86,12	—	—	—	303
17	88,84	—	—	—	331, 412
18	90,75	—	—	—	—
19	91,76	—	—	—	223
20	101,91	—	—	—	114
21	108,25	—	—	—	—
22	110,53	—	—	—	—
23	114,78	—	—	—	—

Obs.: Foram observadas mais três raios com $2\theta > 114,78^\circ$.

As raios assinaladas por (—) não foram indexadas por se apresentarem muito fracas ou difusas.

O sinal (-) indica que os valores correspondentes não foram calculados pois eram dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

Tabela XIX

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:

2a. série

temperatura: 20°C

tempo de exposição: 16 horas e 30 minutos

raio nº	2θ(gra)	a(Å)	c(Å)	f(θ)	hkl
1	21,75	—	4,09	10,1977	001
2	26,50	3,88	—	8,2308	100
3	34,56	—	—	—	101
4	43,94	—	4,12	4,5417	002
5	45,97	3,95°	—	4,2842	110
6	46,85	3,87	—	4,1760	110
7	51,99	—	—	—	111
8	53,83	3,93°	—	3,4499	200
9	54,97	3,86	—	3,3467	200
10	58,65	—	—	—	201
11	59,92	—	—	—	201
12	65,12	—	—	—	112
13	66,27	—	—	—	112
14	68,03	—	4,13	2,3881	003
15	71,71	—	—	—	202
16	72,85	—	—	—	202
17	74,37	3,89	—	2,0276	210
18	76,66	—	—	—	211
19	78,43	—	—	—	211
20	85,85	3,92°	—	1,5031	300
21	86,42	—	—	—	113
22	88,96	—	—	—	301

O sinal (—) indica que os valores correspondentes não foram calculados por serem dispensáveis para o método de cálculo dos parâmetros.

O sinal (°) é usado para diferenciar os parâmetros a de duas celas hexagonais.

Na Tabela XX tem-se os resultados referentes a um difratograma efetuado sob técnica de Debye-Scherrer no mesmo material (UO_2) tratado termicamente.

Os parâmetros da rede foram calculados conforme descrito no item 2.3 e constam da Tabela XXI.

4 – DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se supor o seguinte:

4.1 – Considerando a Primeira Séria de Experimentos

4.1.a – Inicialmente o material utilizado tratava-se realmente de UO_2 e este fato pôde ser observado comparando os valores obtidos para o parâmetro da rede do referido óxido com aqueles dados pelos pesquisadores (1) e (6) já citados neste trabalho.

Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento no parâmetro da rede, conforme pode ser observado pelos resultados dos difratogramas 3, 4 e 5, Tabela XXI. Isto deve indicar que o material sofreu a ação de uma expansão da cela unitária.

4.1.b – À medida em que se verifica uma diminuição no parâmetro da rede com o aumento da temperatura, conforme resultados dos difratogramas 6 e 7, Tabela XXI, pode-se supor que entre a expansão da cela unitária, ocasionando aumento do parâmetro e o aumento da razão O/U, responsável pela diminuição do mesmo, o segundo fator foi preponderante no sistema até a formação de um óxido que alguns pesquisadores⁽¹⁰⁾ indicam ser correspondente ao U_4O_9 .

4.1.c – Em seguida observou-se um óxido com estrutura tetragonal ou pseudocúbica, difratograma 8 na Tabela XXI. Como alegam alguns pesquisadores no assunto⁽²²⁾ este óxido aparece entre 100 e 270°C como U_3O_7 . Segundo esses autores podem ser observados dois tipos de U_3O_7 , denominados α e β U_3O_7 , com diferentes razões c/a. Nos experimentos aqui efetuados observou-se essa forma tetragonal que se apresentou com c/a = 0,985, em temperaturas aproximadamente concordantes, ou seja em 270°C.

O difratograma referente a essa estrutura apresentou-se com raios difusos e isto pode ser explicado considerando o caráter metaestável do óxido e possivelmente uma pequena variação de temperatura na ocasião de obtenção do difratograma.

4.1.d – Como esperado, apareceu finalmente o U_3O_8 a partir da temperatura de 370°C. Somente que a sua estrutura cristalina apresentou-se como hexagonal, difratogramas 9 e 10 na Tabela XXI. Esta modificação do U_3O_8 foi anteriormente identificada por outros pesquisadores, entre eles Siegel⁽¹⁹⁾.

Apesar do aumento da temperatura a cada difratograma, esse U_3O_8 comportou-se muito estevelmente, exceto no experimento onde a temperatura foi de 555°C, difratograma 11, que se apresentou com duplicação de muitas raios.

O difratograma 12 mostrou-se, no entanto, com muito boa resolução como U_3O_8 hexagonal. Dai o fenômeno referente ao aparecimento da duplicação das raios poderia ser explicado utilizando tanto os experimentos de outros pesquisadores^(1,13), onde é citado o aparecimento das duas celas hexagonais com parâmetros muito próximos como poderiam estar ocorrendo uma transformação de fase nessa temperatura ou ainda poderia ser devido a uma falha técnica referente à desorientação do material dentro da câmara.

Tabela XX

Resultados do Difratoograma Efetuado nas Seguintes Condições:
 técnica: Debye-Scherrer
 temperatura ambiente
 tempo de exposição: 18 horas

raia nº	2θ (grau)	a (Å)	$f(\theta)$	hkl
1	28,36	5,4465	3,8173	111
2	32,90	5,4397	3,2258	200
3	47,12	5,4516	2,0724	220
4	55,94	5,4465	1,6303	311
5	58,64	5,4488	1,5190	222
6	68,76	5,4568	1,1707	400
7	75,99	5,4537	0,9725	331
8	78,19	5,4629	0,9189	420
9	87,37	5,4636	0,7215	422
10	94,35	5,4571	0,5956	511, 333
11	105,77	5,4640	0,4255	440
12	113,05	5,4629	0,3365	531
	113,30	5,4686	0,3337	531
13	115,55	5,4632	0,3091	600, 442
	115,95	5,4649	0,3048	600, 442
14	126,17	5,4633	0,2079	620
	126,57	5,4672	0,2046	620
15	134,95	5,4682	0,1417	533
	135,85	5,4680	0,1371	533
16	138,24	5,4686	0,1206	622
	139,04	5,4678	0,1157	622
17	154,80	5,4682	0,0406	444
	156,05	5,4653	0,0378	444

Tabela XXI

Resultados dos Parâmetros Calculados a Partir dos Difratogramas Obtidos

	difratograma referente à tabela	temperatura °C	sistema provável	parâmetros		
				a_0	c_0	
1a. série	3	20	cúbico	$5,46 \pm 0,01$	—	
	4	35	cúbico	$5,46 \pm 0,01$	—	
	5	50,5	cúbico	$5,49 \pm 0,01$	—	
	6	110	cúbico	$5,47 \pm 0,01$	—	
	7	170	cúbico	$5,445 \pm 0,009$	—	
	8	275	tetragonal	$5,47 \pm 0,01$	$5,39 \pm 0,01$	
	9	370	hexagonal	$6,82 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
	10	460	hexagonal	$6,81 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
	11	555	hexagonal	$3,97 \pm 0,02$	$4,10 \pm 0,01$	
	12	640	hexagonal	$6,82 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
	2a. série	13	20	cúbico	$5,46 \pm 0,01$	—
		14	115	cúbico	$5,47 \pm 0,01$	—
15		270	tetragonal	$5,47 \pm 0,02$	$5,39 \pm 0,01$	
16		490	hexagonal	$6,87 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
17		540	hexagonal	$6,87 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
18		120	hexagonal	$6,89 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	
19		20	hexagonal	$6,83 \pm 0,01^*$ $3,87 \pm 0,01$	$4,14 \pm 0,01$	
Debye-Scherrer	20	ambiente	cúbico	$5,468 \pm 0,008$	—	

4.2 – Considerando a Segunda Série de Experimentos

4.2.a – Da mesma forma que na primeira série, o difratograma correspondente ao material utilizado inicialmente apresentou um parâmetro de rede cristalina equivalente ao UO_2 , conforme a literatura^(1,6).

4.2.b – O aumento do parâmetro dessa rede cristalina, verificado no difratograma seguinte, isto é, ao correspondente à temperatura de $115^\circ C$, difratograma 14, Tabela XXI, é um fato que concorda com os resultados obtidos na primeira série.

Agora, para se definir exatamente se houve uma expansão de rede ou com um aumento no conteúdo de oxigênio na cela unitária ou se u'a mistura desses dois efeitos, somente seria possível, até aqui, com dados mais precisos tanto referentes aos parâmetros da rede como relativos às medidas da razão O/U.

4.2.c – Observa-se no difratograma 15, Tabela XXI, uma estrutura cristalina tetragonal, que é exatamente uma reprodução da primeira série de difratogramas. O aparecimento dessa estrutura, que os pesquisadores⁽²⁾ indicaram ser U_3O_7 , se deu aproximadamente na mesma temperatura, ou seja $275^\circ C$ (primeira série) e $270^\circ C$ (segunda série).

Considerando esse novo fato, pode-se supor uma explicação razoável para o aumento da rede visto anteriormente.

Comparando os resultados obtidos referentes à primeira e segunda séries de difratogramas, observa-se que eles são concordantes, para a mesma temperatura.

Observando também os resultados da primeira série, os difratogramas obtidos em temperaturas intermediárias, isto é em 35 ; $50,5$ e $170^\circ C$, apresentam um aumento seguido de uma redução do parâmetro da rede. Estes fatos indicam que inicialmente há uma preponderância do fator relativo à expansão de rede e posteriormente o fator mais relevante é o referente ao aumento do conteúdo em oxigênio na cela unitária.

4.2.d – A partir de $490^\circ C$, difratogramas 16 e 17, observou-se a ocorrência de um óxido cu'n estrutura hexagonal que concorda com os resultados da primeira série de difratogramas e com aqueles obtidos por Siegel⁽¹⁹⁾. Pelos cálculos referentes à determinação do parâmetro da rede, Tabela XXI, deduz-se que se trata do U_3O_8 na sua forma hexagonal.

4.2.e – Segundo os pesquisadores^(9,19) o α U_3O_8 se apresenta com estrutura ortorrômbica até aproximadamente $300^\circ C$. Dai em diante observa-se a sua forma hexagonal. Com o objetivo de identificar as duas formas, efetuou-se difratogramas em temperaturas superiores à de transformação e em temperaturas mais baixas.

Esperava-se, portanto, o aparecimento da forma ortorrômbica em difratogramas obtidos em temperaturas inferiores à de transformação. No entanto, observou-se a permanência do óxido na sua forma hexagonal, difratograma 18, Tabela XXI, na temperatura de $120^\circ C$ e o aparecimento daqueles duas celas hexagonais citadas em⁽¹³⁾ no difratograma referente à temperatura de $20^\circ C$.

5 – CONCLUSÕES

Considerando os objetivos deste trabalho como sendo a montagem de um sistema para estudo de substâncias em altas temperaturas por difração de raios-X e estudo do comportamento dos óxidos de urânio pela técnica então estabelecida, as principais conclusões que podem ser obtidas são as seguintes:

5.1 – Quanto à Montagem e Operação dos Aparelhos que Compõe o Sistema de Alta Temperatura

A boa resolução dos difratogramas comprovam que sob esse ponto de vista a montagem do sistema descrito no presente trabalho superou as principais fontes de irregularidade, tais como:

- 1) Considerando o comprimento do capilar onde está contido a amostra (Figura 2) e lembrando a maneira pela qual ele é fixado ao sistema porta amostras, conforme descrito nos itens 2.1.b e 2.1.e, a sua orientação dentro da câmara foi executada perfeitamente.
- 2) Outro fator que poderia reduzir a resolução dos difratogramas é quanto à orientação da câmara junto à fonte de radiação. Isto foi solucionado graças a várias tentativas de orientação para escolha da melhor posição da câmara de alta temperatura.

5.1.b – No que diz respeito ao controle de temperatura muita atenção foi dispensada a esse fator.

O controle da temperatura foi totalmente satisfatório, embora, conhecendo as características do novo estabilizador, conforme descrito no item 2.6, pretende-se, para estudos futuros, construir ou o estabilizador com as características adequadas para ser ajustado ao equipamento Rigaku de alta temperatura.

5.1.c – Obteve-se também muito sucesso ao estabelecer o método mais adequado para a preparação das amostras (UO_2) a serem analisadas.

Conforme muitos autores citam, as técnicas para preparação de amostras são várias e após algumas tentativas optou-se pela técnica descrita no item 2.5.

Como o material foi mantido em atmosfera inerte, isto é, em ambiente de argônio, e o capilar foi lacrado em ambas as extremidades, obteve-se um mínimo de interferência externa nos resultados.

5.2 – Quanto aos Resultados Experimentais Referentes ao Sistema Óxidos de Urânio

5.2.a – Em primeiro lugar, considerando a reprodutibilidade dos resultados obtidos, pôde-se concluir que além dos equipamentos estarem bem ajustados, o comportamento do UO_2 , naquelas condições experimentais, mostrou-se suficientemente regular.

Encontrou-se a fase tetragonal que os pesquisadores indicam corresponder ao U_3O_7 na temperatura de 270 – 275°C. Essa temperatura é concordante com a região onde os autores citados em⁽²²⁾ estabeleceram a presença de óxidos com estrutura tetragonal e razão O/U muito próxima a do U_3O_7 .

5.2.b – Outra observação muito importante é que se pode verificar e identificar as fases intermediárias entre UO_2 e U_3O_8 .

As fases como UO_2 (cúbico), U_4O_9 (cúbico), U_3O_7 (tetragonal) e U_3O_8 (na sua forma hexagonal) foram identificadas e não deixaram dúvidas quanto as suas existências, naquelas condições.

5.2.c – Considerando a relativa facilidade com que as fases do óxido de urânio foram identificadas este trabalho permitirá uma melhor caracterização dos óxidos usados como combustíveis nucleares.

ABSTRACT

In this work a technique to study the lattice parameters in the crystalline substances at high temperature by X-rays diffraction ^A ~~was~~ developed. The results obtained agree very well with the experimental data found in the literature. The crystalline structure of uranium oxide at different temperature ^{LS} ~~was~~ studied in detail by this technique.

At the range of the temperature investigated, i.e., 20°C to 640°C, ~~it was observed~~ the following forms for uranium oxide: U_3O_8 in its hexagonal modification, cubic UO_2 , cubic U_4O_9 and tetragonal U_3O_7 .

The appearance of two hexagonal units observed in this work ^{LS} ~~was~~ identified by Milne.

A good reproducibility ^{LS} ~~was~~ observed for measurements at the same temperature.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERMAN, K. B. & ANDERSON, J. S. The oxides of uranium. *J. chem. Soc.*, (Supplementary issue). Part 5: S303-11, 1949.
2. BLACKBURN, P. E.; WEISSBART, J.; GULBRANSEN, E. A. Oxidation of uranium dioxide. *J. phys. Chem. (Washington)*, 62(8):902-8, Aug. 1958.
3. FERGUSON, I. F. & STREET, R. S. *High temperature X-ray diffraction studies, part 4: the thermal expansion of U_4O_9* . Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Mar. 1963. (AERE-M 1192).
4. GALKIN, N. P.; SUDARIKOV, B. N.; VERYATIN, U. D.; SHISHKOV, Y. D.; MAIOROV, A. A. *Technology of uranium*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966.
5. GRONVOLD, F. High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO_2 - U_3O_8 region. *J. inorg. nucl. Chem.*, 1(6): 357-70, 1955.
6. GRONVOLD, F. & HARALDSEN, H. Oxidation of uranium dioxide (UO_2). *Nature (London)*, 162:69-70, Jul. 1948.
7. HERAK, R. The crystal structure of the high temperature modification of U_3O_8 . *Acta crystallogr.*, B25:2505-8, 1969.
8. HERAK, R. & JOVANOVIĆ, B. On the existence of δ - U_3O_8 . *Inorg. nucl. Chem. Letters*, 5(8):693-7, Aug. 1969.
9. HOEKSTRA, H. R.; SIEGEL, S.; FUCHS, L. H.; KATZ, J. J. UO_2 To U_3O_8 . *J. phys. Chem. (Washington)*, 59(2):136-8, Feb. 1955.
10. ISHII, T.; NAITO, K.; OSHIMA, K.; HAMAGUCHI, Y. An X-ray and neutron diffraction study on a phase transition in the U_4O_9 phase. *J. phys. Chem. Solids*, 32:235-41, 1971.
11. KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, N. Y., Wiley, 1954. p.461-90.
12. MASAKI, N. & DOI, K. New superlattice reflections of U_4O_9 . *Acta crystallogr.*, B24:1393-4, 1968.
13. MILNE, I. H. Study of radioactive compounds: III urano-uranic oxide. (U_3O_8). *Am. Miner.*, 34:15-20, 1951.

14. MOMIN, A. C.; DESPHANDE, V. V.; KARKHANAVALA, M. D. Phase transition studies of α -, β - and δ - U_3O_8 . *J. nucl. Mater.*, 49:98-100, 1973/74.
15. NAITO, K.; ISHII, T.; HAMAGUSHI, Y.; OSHIMA, K. X-ray study on a phase transition of U_4O_9 . *Solid. St. Commun.*, 5(5):349-52, 1967.
16. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963. (Adiwes international series in chemistry).
17. NELSON, J. B. & RILEY, D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proc. phys. Soc. (London)*, 57(321):160-77, May 1945.
18. RUNDLE, R. E.; BAENZIGER, N. C.; WILSON, A. S.; McDONALD, R. A. The structure of the carbides, nitrides, oxides of uranium. *J. Am. chem. Soc.*, 70:99-104, Jan. 1948.
19. SIEGEL, S. The crystal structure of trigonal U_3O_8 . *Acta crystallogr.*, 8:617-9, 1955.
20. THEWLIS, J. An X-ray powder study of β -Uranium. *Acta crystallogr.*, 5:790-4, 1952.
21. VAUGHAN, D. A. & SCHWARTZ, C. M. Determination of thermal expansion by high-temperature X-ray diffraction. *Adv. X-ray Analysis*, 5:238-43, 1962.
22. WESTRUM, JR, E. F. & GRONVOLD, F. Triuranium heptaoxides: heat capacities and thermodynamic properties of α - and β - U_3O_7 from 5 to 350 K. *J. phys. Chem. Solids*, 23:39-53, 1962.
23. WILSON, W. B. High-pressure high-temperature investigation of the uranium-oxygen system. *J. inorg. nucl. Chem.*, 19(3/4):212-22, 1961.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-8011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR