

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

DESENVOLVIMENTO DE MODELOS ANALÍTICOS PARA AS  
PROPRIEDADES TÉRMICAS E CONDUÇÃO DE CALOR TRANSIENTE  
EM VARETAS COMBUSTÍVEIS NUCLEARES

*Autor: Marcio Soares Dias*

*Orientadora: Prof. Dra. Elizabete Jordão*

*Co-orientador: Dr. Vanderley de Vasconcelos*

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química

Campinas – São Paulo – Brasil

Fevereiro – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

D543d Dias, Marcio Soares  
Desenvolvimento de modelos  
analíticos para propriedades térmicas e  
condução de calor transiente em varetas  
combustíveis nucleares / Marcio Soares  
Dias.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Elizabete Jordão  
Tese (Doutorado) - Universidade  
Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Química.

1. Calor - Transmissão. 2. Calor  
específico. 3. Óxidos propriedades  
térmicas. 4. Óxido de alumínio. 5.  
Energia nuclear. I. Jordão, Elizabete.  
II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III.  
Título.

Título em Inglês: Development of analytical models for  
thermal properties and transient heat  
conduction in nuclear fuel rods

Palavras-chave em Inglês: Thermal expansion, Thermal  
conductivity, Specific heat,  
Uranium oxides, Aluminum oxides,  
Heat transfer, Nuclear energy, Data  
analysis

Área de concentração: Processos Químicos e Informática

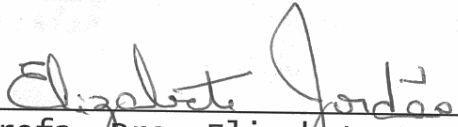
Titulação: Doutor em Engenharia Química


Banca examinadora: Roger Josef Zemp, Aline Carvalho da  
Costa, Luiz Carlos Bertevello e Luiz  
Machado

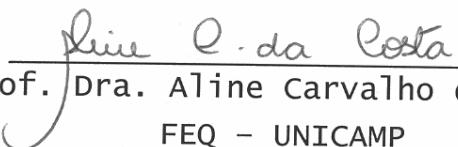
Data da defesa: 23/02/2007

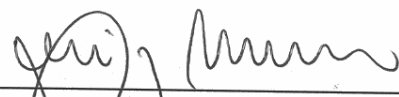
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

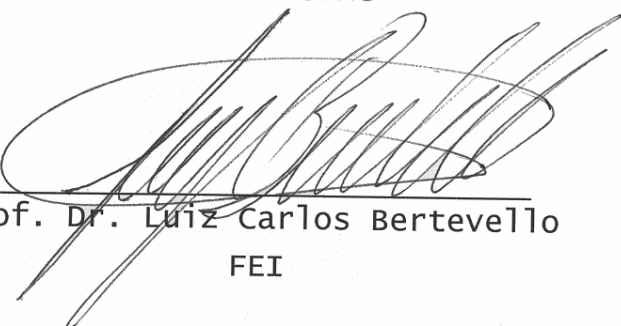
Tese de Doutorado defendida por Marcio Soares Dias e aprovada em 23 de Fevereiro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Elizabeth Jordão  
FEQ - UNICAMP

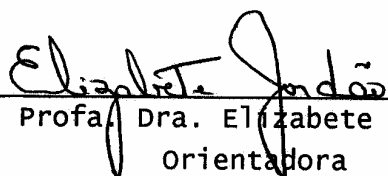
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Roger Josef Zemp  
FEQ - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Aline Carvalho da Costa  
FEQ - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dr. Luiz Machado  
DEMEC - UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello  
FEI

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado, em Engenharia Química, defendida por Marcio Soares Dias, em 23 de fevereiro de 2007.



Profª Dra. Elizabeth Jordão  
Orientadora

Dedico este trabalho à minha esposa Monika Thereza e filhas Laura e Patricia pelos momentos de incentivo e de compreensão.

Agradeço a Dra. Elizabete Jordão e Dr. Vanderley de Vasconcelos pelas orientações valiosas e pacientes; às bibliotecárias do CDTN, Lenira, Nívia e Virgínia, pelo laborioso apoio na busca de referências bibliográficas; ao Dr. Marcelo A. Veloso pelas valiosas discussões dos conceitos termodinâmicos e de tratamento de dados e aos amigos Murillo Senne, João Roberto Mattos e Stela Dalva S. Cota pelo apoio na organização da defesa do presente trabalho.



## RESUMO

A dependência com a temperatura das propriedades térmicas dos materiais faz com que a análise do transiente térmico em varetas combustíveis de reatores nucleares seja não-linear. Tradicionalmente, métodos de diferenças finitas ou de elementos finitos são utilizados para resolver este problema.

A remoção efetiva do calor gerado nas varetas combustíveis constitui uma das considerações primárias no projeto de reatores nucleares. Os fabricantes de combustíveis nucleares e as geradoras de energia elétrica de fonte nuclear devem demonstrar a segurança do reator através da análise dos resultados de situações transientes diversas. Estes transientes podem ocorrer tanto em operação normal, quanto em situações de acidentes e devem ser analisados para assegurar que a vareta combustível manterá sua integridade para todas estas condições.

A equação de transferência de calor para o combustível é não-linear. Esta equação não-linear de diferenciais parciais pode ser convertida em uma forma linear por meio da transformação baseada nas propriedades térmicas. Este trabalho apresenta a análise teórica aplicada no desenvolvimento de um modelo analítico, aqui chamado de variacionais relativos e direcionado para a modelagem de propriedades térmicas de materiais cerâmicos de aplicação nuclear, em particular o dióxido de urânio,  $UO_2$ , e o óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ . As propriedades térmicas modeladas são aquelas envolvidas no processo de condução de calor em materiais cristalinos: expansão térmica, calor específico, condutividade térmica e as suas formas integrais. No processo de avaliação de dados foram utilizados cerca de 5500 medidas de propriedades físicas e térmicas disponíveis na literatura aberta.

Com base neste desenvolvimento é estabelecida a relação linear entre a variação de entalpia e a integral de condutividade térmica do  $UO_2$ . Esta relação permite resolver, analiticamente, as distribuições espacial e temporal de temperaturas no combustível nuclear para as condições de estado estacionário e de transiente. A solução encontrada aplica-se igualmente outros sistemas onde o balanço de energia seja determinado pelo equilíbrio entre calor armazenado e calor transportado.

A modelagem analítica desenvolvida amplia as possibilidades de avaliação crítica da consistência de propriedades térmicas e físicas dos materiais.

## ABSTRACT

The temperature dependence of the material thermal properties makes the transient thermal analysis of reactor fuel pins to be non-linear. Traditionally, finite difference or finite element methods have been used to solve this problem.

Effective heat removal from the fuel pins of a nuclear reactor poses one of the primary considerations in reactor design. Nuclear fuel vendors and nuclear electricity utilities must demonstrate the safety of the reactor by thorough examination of the outcome of various transient situations. These transient effects may occur in normal operation as well as in accident situations and must be analysed to insure the fuel pin maintains its integrity.

The governing heat transfer equation for the fuel is non-linear. This non-linear, partial differential equation can be recast into a linear form by introducing a transformation based on material property. This work presents the theoretical analyses to develop an analytical model, here named model of relative variations, for modelling of thermal properties of nuclear ceramic materials, in particular uranium dioxide,  $UO_2$ , and aluminium oxide,  $Al_2O_3$ . The modeled thermal properties are those involved in the process of heat transport in crystalline materials: thermal expansion, specific heat, thermal conductivity and their integral forms. In the data evaluation process were used about 5500 measures of physical and thermal properties available in the open literature.

Based on this development, the linear relationship has been established between the  $UO_2$  enthalpy and thermal conductivity integral. This relationship enables the heat conduction equation to be solved analytically for steady state and transient conditions. The solution is also applied in other systems where the balance of energy is determined by the equilibrium between stored heat and transported heat.

The developed analytical modelling enlarges the possibilities for critical evaluation of the thermal and physical properties of the materials.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos do Trabalho	14
1.2	Relevância	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DOS CONCEITOS FUNDAMENTAIS</b>	<b>16</b>
2.1	Equação de Condução de Calor	19
2.1.1	Capacidade Térmica e Calor Específico	19
2.1.2	Transmissão de Calor e Condutividade Térmica	21
2.1.3	Balço Térmico na Vareta Combustível	25
2.1.4	Condição de Estado Estacionário	28
2.1.5	Condição de Transiente	29
2.2	Fundamentos da Energia Interna em Sólidos Cristalinos	34
2.2.1	Relações Termodinâmicas	36
2.2.2	Termodinâmica Estatística – Distribuição de Energia	42
2.2.3	Ligações Cristalinas	45
2.2.4	Energia Potencial da Ligação Cristalina	46
2.2.5	Onda Harmônica – Movimento Harmônico Simples (MHS)	53
2.2.6	Energia Cinética de Vibração Atômica – Fónons	56
2.2.6.1	Distribuição das Freqüências de Vibração	67
2.2.7	Energia Específica de Deformação	74
2.2.7.1	Energia Específica de Deformação Elástica	74
2.2.7.2	Energia Específica da Deformação Térmica	77
2.2.8	Energia Específica dos Defeitos de Rede e Eletrônicos	80
2.2.8.1	Lacunas Atômicas	83
2.2.8.2	Defeitos de Frenkel e de Schottky	85
2.2.8.3	Excitação Eletrônica	87
2.2.8.4	Energia Específica dos Defeitos	88
2.2.8.5	Ordem e Desordem Magnética	89
2.3	Fundamentos das Propriedades Materiais	93
2.3.1	Massa Específica	93
2.3.2	Expansão Térmica	97
2.3.3	Calor Específico	99
2.3.3.1	Contribuição Harmônica dos Fónons de Rede	99
2.3.3.2	Contribuição da Expansão Térmica	103
2.3.4	Condutividade e Difusividade Térmicas	112
2.3.4.1	Condutividade Térmica Eletrônica	112
2.3.4.2	Condutividade Térmica de Rede	115
2.3.4.3	Difusividade Térmica	125

<b>3</b>	<b>METODOLOGIA E MATERIAIS .....</b>	<b>126</b>
<b>4</b>	<b>MODELAGEM E APLICAÇÃO .....</b>	<b>129</b>
<b>4.1</b>	<b>Modelo dos Variacionais Relativos .....</b>	<b>130</b>
4.1.1	Calor Específico .....	131
4.1.2	Fundamentação do Modelo .....	138
4.1.3	Distribuição da Separação Atômica .....	145
4.1.4	Modelagem para o Calor Específico .....	151
4.1.5	Deconvolução do Espectro de Espalhamento de Nêutrons ....	152
4.1.6	Ajuste ao Modelo de Debye .....	157
<b>4.2</b>	<b>Modelagem das Propriedades Físicas e Térmicas.....</b>	<b>158</b>
4.2.1	Parâmetro de Rede e Massa Específica .....	158
4.2.2	Expansão Térmica .....	164
4.2.3	Ajuste aos Dados de Calor Específico e Entalpia .....	171
4.2.4	Ajuste aos Dados de Condutividade Térmica e Integral ....	179
4.2.5	Difusividade Térmica e Consistência dos Modelos .....	187
<b>4.3</b>	<b>Modelo do Transiente Térmico .....</b>	<b>190</b>
4.3.1	Condições de Estado Estacionário .....	191
4.3.2	Perfil de Energia Térmica Armazenada .....	193
4.3.3	Transiente e Potencial Térmico .....	194
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>204</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>207</b>
	<b>Anexo I: O Balanço Térmico da Vareta Combustível .....</b>	<b>215</b>
	<b>Anexo II: Perfil de Temperatura do Combustível em Estado Estacionário.....</b>	<b>226</b>
	<b>Anexo III - Termodinâmica Estatística: Distribuição de Energia .....</b>	<b>229</b>
	<b>Anexo IV: Análise da Espectrometria Angular do Espalhamento Inelástico de Nêutrons.....</b>	<b>240</b>
	<b>Anexo V: Dados e Referências das Propriedades Térmicas .....</b>	<b>257</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Vista do sítio das Centrais Angra 1 e 2 .....	3
Figura 1.2 - Vareta e elemento combustíveis do conceito PWR .....	3
Figura 1.3 - Efeito de transientes no perfil de temperatura .....	6
Figura 1.4 - Transição entre estados estacionários .....	6
Figura 1.5 - Propriedades de condução térmica do $UO_2$ .....	8
Figura 1.6 - Visão geral de solução da equação de calor .....	13
Figura 2.1.1 - Diagrama da convenção de sinais para o fluxo de calor por condução .....	22
Figura 2.1.2 - Fluxo de calor unidirecional e transitório em um elemento $dx, dy, dz$ .....	23
Figura 2.1.3 - Componentes lineares e não-lineares da solução da equação de calor .....	31
Figura 2.2.1 - Potencial do $K^+$ e $Cl^-$ em função da separação $r$ ...	47
Figura 2.2.2 - Representação esquemática das energias potencial e cinética de vibração atômica. ....	50
Figura 2.2.3 - Aproximação do oscilador harmônico para a vibração atômica .....	51
Figura 2.2.4 - Movimentos circular uniforme, harmônico e da onda	53
Figura 2.2.5 - Velocidade de fase $v$ e de velocidade de grupo $v_g$ .	55
Figura 2.2.6 - Tipos e modos de ondas nos sólidos cristalinos. .	57
Figura 2.2.7 - Comprimentos de onda possíveis em um cristal 1D.	59
Figura 2.2.8 - Dispersão $\omega$ versus $K$ da rede 1D monoatômica .....	62
Figura 2.2.9 - Rede diatômica com massas $M_1$ e $M_2$ .....	63
Figura 2.2.10 - Ramos óticos e acústicos da relação de dispersão de uma rede diatômica .....	64
Figura 2.2.11 - Ramos óticos e acústicos de redes diatômicas ...	66
Figura 2.2.12 - Espectros de frequências do $UO_2$ e $ThO_2$ à temperatura ambiente .....	69
Figura 2.2.13 - Espectros de frequências do $ThO_2$ à 778 e 1278 K.	69
Figura 2.2.14 - Espectros de frequência de fônons no Diamante, $UO_2$ , $Al_2O_3$ e $AlN$ . ....	70
Figura 2.2.15 - Espectros de frequência de fônons no $Si_{6-n}Al_nO_nN_{8-n}$ .	71
Figura 2.2.16 - Deformação de um meio contínuo isotrópico .....	75
Figura 2.2.17 - Tipos básicos de desordem em um cristal AO .....	81
Figura 2.2.18 - Relaxação dos átomos no entorno da lacuna em um cristal iônico .....	83
Figura 2.2.19 - Energia do cristal e a concentração de defeitos	84
Figura 2.2.20 - Tipos de magnetismo .....	89
Figura 2.2.21 - Calor específico do $UO_2$ na transição magnética..	91
Figura 2.3.1 - Espectro de frequência de vibrações de rede ....	102
Figura 2.3.2 - Expansão térmica e calor específico para os materiais iônicos $Al_2O_3$ e $NaCl$ .....	104
Figura 2.3.3 - Contribuições para a expansão térmica .....	105
Figura 2.3.4 - Variações relativas da dimensão linear e do parâmetro de rede do alumínio .....	108
Figura 2.3.5 - Colisões de fônons em uma rede quadrada bidimensional .....	116
Figura 2.3.6 - Identidade entre onda curta e onda longa .....	117
Figura 2.3.7 - Condutividade térmica de um monocristal de alumina	121

Figura 4.1.1 - Calor específico com 2 modos de vibração .....	134
Figura 4.1.2 - Função, derivada e integral das distribuições $F$ da variável reduzida $y_j = \frac{ x_j - b_j }{c_j}$ .....	136
Figura 4.1.3 - Curvas da expansão térmica volumétrica .....	141
Figura 4.1.4 - Potencial da ligação interatômica .....	146
Figura 4.1.5 - Oscilações na rede e volumes equivalentes .....	146
Figura 4.1.6 - Distribuições de separação e amplitude em temperaturas diferentes.....	148
Figura 4.1.7 - Deconvolução e integração do espectro do $Al_2O_3$ ..	153
Figura 4.1.8 - Deconvolução e integração do espectro do $UO_2$ ....	154
Figura 4.1.9 - Efeito da massa na frequência média .....	155
Figura 4.1.10 - Efeito da temperatura nas distribuições do $ThO_2$	156
Figura 4.1.11 - Redução da frequência por efeito da temperatura	156
Figura 4.1.12 - Comparação dos modelos dos Variacionais, Debye e Einstein.....	157
Figura 4.2.1 - Estruturas ideais do (a) $Al_2O_3$ , (b) $UO_2$ e (c) $U_4O_9$	160
Figura 4.2.2 - Parâmetro de rede do $UO_{2+x}$ em 293 K.....	163
Figura 4.2.3 - Massa específica do $UO_{2+x}$ em 293 K.....	163
Figura 4.2.4 - Superfície da deformação térmica do $UO_{2+x}$ .....	166
Figura 4.2.5 - Desvios no ajuste da deformação térmica do $UO_{2+x}$ .	166
Figura 4.2.6 - Coeficiente de deformação térmica médio do $UO_2$ nos referenciais de 0 K e 293,15 K .....	168
Figura 4.2.7 - Deformação térmica do $UO_2$ referenciada a 0 K....	169
Figura 4.2.8 - Coeficiente de deformação térmica instantâneo do $UO_2$ .....	170
Figura 4.2.9 - Efeito da temperatura na massa específica do $UO_2$ .	171
Figura 4.2.10 - Comparação com relações empíricas para a massa específica do $UO_2$ .....	171
Figura 4.2.11 - Calor específico da alumina em temperaturas médias e altas.....	173
Figura 4.2.12 - Calor específico da alumina. ....	175
Figura 4.2.13 - Variação da entalpia da alumina. ....	175
Figura 4.2.14 - Modelagem de singularidades do calor específico.	177
Figura 4.2.15 - Calor específico do $UO_2$ .....	179
Figura 4.2.16 - Variação de entalpia do $UO_2$ .....	179
Figura 4.2.17 - Condutividade térmica da alumina. ....	181
Figura 4.2.18 - Integral da condutividade térmica da alumina. .	182
Figura 4.2.19 - Condutividade térmica da urânia. ....	184
Figura 4.2.20 - Integral da condutividade térmica da urânia. ..	185
Figura 4.2.21 - Relação reversa da condutividade térmica. ....	187
Figura 4.2.22 - Entalpia e integral da condutividade térmica. .	189
Figura 4.2.23 - Difusividade térmica do $UO_2$ .....	190
Figura 4.3.1 - Perfis da integral da condutividade e de temperatura na pastilha combustível .....	193
Figura 4.3.2 - Transiente de partida do reator. ....	197
Figura 4.3.3 - Transiente da temperatura central de uma vareta combustível do Halden Reactor Project (HRP, 1999). ....	200

Figura 4.3.4 - Comparação dos transitórios do processo simples e dos processos concorrentes.....	201
Figura 4.3.5 - Evolução da temperatura do refrigerante no desligamento rápido do reator .....	202
Figura 4.3.6 - Dependência do limite de convergência com a potência do reator.....	203
Figura I.1 - Distribuição radial de temperaturas na vareta combustível.....	215
Figura I.2 - Formas funcionais para a distribuição radial do fluxo de nêutrons térmicos.....	218
Figura III.1 - Distribuição de energias em um gás ideal .....	232
Figura III.2 - Distribuição de velocidades em um gás ideal ....	233
Figura III.3 - Superposição das bandas de valência e condução no material condutor.....	235
Figura III.4 - Contexto do nível de Fermi no semicondutor a 0 K	237
Figura III.5 - Elétrons de condução e buracos eletrônicos em temperaturas elevadas.....	237
Figura III.6 - Dependência com a temperatura das distribuições de bósons.....	239
Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros .....	247
Figura IV.2 - Integração dos espectros .....	252

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Dados dos EC's de Angra 1 e 2 .....	2
Tabela 2.1 - Relação entre a energia interna $U$ e a entalpia $H$ ..	39
Tabela 2.2 - Funções de distribuição de ocupação $f(E)$ .....	43
Tabela 2.3 - Funções de densidade de estados de energia $g(E)$ ...	44
Tabela 2.4 - Posições dos picos no espectro de vibração (em meV)	69
Tabela 2.5 - Notação de defeitos para o composto AO .....	80
Tabela 2.6 - Classificação de defeitos .....	81
Tabela 2.7 - Energias de formação de defeitos no $UO_2$ .....	86
Tabela 2.8 - Energia $E_g$ e concentrações de elétrons livres e buracos eletrônicos no $Al_2O_3$ .....	88
Tabela 4.1 - Pontos médio e de máximo das distribuições .....	135
Tabela 4.2 - Coeficientes de ajuste ao modelo de Debye .....	157
Tabela 4.3 - Estatística de ajuste ao parâmetro de rede do $UO_{2\pm x}$	164
Tabela 4.4 - Constantes de ajuste da deformação térmica do $UO_{2\pm x}$	169
Tabela 4.5 - Constantes de ajuste do calor específico da alumina	174
Tabela 4.6 - Constantes de ajuste do calor específico da urânia	178
Tabela 4.7 - Constantes de ajuste da condutividade térmica da alumina .....	181
Tabela 4.8 - Constantes de ajuste da condutividade térmica da urânia .....	183
Tabela 4.9 - Sumário de dados da vareta combustível .....	192
Tabela 4.10 - Constantes de ajuste do transiente no combustível	201
Tabela 4.11 - Constantes de ajuste do transiente no refrigerante	202
Tabela IV.1 - Resumo da redução dos resultados dos espectros ..	242
Tabela V.1: Faixa dos dados e referências bibliográficas do calor específico do $Al_2O_3$ .....	258
Tabela V.2: Faixa dos dados e referências bibliográficas da condutividade térmica do $Al_2O_3$ .....	259
Tabela V.3: Faixa dos dados e referências bibliográficas da expansão térmica e deformação estequiométrica do $UO_2$ .....	261
Tabela V.4: Faixa dos dados e referências bibliográficas do calor específico do $UO_2$ .....	263
Tabela V.5: Faixa dos dados e referências bibliográficas da condutividade térmica do $UO_2$ .....	264

## NOMENCLATURA

$A$  – área; energia livre de Helmholtz, amplitude de oscilação  
 $B$  – módulo volumétrico  
 $E$  – módulo de elasticidade ou Young; campo elétrico  
 $E_x$  – energia de oscilação ( $x = T$ ) total, ( $x = C$ ) cinética e ( $x = P$ ) potencial; energia de ativação ( $x = F$ ) de defeitos de Frenkel, energia do “gap” ( $x = g$ ) entre as bandas de valência-condução; energia de vibração ( $x = \nu$ )  
 $G$  – energia livre de Gibbs; módulo de cisalhamento ou de rigidez, vetor de rede recíproca  
 $H$  – entalpia  
 $H_V$  – integral do calor específico ou entalpia por unidade de volume  
 $I$  – integral da condutividade térmica  
 $J$  – temperatura transformada  
 $K$  – vetor de onda  
 $M$  – peso atômico ou molecular; ( $M_1$  e  $M_2$ ) massa de corpos 1 e 2  
 $N_A$  – número de Avogadro  
 $P_L$  – potência linear  
 $Q$  – energia térmica (calor)  
 $Q_f$  – densidade de geração de calor por fissão  
 $R$  – constante universal dos gases  
 $R_x$  – raio ( $x = \rho$ ) da pastilha; ( $x = r$ ) interno do revestimento; ( $x = e$ ) externo do revestimento  
 $R_o$  – separação de equilíbrio  
 $S$  – entropia  
 $T$  – temperatura; período de oscilação  
 $U$  – energia interna  
 $U_x$  – energia interna ( $x = \nu$ ) de vibração, ( $x = \alpha$ ) de deformação térmica ( $x = d$ ) de defeitos de rede e eletrônicos  
 $V$  – volume  
 $W$  – trabalho mecânico

$a$  – parâmetro de rede, aceleração de oscilação  
 $c_{p_z}$  – calor específico a pressão constante por unidade de massa ( $z = m$ ), volume ( $z = V$ ) e moles ( $z = n$ ),  
 $c_{V_z}$  – calor específico a volume constante por unidade de massa ( $z = m$ ), volume ( $z = V$ ) e moles ( $z = n$ ),  
 $c_x$  – contribuição do calor específico ( $x = \nu$ ) de vibração ( $x = \alpha$ ) de deformação térmica ( $x = d$ ) de defeitos de rede e eletrônicos

$e$  - carga do elétron  
 $f(x)$  - função de distribuição para a grandeza  $x$   
 $g(x)$  - densidade de estados (DOS) para a grandeza  $x$   
 $h$  - constante de Planck  
 $h_x$  - condutância térmica ( $x = a$ ) da interface água-revestimento;  
 $(x = g)$  da folga diametral combustível-revestimento; ( $x = ef$ )  
 efetiva entre combustível e refrigerante  
 $k$  - condutividade térmica do combustível  
 $k_B$  - constante de Boltzmann  
 $k_c$  - condutividade térmica do revestimento;  
 $k_e$  - contribuição eletrônica da condutividade térmica  
 $k_G$  - constante de Grüneisen  
 $k_M$  - constante de Madelung  
 $k_m$  - constante de mola  
 $m$  - massa  
 $p$  - porosidade  
 $s$  - deslocamento do ponto de equilíbrio  
 $r$  - posição radial  
 $u$  - deslocamento do plano de equilíbrio  
 $v$  - velocidade de fase ( $x = s$ ) de oscilação ( $x = g$ ) de grupo ( $x =$   
 $L$ ) longitudinal, ( $x = T$ ) transversal  
 $x$  - desvio da estequiometria  
 $Z_n$  - carga eletrônica de íons  $n$

$\alpha$  - coeficiente de deformação térmica linear  
 $\alpha_p$  e  $\beta_p$  - fatores de correção do efeito da porosidade na  
 condutividade térmica  
 $\delta$  - difusividade térmica do combustível  
 $\delta_c$  - difusividade térmica do revestimento  
 $\varepsilon$  - deformação; energia de vibração atômica  
 $\phi$  - distribuição radial de potência linear; energia de rede  
 $\gamma$  - coeficiente de deformação térmica volumétrica  
 $\eta$  - número de íons vizinhos mais próximos  
 $\varphi$  - função transitória  
 $\kappa$  - módulo de compressibilidade isotérmica  
 $\lambda$  - comprimento de onda  
 $\mu$  - coeficiente de Poisson  
 $\nu$  - frequência linear de oscilação



$\theta_x$  - temperatura característica ( $x = D$ ) de Debye, ( $x = E$ ) de Einstein; alcance de convergência nos variacionais relativos

$\rho$  - massa específica

$\sigma$  - tensão mecânica; condutividade elétrica; variância

$\tau$  - tempo transformado; tempo de relaxação

$v$  - volume molar

$\omega$  - frequência angular de oscilação

$\psi$  - potencial da ligação cristalina

$\psi_s$  - fluxo superficial de calor

$\Delta x$  - variação finita da grandeza  $x$

$\partial$  - derivada parcial

$\nabla$  - gradiente

$\ell$  - livre percurso médio

$\bar{x}$  - valor médio da grandeza  $x$

$\dot{x}$  - variação temporal da grandeza  $x$

BWR - Boiling Water Reactor

DOS - density of states

DT - densidade teórica

MCU - movimento circular uniforme

MHS - movimento harmônico simples

MPI - método por imersão

PWR - Pressurized Water Reactor



## 1 INTRODUÇÃO

A partir de 2004, publicações especializadas na área de energia, como da Energy Information Administration do Department of Energy dos EUA (EIA/DOE, 2006a), apontam a retomada da opção nuclear na matriz energética mundial, especificamente, na geração de energia elétrica. Esta retomada, tida como improvável no final do século XX, está inserida em um contexto mundial sem precedentes na história da humanidade: o crescimento acentuado do consumo de energia elétrica, a escassez e elevação de custos dos combustíveis primários, os danos ambientais e socioeconômicos do processo de geração bem como as emissões de CO<sub>2</sub>, que têm impacto nas alterações climáticas. Organismos especializados, tais como a International Energy Agency (IEA) da Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) ([www.iea.org](http://www.iea.org)) e a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) da Organização das Nações Unidas (ONU), também apontam para o crescimento da contribuição nuclear.

O atual renascimento da opção nuclear é determinado por diversos aspectos, como (a) capacidade de atender o crescimento da escala de produção, (b) componente ambiental extremamente benéfica por não emitir gases de efeito estufa, (c) crescimento da aceitação pública, com a demonstração histórica de segurança, (d) competitividade econômica nos custos de geração, (e) incorporação de desenvolvimentos tecnológicos com impactos nos custos dos investimentos de capital e na destinação dos rejeitos radioativos. Alguns dos aspectos econômicos, estratégicos e ambientais, no Mundo e no Brasil, foram abordados por DIAS, MATTOS, JORDÃO e VASCONCELOS (DIAS, 2004, 2006a e 2006b e MATTOS, 2004 e 2006).

A maioria dos reatores nucleares, em utilização no mundo, é formada por projetos dos tipos a Água Pressurizada (Pressurised Water Reactor - PWR) e a Água Fervente (Boiling Water Reactor - BWR), conforme apontam LAMARSH (2001) e site da IAEA. Uma visão panorâmica do sítio das centrais PWR's Angra 1 e 2 é mostrada na Figura 1.1. Estas centrais totalizam a potência nominal de 2007 MWe e nesta Figura é evidenciada a vantagem de ocupação de terra reduzida da energia nuclear quando comparada com outras fontes renováveis, como hidrelétrica, eólica e solar.

Nos projetos PWR e BWR, a vareta combustível é formada pelo empilhamento axial de pastilhas cilíndricas de óxido cerâmico, em geral o UO<sub>2</sub>. Como ilustrado na Figura 1.2(a), estas pastilhas, com diâmetro e altura de 10 e 11mm na concepção PWR, são encapsuladas

por um revestimento metálico, normalmente de Zircaloy-4 ou outra liga a base de Zircônio, com diâmetro externo da ordem de 11mm. As varetas, com comprimentos de 4 a 5 metros, são montadas em uma estrutura de feixe, Figura 1.2(b), que permite a manutenção de uma distância padrão entre elas e constitui o elemento combustível.

A Tabela 1.1 sumaria os números para os elementos combustíveis e potência de Angra 1 e 2.

Tabela 1.1 - Dados dos EC's de Angra 1 e 2

Elemento Combustível	Angra 1	Angra 2
Quantidade	121	193
Varetas	28.435	45.548
Pastilhas (milhões)	10,5	17,5
Comprimento (metros)	4	5
Peso (kg de urânio)	411	543
Potência (MW <sub>e</sub> )	657	1350

Fonte: [www.inb.gov.br](http://www.inb.gov.br)

Os elementos combustíveis, 121 em Angra 1 e 193 em Angra2, são arranjados em uma configuração geométrica que define o núcleo do reator. A geração de calor pelo processo de fissão nuclear, também denominada tecnicamente de queima do combustível, ocorre no interior da pastilha combustível, onde o núcleo do urânio físsil, U<sup>235</sup>, ao capturar um nêutron, rompe-se formando dois elementos mais leves e libera no processo cerca de 200 MeV. A concentração do isótopo U<sup>235</sup> no urânio natural é de 0,72% e o processo de enriquecimento isotópico é necessário para elevar esta concentração até o requisito de 3 a 5% dos reatores tipo PWR.

A água pressurizada flui axialmente no espaço entre as varetas combustíveis e remove o calor para os sistemas externos de geração de vapor. A partir da geração de vapor, os processos, para a produção de eletricidade, da central nuclear são similares aos processos de geração das centrais térmicas a carvão ou a gás.

Além de não emitir gases de efeito estufa, outra vantagem da energia nuclear em relação às demais térmicas reside na densidade de energia, desde que a combustão de 1 kg de carvão ou óleo resulta em 3-4 kWh de eletricidade e 1 kg de urânio pode gerar 50.000 kWh. No caso de reprocessamentos do combustível queimado para retirada e reaproveitamento dos elementos físséis ainda presentes, esta geração pode alcançar 3.500.000 kWh (IAEA, 1997).



Figura 1.1 - Vista do sítio das Centrais Angra 1 e 2  
Fonte: [www.eletronuclear.gov.br](http://www.eletronuclear.gov.br)

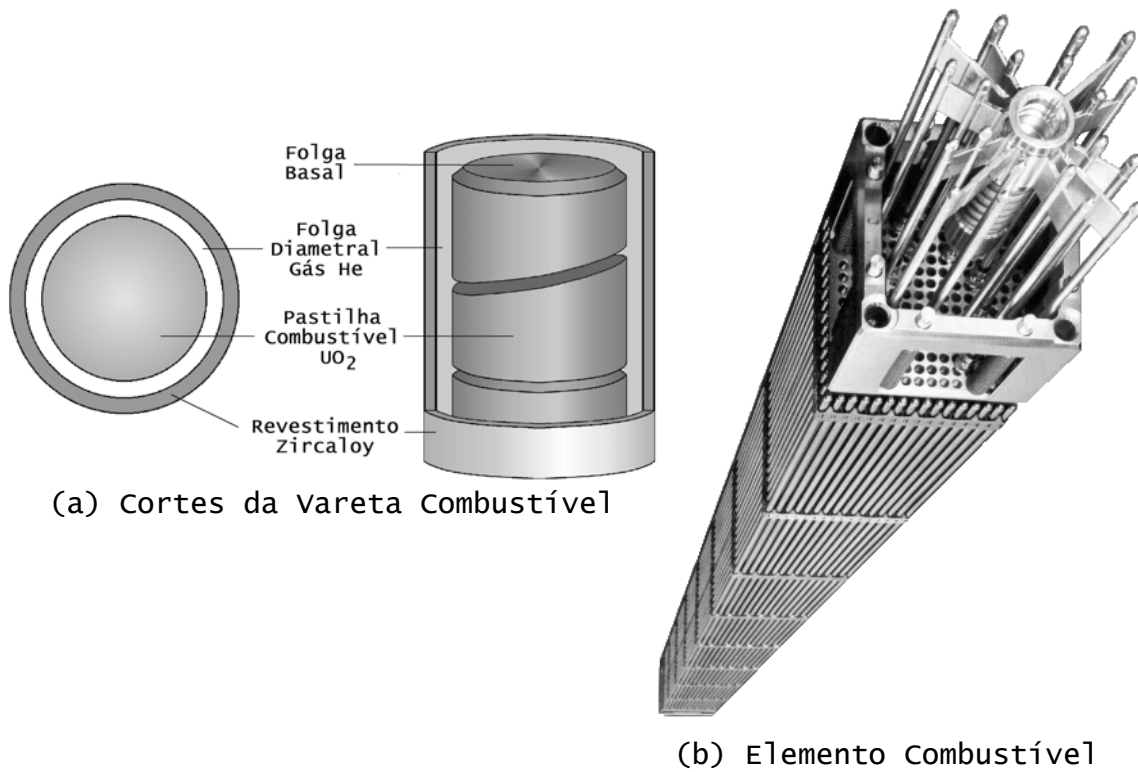


Figura 1.2 - Vareta e elemento combustíveis do conceito PWR

A exploração comercial da energia nuclear, como fonte primária na geração de eletricidade, foi iniciada em meados do século XX e, dentro do processo ainda em evolução, existem amplas possibilidades para a inserção de otimizações de projeto a partir da análise de desempenho termomecânico da unidade básica: a vareta combustível. Esta análise de desempenho, em condições de estado estacionário ou de transientes, visa demonstrar que a integridade da vareta é mantida nas condições operacionais postuladas e durante o tempo de permanência no núcleo. Após cada ciclo de operação, com duração de 1 a 1,5 ano, 1/3 dos elementos combustíveis do núcleo é trocado e os 2/3 restantes são remanejados, conforme plano de gerenciamento. Assim, após 3 ciclos todo o núcleo é trocado. A partir dos históricos projetados para os 3 ciclos operacionais de permanência no reator, as análises de desempenho visam demonstrar que os limites de projeto térmicos, mecânicos e físico-químicos não serão ultrapassados, dentro das chamadas condições operacionais normais e transientes postuladas.

A remoção de calor efetiva constitui uma das considerações básicas para o projeto do reator e da vareta combustível. O modelo de condução de calor da vareta combustível é o elemento central na análise do seu desempenho termomecânico e constitui o foco maior do presente trabalho. Ressalta-se que, no espaço de 5 mm entre a superfície da pastilha e o seu centro, existe, normalmente, uma diferença de temperatura da ordem de 1000 °C. O modelo deve prever os perfis de temperaturas com a maior precisão possível, de modo a permitir a avaliação concomitante de efeitos como a deformação térmica, densificação, reestruturação, etc. A condução de calor na vareta combustível é não-linear em virtude das propriedades térmicas do combustível, neste trabalho denominadas de propriedades materiais, dependerem da temperatura.

Em consequência do gradiente de temperatura, que é formado na vareta combustível e está ilustrado na Figura 1.3(a), o calor gerado no combustível flui radialmente, percorrendo o corpo cerâmico da pastilha, a folga diametral entre pastilha e revestimento, o corpo metálico do revestimento e a interface revestimento-refrigerante. Normalmente, o reator nuclear é operado em estado estacionário, de modo que a quantidade de calor removida do núcleo e o perfil radial de temperatura na vareta combustível permanecem aproximadamente estáveis ao longo do tempo. Entretanto, nas hipóteses de projeto do reator são também previstas condições

de transientes operacionais e acidentais, tais como seguimento de carga, falha de refrigeração, partida e desligamento do reator LAMARSH (2001) e WEISMANN (1977). O transiente resulta de qualquer ação externa, finita no tempo, voluntária ou não, que, rompendo o equilíbrio do estado estacionário, impõe ao sistema a transição até outro ponto de equilíbrio. As Figuras 1.3(b) e (c) ilustram as variações dos perfis de temperatura nos casos de transientes. A Figura 1.4 ilustra a consideração do transiente como a transição contínua e finita entre dois estados de equilíbrio. Esta é a concepção básica para a solução temporal desenvolvida no presente trabalho.

### Balanco de Energia na Pastilha Combustível

Textualmente, o balanço de energia térmica na pastilha combustível, é sumariado como:

$$\boxed{\text{calor conduzido na pastilha}} + \boxed{\text{calor gerado na pastilha}} - \boxed{\text{Variação temporal da entalpia na pastilha}} = 0$$

onde o 1º termo refere-se ao processo de condução de calor (fluxo e perda de calor através de dada superfície) e depende da condutividade térmica. O 2º termo refere-se à geração de calor pelo processo de fissão nuclear. O 3º termo do balanço energético depende da propriedade de capacidade térmica e relaciona-se com a variação temporal da entalpia durante o transiente.

Duas condições especiais são obtidas pela combinação dos termos do balanço de energia. A condição de operação em estado estacionário corresponde ao equilíbrio expresso como:

$$\boxed{\text{calor conduzido na pastilha}} + \boxed{\text{calor gerado na pastilha}} = 0$$

e a condição de desligamento rápido do reator (scram) é dada por:

$$\boxed{\text{calor conduzido na pastilha}} - \boxed{\text{variação temporal da entalpia da pastilha}} = 0$$

Em termos do formalismo matemático e para a simetria cilíndrica da pastilha combustível, o balanço de energia é expresso pela equação geral de condução de calor:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( k \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_f = \rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.1)$$

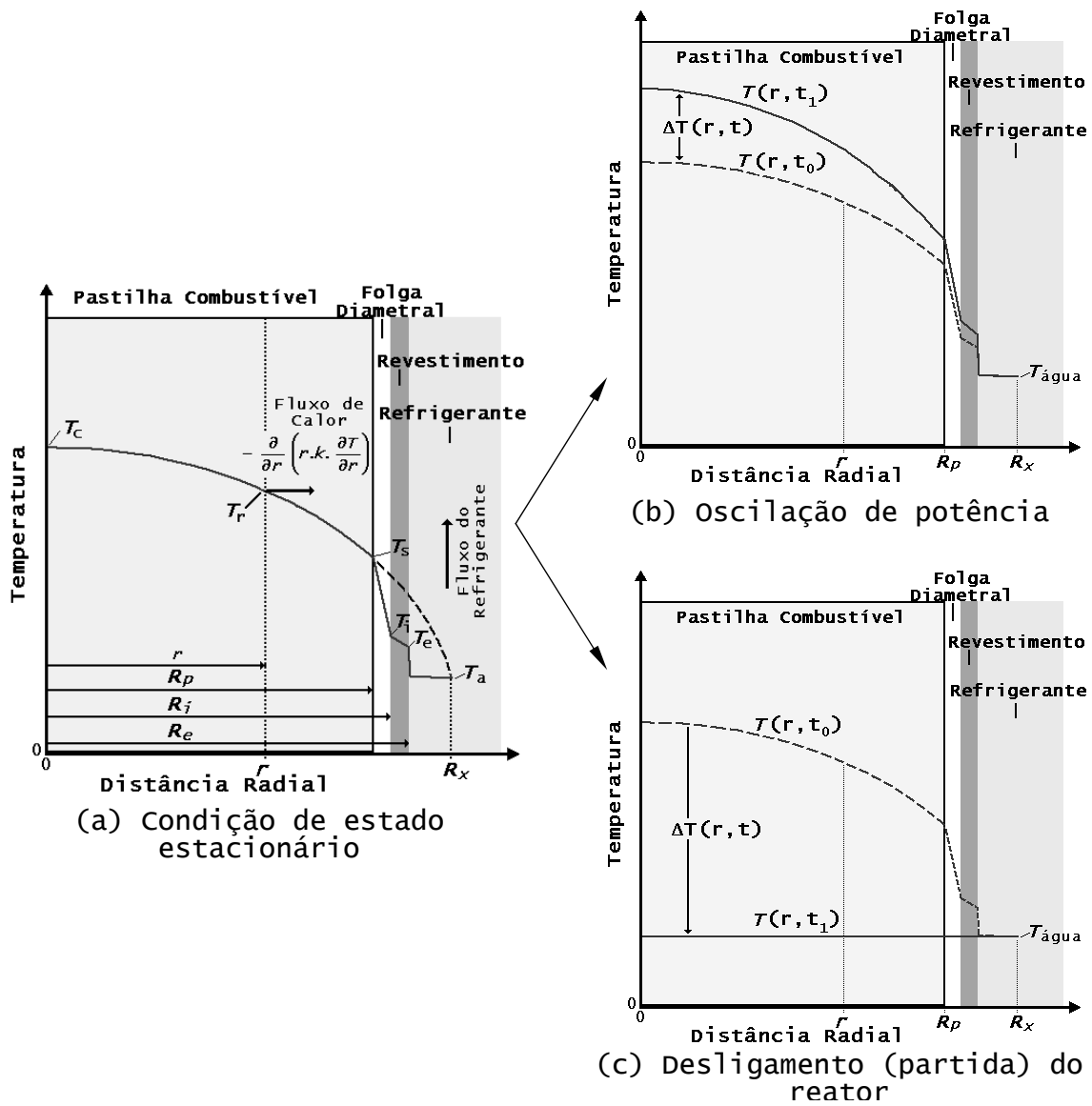


Figura 1.3 - Efeito de transientes no perfil de temperatura

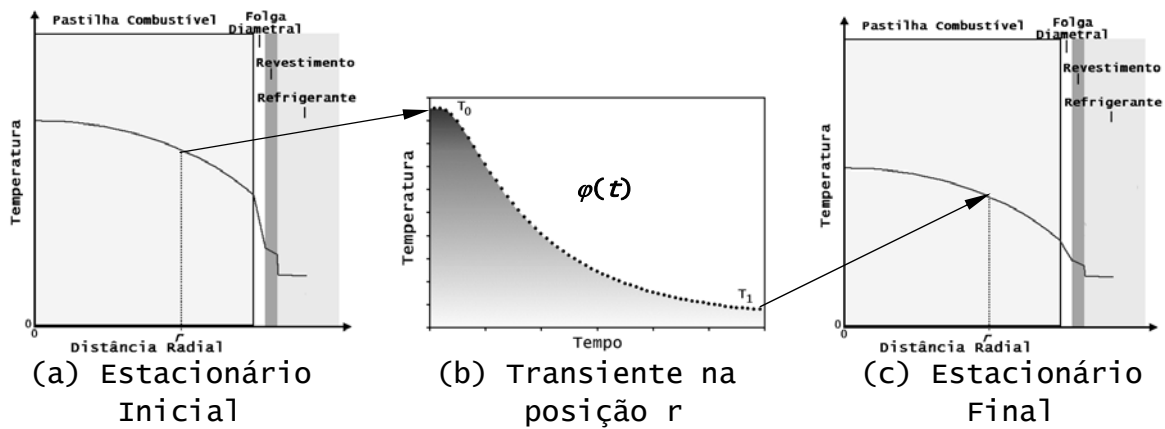


Figura 1.4 - Transição entre estados estacionários



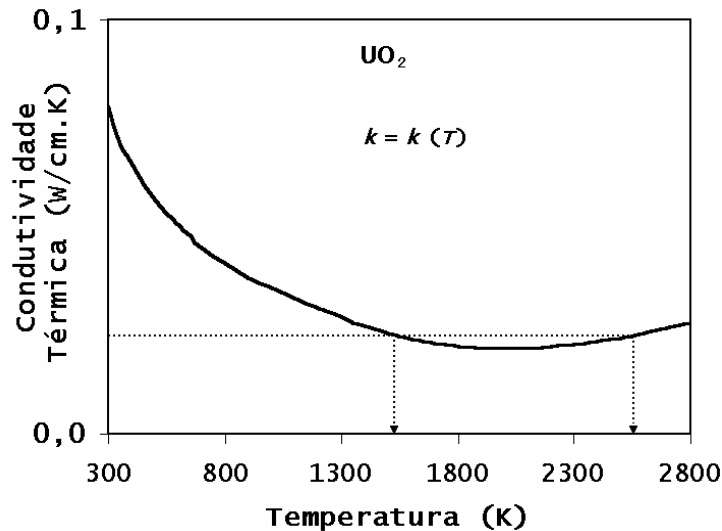
onde o 1º termo é o fluxo de calor na superfície cilíndrica da posição radial  $r$ , à temperatura  $T$  e por unidade de comprimento do raio  $r$  (W/cm<sup>2</sup>/cm),  $k$  é a condutividade térmica;  $Q_f$  é a densidade de geração de calor pelo processo de fissão (W/cm<sup>3</sup>) e o último termo representa a densidade de variação temporal da entalpia no combustível (W/cm<sup>3</sup>), sendo  $\rho$  a massa específica e  $c_{p_m}$  o calor específico a pressão constante e por unidade de massa, e  $t$  é o tempo.

A resolução da equação de condução de calor para a vareta combustível tem por objetivo explicitar a evolução da distribuição de temperaturas no espaço,  $r$ , e no tempo,  $t$ . A solução linear existe até a superfície interna do revestimento. Entretanto, a dependência com a temperatura das propriedades físicas e térmicas do combustível nuclear faz com que a análise do comportamento térmico das varetas combustíveis seja não-linear. Tradicionalmente, métodos matemáticos de diferenças finitas ou de elementos finitos são utilizados para resolver a equação de condução de calor e, portanto, determinar a distribuição espacial e a evolução da temperatura. No presente trabalho é desenvolvido um modelo integral que permite a determinação do perfil de temperatura, sem a necessidade de cálculos iterativos.

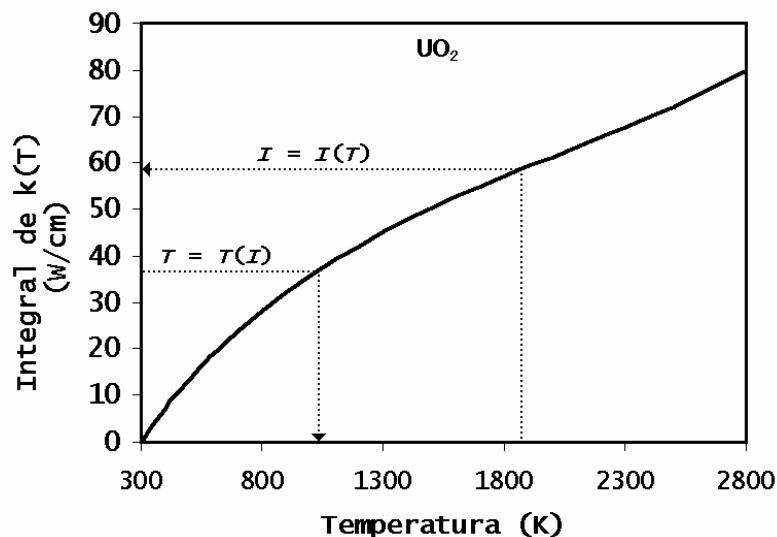
A dependência da condutividade térmica do UO<sub>2</sub> com a temperatura é mostrada na Figura 1.5(a). Esta Figura ressalta ainda que um dado valor de condutividade térmica pode estar relacionado com dois valores de temperaturas. Entretanto, como mostrado na Figura 1.5(b), existe uma relação biunívoca entre a temperatura e a integral da condutividade térmica. Relações biunívocas são também obtidas entre a temperatura e as integrais de propriedades térmicas do UO<sub>2</sub>, como capacidade, difusividade e expansão térmicas. A relação biunívoca é o elemento que permite resolver a equação de condução no contexto integral das energias conduzida e armazenada no combustível, ou seja, que transforma a equação de condução de calor em uma relação linear (processo de linearização).

A integral da condutividade térmica, para as condições de temperaturas da pastilha combustível, vincula-se com a densidade linear de geração de calor ou potência linear da vareta combustível. Similarmente, a integral da capacidade térmica

vincula-se com a variação de entalpia da pastilha combustível. Assim, é possível correlacionar as variações do balanço de energia (energia produzida, conduzida e armazenada) com as variações das propriedades térmicas integrais e de temperatura. Desenvolver esta correlação significa expressar a equação de condução de calor do sistema em termos de energia e não mais em termos de temperatura.



(a) variação não-linear da condutividade térmica



(b) Relação biunívoca entre temperatura e integral da condutividade térmica

Figura 1.5 - Propriedades de condução térmica do  $UO_2$

Para tanto, na definição de novas variáveis é utilizada a transformada de Kirchhoff para a condutividade térmica e a transformada para o calor específico, dadas por:

$$dI = k(T).dT \quad e \quad dH_V = \rho.c_p(T).dT \quad (1.2)$$

de modo que

$$I = I(T) = \int_{T_{ref}}^T k(T).dT \quad \text{e} \quad H_V = H_V(T) = \int_{T_{ref}}^T \rho.c_p(T).dT \quad (1.3)$$

$$\frac{dH_V}{dI} = \frac{\rho.c_p}{k} = \frac{1}{\delta} \quad (1.4)$$

onde  $\delta$  é a difusividade térmica,  $I = I(T)$  é a forma funcional para a integral da condutividade térmica do combustível,  $H_V = H_V(T)$  é a função integral do calor específico por unidade de volume e  $T_{ref}$  é uma temperatura de referência apropriada para a integração, como, por exemplo, a temperatura da água de refrigeração ou a temperatura superficial do combustível.

As transformações acima indicadas introduzem seis relações funcionais entre as grandezas  $H_V$ ,  $I$  e  $T$ , quais sejam:

$H_V(T)$  – entalpia por unidade de volume em função da temperatura;

$I(T)$  – integral da condutividade térmica em função da temperatura;

$H_V(I)$  – entalpia por unidade de volume em função da integral da condutividade térmica;

$T(H_V)$  – temperatura em função da entalpia;

$T(I)$  – temperatura em função da integral da condutividade térmica;

$I(H_V)$  – integral da condutividade térmica em função da entalpia.

Como resultados das integrações de propriedades térmicas em uma faixa de temperatura, as grandezas  $I$  e  $H_V$  são também propriedades térmicas, cuja dependência com a temperatura é dada por funcionais  $I(T)$  e  $H_V(T)$ . Neste caso, porém,  $H_V$  e  $I$  constituem as *propriedades térmicas integrais*. Por outro lado, as relações  $T(H_V)$  e  $T(I)$  expressam as *formas funcionais reversas* que permitem obter os valores de temperatura a partir dos valores de  $H_V$  ou  $I$ . Na Figura 1.5(b) são indicadas determinações por meio de  $I(T)$  e  $T(I)$ . No presente trabalho são modeladas as dependências com a temperatura de  $k$ ,  $c_p$ ,  $I$  e  $H_V$ .

A aplicação destas transformações na equação 1.1 permite expressar o balanço de energia em termos da *equação de calor transformada com base nas propriedades térmicas*:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial I}{\partial r} \right) + Q_f - \frac{\partial H_V}{\partial t} = 0 \quad (1.5)$$

com soluções:

$$I(r, t) = \phi(r).\varphi(t) \quad \text{e} \quad H_V(r, t) = \mathfrak{I}[I(r, t)] \quad (1.6)$$

onde  $\phi(r)$  é a distribuição espacial de potência,  $\varphi(t)$  representa sua evolução temporal e  $H_V = \mathfrak{I}(I)$  é a relação entre a entalpia e a integral da condutividade térmica do combustível.

## Consistência - qualidade, confiabilidade e adequação da solução

O balanço de energia representa também o balanço de distribuições espacial e temporal das propriedades térmicas integrais. As soluções, na forma da equação 1.6, são as distribuições de propriedades térmicas integrais. A distribuição espacial e temporal de temperatura, que é o objetivo na resolução da equação de calor, é alcançada por meio das *formas funcionais reversas*, que convertem  $I(r, t)$  em  $T(r, t) \equiv T[I(r, t)]$ , por meio da relação biunívoca entre  $I$  e  $T$ , isto é,  $T(I)$ .

A equação  $H_V(r, t) = \mathfrak{I}[I(r, t)]$  evidencia também o vínculo entre a condutividade térmica (energia conduzida) e a capacidade térmica (energia armazenada). Admitindo-se que a energia produzida,  $Q_f$ , seja conhecida, os erros ou desvios na determinação da condutividade térmica e da capacidade térmica podem resultar no não-fechamento do balanço de energia ou ainda nos desequilíbrios de avaliações das energias conduzida e armazenada. Ou seja, para um dado valor de  $Q_f$  (energia produzida), errar para mais a avaliação da condutividade térmica  $k$  (energia conduzida) representa errar para menos a avaliação do calor específico  $\rho \cdot c_{p_m}$  (energia armazenada). Portanto, a exemplo das propriedades integrais, as propriedades térmicas  $k$  e  $\rho \cdot c_{p_m}$  são também grandezas interdependentes na solução da equação de calor.

A qualidade, a confiabilidade e a adequação da solução da equação de condução de calor, por meio das transformações acima indicadas, exigem que as propriedades térmicas tenham *consistência*. De acordo com R.G. MUNRO (2003), a consistência é o objetivo da análise relacional, onde os valores das propriedades materiais são examinados por meio de sua relação com outros dados, como, por exemplo, a equação 1.4:

$$k/\delta = \rho \cdot c_p \quad \text{e} \quad \frac{dI}{\delta} = dH_V \quad (1.7)$$

Nesta equação, o lado esquerdo contém as grandezas térmicas da condução de calor e o lado direito as propriedades do armazenamento de energia: esta equação constitui uma síntese do balanço de energia, que é expresso pela integração volumétrica e temporal destas propriedades no combustível nuclear. A geração de energia pela fissão resulta como constante de integração. Estas grandezas são dependentes da temperatura e a relação entre elas determina a própria distribuição de temperatura. Outras

propriedades são introduzidas na solução como, por exemplo, a expansão térmica por seu efeito na densidade e calor específico.

A solução desenvolvida fundamenta-se na existência de correlações biunívocas entre os perfis das energias conduzida e armazenada no combustível e o perfil de temperatura resultante. A um valor de temperatura  $T$  correspondem valores integrais únicos  $I(T)$  e  $H_V(T)$ . A consistência da equação 1.4 permite, em última análise, assegurar que a mesma temperatura  $T$  será obtida nas avaliações reversas  $T = T(I) \equiv T(H_V)$ , ou seja, assegurar o fechamento do balanço expresso pela equação 1.5.

O requisito de *consistência* das propriedades térmicas na solução da equação de condução de calor e as expressões analíticas, tanto para as *propriedades térmicas integrais* como para as *formas funcionais reversas*, determinam a outra tarefa desenvolvida no presente trabalho - a *avaliação de dados*.

Na *avaliação de dados*, as 4 práticas recomendadas pelo Guia de Avaliação de Dados do National Institute of Standards and Technology (NIST), quais sejam (1) Pesquisa e Coleta, (2) Avaliação Básica, (3) Análise Relacional e (4) Modelamento, foram ajustadas às necessidades do presente trabalho.

O Modelamento ou Redução de Dados significa que centenas de dados experimentais de propriedades térmicas são condensados em expressões matemáticas contendo alguns coeficientes de ajustes. De modo que os coeficientes tenham significados físicos, as expressões utilizadas são resultantes de desenvolvimentos teóricos com base em princípios fundamentais. Assim, a dependência com a temperatura do calor específico a pressão constante,  $c_p$ , de um material cerâmico é, basicamente, constituída por:

$$c_p(T) = c_v(T) + c_\alpha(T) + c_d(T)$$

onde

$c_v$  é a contribuição das vibrações térmicas dos átomos na rede cristalina, chamadas de fônons, conforme modelos de Einstein ou de Debye, que se fundamentam na mecânica quântica;

$c_\alpha$  é a contribuição da expansão térmica, normalmente modelada como uma dependência linear com a temperatura; e

$c_d$  são as contribuições de defeitos cristalinos (lacunas, Frenkel, Schottky) e eletrônicos (elétrons livres, buracos eletrônicos, pares elétron-buraco) que resultam em modelos exponenciais.

De forma similar, o transporte de energia em um material cerâmico ocorre via fônons, elétrons livres, buracos eletrônicos livres ou seus pares. Estas formas de transporte da energia térmica resultam na condutividade térmica:

$$k(T) = k_v(T) + k_a(T) + k_d(T)$$

onde  $k_v$ ,  $k_a$  e  $k_d$  são as contribuições das vibrações de rede, expansão térmica e defeitos, para a condutividade térmica.

Uma visão geral dos princípios fundamentais da ciência dos materiais é apresentada na Seção 2 - Revisão dos Conceitos Fundamentais. Nesta revisão, ênfase especial é dada na natureza ondulatória da matéria, de modo a permitir a análise dos modelos teóricos existentes e de suas limitações.

Um desafio adicional no presente trabalho é a obtenção de expressões analíticas e contínuas (modelos) para as propriedades térmicas que permitam as integrações definidas pelas equações 1.3 e contenham a consistência exigida pela equação 1.4. Alguns dos modelos teóricos tradicionais não permitem a obtenção de expressões analíticas para as equações 1.3 ou ainda não abrangem o universo de dados experimentais. Como alternativa aos modelos teóricos não analíticos e dentro do escopo do presente trabalho, o modelo de variacionais relativos foi proposto, desenvolvido e validado na redução, de forma analítica e integrável, dos dados experimentais de propriedades térmicas de materiais cerâmicos.

Os princípios fundamentais da ciência dos materiais e medidas experimentais disponíveis na literatura são utilizados para fins de desenvolvimento dos modelos. A modelagem teórica e a coleta de dados foram direcionadas, principalmente, para as propriedades do  $UO_2$  e do  $Al_2O_3$ . O óxido de urânio,  $UO_2$ , foi selecionado por ser o material de uso em varetas combustíveis de reatores nucleares, onde são marcantes as condições de gradiente e de transiente. A alumina,  $Al_2O_3$ , é um material cerâmico que pode ser manipulado sem a necessidade de medidas de radioproteção e é utilizado como isolamento térmico nas extremidades da coluna combustível nuclear.

A visão geral, acima introduzida, está delineada no lado esquerdo do esquema da Figura 1.6, enquanto o caminho tradicional é sumariado na caixa do lado direito. Deve-se ressaltar que, em princípio, a consistência das propriedades térmicas é também um requisito dos métodos numéricos tradicionais.

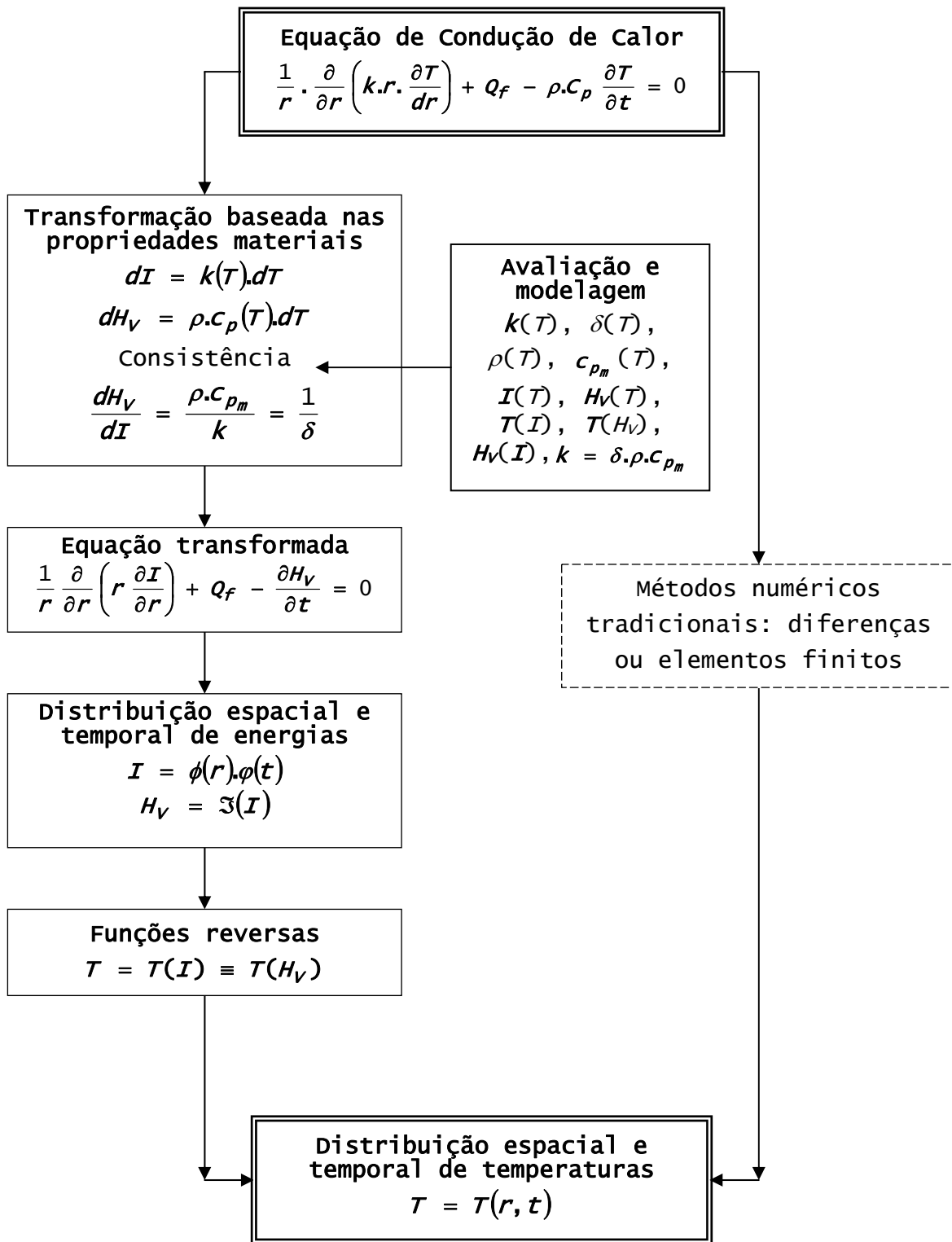


Figura 1.6 - Visão geral de solução da equação de calor

## 1.1 Objetivos do Trabalho

A solução da equação de calor, transformada com base nas propriedades térmicas de um material, como proposto para o presente trabalho, é analítica e requer:

- 1) transformar e resolver a equação de condução de calor para a dependência com propriedades térmicas integrais, ao invés da dependência com a temperatura, ou seja, encontrar a solução  $I(r, t) = \phi(r)\cdot\varphi(t)$ , ou, mais precisamente, a expressão da dependência temporal,  $\varphi(t)$ , uma vez que a dependência espacial,  $\phi(r)$ , correspondente à solução de estado estacionário, é amplamente discutida e resolvida na literatura;
- 2) desenvolver a análise relacional de  $k = \delta \cdot \rho \cdot c_{p_m}$  e  $dH = dI/\delta$  bem como a modelagem das propriedades térmicas  $k(T)$ ,  $\delta(T)$ ,  $\rho(T)$ ,  $c_{p_m}(T)$ ,  $I(T)$ ,  $H_V(T)$ ,  $T(I)$ ,  $H_V(I)$ , com base na revisão de dados experimentais, de modo a obter soluções analíticas consistentes (qualidade e confiabilidade conhecidas); e
- 3) determinar as distribuições espacial e temporal de temperaturas a partir das distribuições espacial e temporal de potência ou entalpia, ou seja, obter as transformações reversas  $T = T(I(r, t))$ .

Portanto, o **Objetivo Geral** do presente trabalho consiste em desenvolver a solução analítica para a equação de condução de calor, que é obtida a partir da transformação baseada nas propriedades térmicas do combustível nuclear.

A consecução deste objetivo geral é dependente da condução de tarefas intermediárias com **objetivos específicos** de:

- a) atualizar e avaliar as bases de dados de materiais cerâmicos, em especial  $Al_2O_3$  e  $UO_2$ , e
- b) a partir dos princípios fundamentais da energia de rede cristalina de materiais iônicos, desenvolver modelos analíticos das propriedades térmicas dos materiais, suas integrais e funcionais reversos de modo a assegurar a consistência das distribuições espacial e temporal de temperaturas, quando determinadas a partir das distribuições espacial de propriedades térmicas integrais.



## 1.2 Relevância

Como indicado na Figura 1.4, o transiente representa a transição entre dois estados de equilíbrio, ou seja, todo transiente é finito no tempo. A solução analítica  $\varphi(t)$ , proposta e desenvolvida para a equação de condução de calor, permite descrever, de forma contínua, a evolução temporal das principais grandezas termodinâmicas durante o transiente. Desta forma, condições transitórias críticas<sup>1</sup>, que resultem em riscos de danos ou alterações estruturais dos materiais, podem ser mais bem determinadas. Esta solução se insere no processo da otimização operacional de uma central nuclear, em condições de transiente, e permitirá a reavaliação de fatores de segurança conservativos e atualmente utilizados para estas condições.

Acompanhando a tendência mundial na área de ciência e tecnologia, as propriedades físicas e térmicas da urânio e da alumina são revisadas e atualizadas em conformidade com princípios fundamentais da ciência dos materiais de modo a constituírem bases de dados consistentes. O modelo de variações relativos foi desenvolvido e aplicado na redução, em expressões contínuas e analíticas, dos dados experimentais de propriedades térmicas de materiais cerâmicos. Tendo por base fundamentos teóricos e visando validar a solução proposta para a equação de condução de calor, o modelo apresentado cria e amplia as possibilidades de análise para outros materiais.

Conforme Tabela 1.1, o núcleo do reator é constituído de milhares de varetas. Normalmente, o cálculo pino-a-pino da distribuição de temperaturas no combustível é aplicado em  $\frac{1}{4}$  do núcleo, em seções axiais dos 4 ou 5 metros da vareta combustível e em 10 a 20 anéis radiais, que permitem modelar o gradiente de 200 °C/mm. Com a metodologia aqui desenvolvida, a distribuição de temperatura no combustível pode então ser avaliada por meio de expressões analíticas que podem ser facilmente programadas, sem a necessidade de cálculos iterativos. Estas avaliações são diretas, com incertezas conhecidas a partir da base de dados térmicos experimentais utilizada.

---

<sup>1</sup> Como, por exemplo, o tempo efetivo de permanência acima de uma dada temperatura no caso de pico de potência acidental ou incidental.

## 2 REVISÃO DOS CONCEITOS FUNDAMENTAIS

As propriedades físicas, que determinam muitas das aplicações dos materiais, são aquelas relacionadas diretamente com as variações da temperatura. As propriedades de maior interesse, para a solução da condução de calor em sólidos cristalinos, são a capacidade, a expansão e a condutividade térmicas. A revisão dos conceitos fundamentais está direcionada inicialmente para a equação de condução de calor (seção 2.1), para os princípios físicos que determinam as propriedades térmicas dos materiais (seção 2.2) e o modelamento destas propriedades (seção 2.3). As abordagens visam fundamentar o modelo proposto e desenvolvido na seção 4.

De acordo com ZEMANSKY (1968), o estudo de qualquer ramo da física é iniciado com a separação de uma região limitada do espaço ou uma porção finita de matéria e a sua vizinhança. Esta porção, que é separada de forma idealizada e sobre a qual a atenção é focada, é chamada de *sistema*. Toda a parte externa, que tenha uma influência direta no comportamento do sistema, é denominada *vizinhança* ou *ambiente*. O passo seguinte consiste em descrever este sistema em termos de quantidades que permitirão analisar seu comportamento ou suas interações com o ambiente. Em geral, existem dois pontos de vista para esta descrição: o macroscópico e o microscópico. A descrição macroscópica de um sistema envolve a especificação de poucas coordenadas fundamentais mensuráveis. As variáveis termodinâmicas de pressão, volume, temperatura, ou mesmo propriedades como a condutividade térmica de um sistema constituem exemplos típicos de coordenadas fundamentais mensuráveis de uma descrição macroscópica. Na chamada termodinâmica estatística, o sistema consiste de um grande número de moléculas, átomos ou partículas, como elétrons e fônons<sup>2</sup>, que coexistem dentro de um conjunto amplo de estados de energias, interagem entre si por meio de colisões ou por forças à distância e onde são aplicáveis os conceitos de probabilidades. Apesar das diferenças e aparentes incompatibilidades, ambos os pontos de vista, quando aplicados ao mesmo sistema, devem produzir as mesmas conclusões. A relação entre eles situa-se no fato que as poucas propriedades diretamente mensuráveis da descrição macroscópica são realmente valores médios, obtidos ao longo de um período de tempo, de características microscópicas. Enquanto os conceitos das

---

<sup>2</sup> interação elástica entre os átomos

propriedades microscópicas estão em revisão continuada, devido aos avanços da investigação científica, os conceitos das propriedades macroscópicas mensuráveis permanecem e permanecerão sem alterações enquanto os sentidos humanos permanecerem os mesmos.

Do ponto de vista macroscópico, a transmissão de calor pode ser definida como a transmissão de energia de uma região para outra, resultante da diferença de temperatura entre elas. Geralmente, a literatura reconhece três modos distintos de transmissão de calor: condução, radiação e convecção. Do ponto de vista estrito, apenas condução e radiação devem ser classificados como processos de transmissão de calor porque, somente estes dois dependem, para sua atuação, da existência de um diferencial de temperatura. A convecção não concorda estritamente com a definição de transmissão de calor porque a sua atuação, depende ainda do transporte mecânico de massa. Entretanto, como a convecção realiza também a transmissão de energia entre regiões de maior temperatura para as de menor, o termo “transmissão de calor por convecção” tornou-se aceitável (KREITH, 1969).

A transmissão de calor pelo processo de condução de calor, foco principal do presente trabalho, exige um meio material para sua realização. A matéria sólida é encontrada na forma cristalina ou amorfa. O cristal é um sólido fisicamente uniforme em três dimensões, com uma ordem repetitiva de uma unidade básica em longa distância. Esta unidade básica é constituída por átomos que são interligados por forças de atração e de repulsão. O arranjo periódico destas unidades em sólidos cristalinos permite que as ligações ocorram em espaçamentos e ângulos favoráveis para a minimização da energia interna. A estrutura cristalina ideal é formada por rede ou sub-redes cujos nós ou posições de rede são ocupados por átomos. Esta condição ideal é quebrada com a ocorrência dos chamados defeitos cristalinos pontuais, de linha e de superfície. Muitas das propriedades importantes de cristais são fortemente dependentes do tipo e da concentração dos vários defeitos presentes. Para os compostos, cristais constituídos por tipos diferentes de átomos e arranjados de um modo ordenado (SWALIN, 1972), as investigações experimentais indicam ser complexo o comportamento detalhado de defeitos. Frequentemente, é observado que não somente os defeitos primários são importantes, mas, principalmente, que as associações dos vários tipos de defeitos contribuem fortemente para o entendimento de diversas propriedades dos materiais. Em um cristal ideal, além dos átomos

ocuparem posições corretas da rede, os elétrons encontram-se na configuração de menor energia. Porém, imperfeições pontuais ocorrem também nos níveis de energia eletrônica. Os elétrons podem ser excitados para níveis de energia maiores, deixando posições vazias, chamadas de buracos eletrônicos, nos níveis de energia usualmente preenchidos. Em materiais fortemente iônicos, normalmente, as localizações dos elétrons e dos buracos eletrônicos podem ser descritas em termos da valência iônica. Entretanto, este nem sempre é o caso e uma pequena fração dos elétrons permanece sem associação com posições atômicas particulares. Uma fração similar de buracos eletrônicos também fica sem associação com posições atômicas específicas. Estes elementos são os elétrons e buracos eletrônicos livres.

Do ponto de vista microscópico e de acordo com a teoria cinética, a temperatura de um material é proporcional à energia cinética média de vibração de seus átomos ou moléculas. A energia intrínseca da matéria, em virtude da velocidade e posição relativa de seus átomos, é chamada energia interna. Assim quanto mais rápido vibram os átomos, maiores são a temperatura e a energia interna. Adicionalmente, quando defeitos de rede ou eletrônicos são gerados termicamente, a energia de formação fornece uma contribuição extra para a propriedade de capacidade térmica do cristal. Quando os átomos em uma região adquirem uma energia cinética média maior que a energia cinética média de átomos da região adjacente, conforme manifestado por uma diferença de temperatura, os átomos com maior energia transmitirão parte desta energia para os átomos da região de temperatura mais baixa. No processo de condução, a transmissão de calor pode ocorrer tendo a interação elástica entre os átomos (fônons) ou os elétrons de condução como elementos transportadores da energia entre as regiões de alta e baixa temperaturas. Independente do mecanismo exato, que de forma alguma é totalmente entendido, o efeito observável da condução de calor consiste na busca do equilíbrio da temperatura. Entretanto, se as diferenças de temperaturas são mantidas pela adição e remoção de calor em pontos diferentes do sistema, um fluxo contínuo de calor é estabelecido da região quente para a fria.

O ramo da ciência que trata da relação entre calor e outras formas de energia é chamado termodinâmica. Seus princípios, como todas as leis da natureza, estão fundamentados em observações e foram generalizados em leis acreditadas como verdadeiras, para

todos os processos que ocorrem na natureza, porque nenhuma exceção foi verificada. A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia não pode ser criada ou destruída mas, somente mudada de uma forma para outra. Esta lei governa quantitativamente todas as transformações de energia, mas não faz restrições quanto à direção destas transformações. Sabe-se contudo, pela experiência, que nenhum processo é possível cujo resultado único seja a transmissão líquida de calor de uma região de baixa temperatura para outra de temperatura mais alta. Esta assertiva, de comprovação experimental, é conhecida como a segunda lei da termodinâmica.

A energia térmica é transmitida sempre que existir uma diferença de temperatura no sistema ou quando dois sistemas com diferentes temperaturas são colocados em contato. O processo pelo qual a energia é transportada é chamado transmissão de calor. A energia que flui não pode ser medida ou observada diretamente, mas os efeitos por ela produzidos são susceptíveis de observação e de mensuração, como, por exemplo, a temperatura. O fluxo de calor é um processo por meio do qual a energia interna do sistema é alterada para mais ou para menos e, por consequência, sua temperatura.

## 2.1 Equação de Condução de Calor

Conforme GRIGULL e SANDNER (1984), o termo condução de calor define o transporte de energia como um resultado das interações moleculares, sob a influência de uma distribuição não-homogênea de temperatura. Em todo ponto de um corpo, em primeira aproximação suposto isotrópico e homogêneo, é possível identificar uma taxa de transferência de calor instantânea (em watt,  $W$ , no Sistema Internacional de Unidades, SI). O termo fluxo de calor  $\psi_s$  (em  $W/m^2$ , SI), refere-se ao transporte de energia através uma superfície e na direção a ela perpendicular.

### 2.1.1 Capacidade Térmica e Calor Específico

A capacidade térmica é uma medida da energia requerida para aumentar a temperatura de um material ou, de outro ponto de vista, é também o aumento do conteúdo de energia térmica por grau de aumento da temperatura (KINGERY et al. 1976). Se o sistema material sofre uma mudança de temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  durante a transferência de  $\Delta Q$  unidades de calor (em condições de pressão

constante), a *capacidade térmica média*  $\overline{C_p}$  do sistema é definida pela equação da calorimetria (DEUBLEIN, 1974, ZEMANSKY, 1968):

$$\overline{C_p} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1.1)$$

O valor momentâneo da capacidade térmica  $C_p$ , é definido por:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad (2.1.2)$$

O calor específico a pressão constante,  $c_p$ , relaciona-se com a capacidade térmica do sistema  $C_p$  por meio da expressão (DEUBLEIN, 1974):

$$C_{p_z} = C_p/z \quad (2.1.3)$$

onde  $z$  é a massa,  $m$ , ou volume,  $V$ , ou número de moles,  $n$ , do material no sistema.

Na condição de pressão constante, esta equação permite definir o calor específico por unidade de massa  $c_{p_m}$ , o calor específico volumétrico  $c_{p_v}$  e o calor específico molar  $c_{p_n}$ , cujos valores estão inter-relacionados por meio de:

$$c_{p_m} = \frac{c_{p_v}}{\rho} = \frac{c_{p_n}}{M} \quad (2.1.4)$$

onde  $\rho = m/V$  é a massa específica e  $M$  é o peso molecular do material no sistema. As unidades<sup>3</sup> do calor específico são portanto  $\frac{J}{kg.K}$ ,  $\frac{J}{m^3.K}$  ou ainda  $\frac{J}{mol.K}$ .

A partir das equações 2.1.2 e 2.1.3 são obtidas as expressões usuais da calorimetria (DEUBLEIN, 1974):

$$\begin{aligned} dQ &= m \cdot c_{p_m} \cdot dT \\ dQ &= V \cdot c_{p_v} \cdot dT \\ dQ &= n \cdot c_{p_n} \cdot dT \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

Na determinação da taxa de remoção de calor,  $d\dot{Q}$  (em  $W$ ), por um fluido refrigerante são utilizadas as vazões mássicas  $\dot{m}$  ( $kg/s$ ), volumétricas  $\dot{V}$  ( $m^3/s$ ) ou molares  $\dot{n}$  ( $moles/s$ ).

---

<sup>3</sup> A maioria dos físicos e químicos prefere expressar o calor específico em termos de energia por grama-molar, onde o grama-molar é o número de gramas igual ao peso molecular (ZEMANSKY, 1968).

O calor específico momentâneo é dependente da temperatura  $c_p = c_p(T)$ . Assim, para a mudança de temperatura do sistema entre  $T_1$  e  $T_2$ , a quantidade de calor envolvida é expressa como:

$$\Delta Q = z \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_{p_z} \cdot dT \quad (2.1.6)$$

Os valores de calor específico, usualmente à pressão constante e por unidade de massa, são tabelados para faixas de temperatura e em relação a uma temperatura de referência  $T_{ref}$ . O valor tabelado corresponde ao valor médio dado por:

$$\overline{c_{p_m}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{ref}}^T c_{p_m} \cdot dT \quad (2.1.7)$$

onde  $\Delta Q$  é quantidade de calor envolvida no aumento de temperatura de  $\Delta T = T - T_{ref}$ , a pressão constante, de um sólido de massa  $m$ , inicialmente à temperatura  $T_{ref}$ .

Admitindo-se  $T_{ref} = 0$  K, esta equação é simplificada para:

$$\overline{c_{p_m}} = \frac{\Delta Q}{m \cdot T} = \frac{1}{T} \int_0^T c_{p_m} \cdot dT \quad (2.1.8)$$

### 2.1.2 Transmissão de Calor e Condutividade Térmica

De origem empírica, a relação básica para a transmissão de calor por condução foi introduzida na ciência por J.B.J. Fourier<sup>4</sup> em 1822. Com base no esquema da Figura 2.1.1 e em condições de estado estacionário, a equação de Fourier estabelece que a quantidade de calor  $dQ$ , fluindo por condução em um material, durante um intervalo de tempo  $dt$ , é igual ao produto da condutividade térmica  $k$  do material pela área  $A$  da seção através da qual o calor flui por condução, medida perpendicular à direção do fluxo, e pelo gradiente de temperatura  $dT/dx$ , i.e., a razão local entre a variação da temperatura,  $dT$ , por variação da posição,  $dx$ , na direção do fluxo de calor  $x$ . Esta formulação é dada pela seguinte expressão (KREITH, 1969, KINGERY et al., 1976, GRIGULL e SANDNER, 1984):

$$dQ = -A \cdot \left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right) \cdot dt \quad (2.1.9)$$

onde o sinal (-) indica que o fluxo de calor ocorre em sentido contrário ao sentido do aumento da temperatura.

<sup>4</sup> Joseph Fourier (barão), matemático francês (Auxerre 1768 - Paris 1830). Seus trabalhos sobre o calor conduziram-no à descoberta das chamadas séries de Fourier, importante instrumento matemático. (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

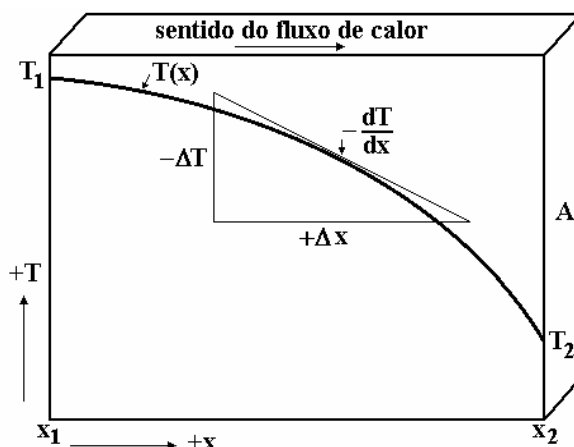


Figura 2.1.1 - Diagrama da convenção de sinais para o fluxo de calor por condução

O elemento infinitesimal da Figura 2.1.2 ilustra o balanço de energia para o fluxo de calor unidirecional e variável no tempo. Este balanço envolve as seguintes quantidades de calor (KINGERY et al., 1976):

- 1) calor que entra no elemento pela face na posição  $x$ , dada pela aplicação da equação 2.1.9:

$$Q_e = -A \left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right)_x \cdot dt \quad (2.1.10)$$

onde  $A = dy \cdot dz$  é a área e  $\left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right)_x$  representa o fluxo de calor, avaliado na posição  $x$  e tem unidades de  $\frac{W}{m \cdot K} \cdot \frac{K}{m} = \frac{W}{m^2}$ . A equação 2.1.10 tem, portanto, a unidade de energia:  $m^2 \cdot \left( \frac{W}{m^2} \right) \cdot s = W \cdot s = J$ .

- 2) calor que sai do elemento pela face na posição  $x + dx$ :

$$Q_s = -A \left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right)_{x+dx} \cdot dt = -A \left[ \left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right)_x + \frac{d \left( k \cdot \frac{dT}{dx} \right)}{dx} \cdot dx \right] \cdot dt \quad (2.1.11)$$

onde o termo entre os parênteses maiores representa a avaliação do fluxo de calor na posição  $x+dx$ , ou seja, novamente a equação 2.1.9. Este fluxo é composto pelo fluxo de calor na face  $A$  em  $x$  e o incremento do fluxo de calor ao longo do infinitésimo  $dx$ .

- 3) calor convertido em energia interna e responsável pela variação da temperatura:



$$Q_e - Q_s = V \cdot \left( \rho \cdot c_{p_m} \cdot \frac{dT}{dt} \right) \cdot dt \quad (2.1.12)$$

onde  $v = dx \cdot dy \cdot dz$  e envolvendo as unidades  $m^3 \cdot \left( \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{kg \cdot K} \cdot \frac{K}{s} \right) \cdot s = J$ .

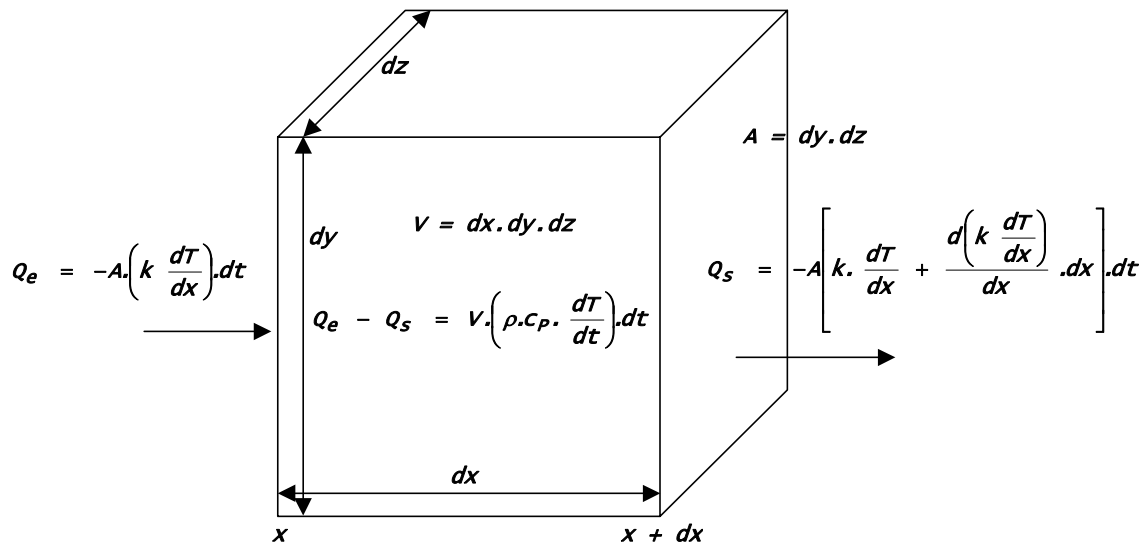


Figura 2.1.2 - Fluxo de calor unidirecional e transitório em um elemento  $dx \cdot dy \cdot dz$ .

Em condição de uniformidade e constância da condutividade térmica, a combinação das equações 2.1.10 a 2.1.12 mostra que a taxa de variação da temperatura com o tempo depende da razão entre a condutividade térmica,  $k$ , e o calor específico por unidade de volume,  $\rho \cdot c_{p_m}$ . Neste caso a condução de calor em condições unidirecional e de transiente é dada por (KINGERY et al., 1976, ROHSENOW e CHOI, 1961):

$$\frac{d\left(\frac{dT}{dx}\right)}{dx} - \frac{\rho \cdot c_{p_m}}{k} \frac{dT}{dt} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{1}{\delta} \frac{dT}{dt} = 0 \quad (2.1.13)$$

onde  $\delta = k/(\rho \cdot c_{p_m})$  é a difusividade térmica do material.

A forma unidimensional mais geral da equação 2.1.13 é:

$$\left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\delta} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1.14)$$

onde o diferencial parcial ( $\partial$ ) é utilizado para explicitar a distribuição de temperatura como uma função de duas variáveis (a posição  $r$  e o tempo  $t$ ), e onde  $n = 0$  para placas,  $n = 1$  para cilindros e  $n = 2$  para esferas.

Conforme GRIGULL e SANDNER (1984), que citam a inserção feita por Daniel Bernoulli, soluções práticas para a equação de calor são obtidas assumindo que elas possam ser expressas como o produto de componentes temporal e espacial. A hipótese da solução produto de Bernoulli tem a forma:

$$T(r, t) = \phi(r) \cdot \varphi(t) \quad (2.1.15)$$

que, substituída na equação 2.1.14, resulta em duas equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{1}{\phi} \left( \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{n}{r} \cdot \frac{d\phi}{dr} \right) = -B^2 = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.1.16)$$

As expressões diferenciais separadas devem ser iguais à mesma constante  $-B^2$ , pois  $\phi$  independe de  $t$  e  $\varphi$  independe de  $r$ .

A solução temporal (lado direito) é dada pela equação:

$$\varphi(t) = C \cdot e^{-B^2 \cdot \delta \cdot t} \quad (2.1.17)$$

onde  $C$  é a constante de integração.

A solução espacial, relativa ao lado esquerdo da equação 2.1.16, é dada por:

$$\phi(r) = C_1 \cdot \cos(B \cdot r) + C_2 \cdot \text{sen}(B \cdot r) \quad \text{para } n = 0 \quad (2.1.18)$$

$$\phi(r) = C_1 \cdot J_0(B \cdot r) + C_2 \cdot Y_0(B \cdot r) \quad \text{para } n = 1 \quad (2.1.19)$$

$$\phi(r) = \frac{1}{B \cdot r} \cdot [C_1 \cdot \cos(B \cdot r) + C_2 \cdot \text{sen}(B \cdot r)] \quad \text{para } n = 2 \quad (2.1.20)$$

onde  $J_0$  e  $Y_0$  denotam, respectivamente, as funções de Bessel de 1º e 2º tipo de ordem zero.

Portanto, a solução da equação 2.1.16 tem a forma geral:

$$T(r, t) = C \cdot \phi(r) \cdot e^{-B^2 \cdot \delta \cdot t} \quad (2.1.21)$$

onde as constantes  $C$  e  $B$  são determinadas pelas condições iniciais e de contorno do problema.

### 2.1.3 Balanço Térmico na Vareta Combustível

De um ponto de vista geral, o balanço de energia térmica para um volume do combustível nuclear pode ser formulado como:

$$\boxed{\text{fluxo líquido* de calor através da superfície do volume}} + \boxed{\text{calor gerado por fontes no interior do volume}} - \boxed{\text{Variação temporal da energia térmica do volume}} = 0$$

\* diferença entre a quantidade que entra e sai do volume

O 1º termo refere-se ao processo de condução de calor e está relacionado com a propriedade de condutividade térmica do material. O 2º termo refere-se a geração interna de calor por fontes que não produzam mudanças de fases no material. O 3º termo do balanço energético está relacionado com a variação temporal da temperatura no volume e, por conseguinte, com sua propriedade de capacidade térmica.

A expressão tridimensional completa para a condução de calor é deduzida eliminando-se a restrição de fluxo de calor unidirecional e admitindo-se que as propriedades materiais sejam funções da temperatura e, portanto, da posição. Adicionalmente, pode ser admitida uma geração de calor dentro do volume infinitesimal da Figura 2.1.2 como, por exemplo, o resultante do processo de fissão nuclear em combustíveis de reatores nucleares. Desta forma, a equação geral de condução de calor é dada pela expressão (ROHSENOW e CHOI, 1961):

$$\nabla(k \cdot \nabla T) + Q_f = \rho \cdot c_{p_m} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1.22)$$

onde  $\nabla T$  representa o gradiente de temperatura ( $K/m$ ), para o sistema de coordenadas apropriado à geometria do problema,  $k \cdot \nabla T$  é o respectivo fluxo de calor ( $W/m^2$ ),  $\nabla(k \cdot \nabla T)$  é, portanto, a variação do fluxo de calor por unidade de variação das dimensões coordenadas ( $W/m^2/m = W/m^3$ );  $Q_f$  é a taxa da densidade de geração de calor por fontes internas ( $W/m^3$ );  $\rho$ ,  $k$  e  $c_{p_m}$  são, respectivamente, a massa específica, a condutividade térmica e o calor específico do material. A análise das unidades, do lado direito do sinal de igualdade, resulta em  $\frac{kg}{cm^3} \cdot \frac{J}{kg \cdot K} \cdot \frac{K}{s} = \frac{J}{cm^3 \cdot s} = \frac{W}{cm^3}$  que representa a variação da entalpia por unidade de volume e tempo.

Em coordenadas cilíndricas  $(r, \theta, z)$ , esta equação é expressa como (ROHSENOW e CHOI, 1961):

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left( k \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial \left( k \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} \right)}{\partial \theta} + \frac{\partial \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right)}{\partial z} + Q_f = \rho \cdot c_{p_m} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1.23)$$

Considerando o fluxo de calor somente da direção radial da vareta combustível, esta equação se reduz a:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left( k \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)}{\partial r} + Q_f = \rho \cdot c_{p_m} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1.24)$$

A aplicação desta equação às condições da vareta combustível é simplificada por hipóteses, condições de contorno e de interface cujo formalismo matemático está detalhado nos Anexos I e II e segundo o desenvolvimento de GUIDOTTI et al.(1982).

Normalmente, o reator nuclear é operado em condição de estado estacionário, de modo que a quantidade de calor removida do núcleo e o perfil radial de temperatura na vareta combustível permanecem aproximadamente estáveis ao longo do tempo. Nesta condição e nas hipóteses admitidas para a vareta combustível, não há variação temporal da temperatura,  $\partial T / \partial t = 0$ , a distribuição de fonte de calor é nula para o revestimento,  $Q_{fc} = 0$ , para o combustível é não-nula e, usualmente, dependente da posição,  $Q_f = Q_f(r) \neq 0$ , como mostrado no Anexo II.

Considerando que a temperatura da água de refrigeração,  $T_a$ , e a potência linear da vareta combustível,  $P_L$ , sejam grandezas conhecidas, o perfil de temperatura da Figura 1.3(a) é dado por:

a) incremento de temperatura na interface revestimento-água de refrigeração:

$$T_e - T_a = \frac{R_p \cdot \psi_s}{R_e \cdot h_a} \quad (2.1.25)$$

onde  $T_e$  é a temperatura externa do revestimento,  $R_p$  é o raio da pastilha combustível,  $R_e$  é o raio externo do revestimento,  $\psi_s = P_L / (2 \cdot \pi \cdot R_p)$  é o fluxo de calor na superfície da pastilha combustível e  $h_a$  é o coeficiente de transferência de calor da interface revestimento-refrigerante. Este coeficiente é calculado em função das condições geométricas, físicas e térmicas da refrigeração, conforme discutido e apresentado, entre outros, por MESQUITA (2005) e COSTA (2004).

b) incremento e distribuição da temperatura no revestimento:

$$T_i - T_e = \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \quad (2.1.26)$$

e

$$T_r = T_e + \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{r}\right) \quad \text{para } R_i \leq r \leq R_e \quad (2.1.27)$$

onde  $T_i$  é a temperatura interna do revestimento,  $R_i$  é seu raio interno,  $k_c$  é sua condutividade térmica e  $T_r$  é a distribuição de temperaturas na parede do revestimento ( $R_i \leq r \leq R_e$ ). A condutividade térmica é calculada, iterativamente, em função da temperatura média do revestimento  $\bar{T}_{ei} = (T_e + T_i)/2$ .

c) incremento de temperatura na interface combustível-revestimento

$$T_s = T_i + \frac{\psi_s}{h_g} \quad (2.1.28)$$

onde  $T_s$  é a temperatura externa do combustível e  $h_g$  é o coeficiente de transferência de calor da folga diametral. Este coeficiente é calculado, iterativamente, em função das condições geométricas, físicas e térmicas na interface combustível-revestimento.

A combinação das equações 2.1.25, 2.1.26 e 2.1.28 permite expressar o perfil entre a superfície do combustível e a água de refrigeração em termos de grandezas conhecidas:

$$T_s = T_a + \psi_s \cdot \left( \frac{R_p}{R_e} \cdot \frac{1}{h_a} + \frac{R_p}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \frac{1}{h_g} \right) \quad (2.1.29)$$

No corpo do combustível, o balanço de energia em condições de estado estacionário é dado por:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d\left(k \cdot r \cdot \frac{dT}{dr}\right)}{dr} = -Q_f$$

ou simplesmente

$$d\left(k \cdot r \cdot \frac{dT}{dr}\right) = -Q_f \cdot r \cdot dr \quad (2.1.30)$$

onde o diferencial exato ( $d$ ) evidencia que, para as condições de estado estacionário, as grandezas dependem somente da posição  $r$ .

Esta equação é não linear, pois a condutividade térmica  $k$  depende da temperatura, conforme mostrado pela Figura 1.5(a), e, portanto, da posição  $r$ , uma vez que a temperatura varia com a posição. A solução é dada na linearização da equação 2.1.30.

### 2.1.4 Condição de Estado Estacionário

A linearização da equação de condução de calor para o combustível, por meio da transformação com base nas propriedades térmicas e em condição de estado estacionário, é apresentada e discutida por ROBERTSON (1969), WEISMANN (1977), GUIDOTTI et al. (1982) e PONTEDEIRO et al. (2005). O formalismo de GUIDOTTI é detalhado no Anexo I. A introdução da variável definida pela integral da condutividade térmica reduz a equação 2.1.30 a:

$$d\left(r \cdot \frac{dI}{dr}\right) = -Q_f \cdot r \cdot dr \quad (2.1.31)$$

que, para uma dada distribuição de geração de calor  $Q_f = Q_f(r)$ , pode ser integrada duas vezes e, desta forma, determinar  $I = I(r)$ . No Anexo II são apresentados os formalismos matemáticos para as distribuições de calor uniforme e parabólica. Estas e outras distribuições são apresentadas por ROBERTSON (1969), considerando diversas geometrias e composições para o combustível bem como aspectos de distribuições uniforme e não uniforme.

Em síntese, as deduções apresentadas nos Anexos I e II indicam que a integral da condutividade térmica entre a superfície e a linha central do combustível é proporcional à potência linear:

$$4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_c} k \cdot dT = 4 \cdot \pi \cdot (I_c - I_{R_p}) = P_L \cdot f_{P_L} \quad (2.1.32)$$

onde  $I_c$  e  $I_{R_p}$  são as integrais da condutividade térmica para a linha central e superfície do combustível, e o fator  $f_{P_L}$  representa o valor médio da distribuição de fontes de calor no combustível, ou seja, no intervalo de  $0 \leq r \leq R_p$ .

A distribuição radial no combustível é então expressa como

$$4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_r} k \cdot dT = 4 \cdot \pi \cdot (I_r - I_{R_p}) = P_L \cdot f_{P_L}(r)$$

ou seja

$$I_r = I_{R_p} + \frac{P_L}{4 \cdot \pi} \cdot f_{P_L}(r) = \int_0^{T_s} k \cdot dT + \frac{P_L}{4 \cdot \pi} \cdot f_{P_L}(r) \quad (2.1.33)$$

onde  $I_{R_p} = \int_0^{T_s} k \cdot dT$ , e  $f_{P_L}(r)$  representa o valor médio do fator de distribuição das fontes de calor no intervalo de 0 a  $r$  e a temperatura superficial do combustível  $T_s$  é conhecida a partir da equação 2.1.29.

Uma vez que os valores  $I_r$  estejam determinados por meio da equação 2.1.33, a distribuição de temperatura no combustível é a incógnita  $T_r$  na equação:

$$I_r = \int_0^{T_r} k \cdot dT = \int_0^{T_s} k \cdot dT + \frac{P_L}{4 \cdot \pi} \cdot f_{PL}(r) \quad (2.1.34)$$

ou seja

$$T_r = T(I_r) \quad (2.1.35)$$

onde  $T(I_r)$  é a função **reversa** que permite determinar a temperatura a partir do valor da integral da condutividade térmica, como representado graficamente na Figura 1.5(b).

### 2.1.5 Condição de Transiente

A remoção efetiva do calor gerado nas varetas combustíveis constitui uma das considerações primárias no projeto de reatores nucleares. Os fabricantes dos elementos combustíveis e as proprietárias de centrais nucleares devem demonstrar a segurança do reator através da análise dos resultados de situações transientes diversas. Estes transientes podem ocorrer em operação normal (durante o seguimento de carga, por exemplo), em situações de acidentes (como, por exemplo, durante um acidente de perda de refrigeração) e devem ser analisados para assegurar que a vareta combustível manterá sua integridade para todas estas condições (GUIDOTTI et al., 1982).

Os transientes ocorrem como um resultado de variações nas condições de potência ou de vazão do refrigerante. Por exemplo, a potência pode ter uma queda súbita, como durante o desligamento do reator, ou pode subir devido à retirada das barras de controle. Outrossim, as condições da refrigeração podem variar devido à perda de vazão durante uma falha hipotética da bomba ou em outras situações onde sejam alteradas a temperatura do refrigerante e/ou o coeficiente de transferência de calor. Transientes que envolvam variações de potência e de refrigeração são também possíveis. Por exemplo, durante uma falha da turbina, com a perda da remoção de calor pelo sistema secundário, a temperatura do refrigerante irá aumentar, levando ao desligamento do reator. O resultado é um transiente envolvendo variações da fonte de calor, da temperatura do refrigerante e, possivelmente, dos coeficientes de transferência de calor da folga diametral e da interface revestimento-refrigerante (GUIDOTTI et al., 1982). Estas variações resultam em alterações de temperatura como ilustrado nas Figuras 1.3(b,c).

Conforme desenvolvimento de GUIDOTTI et al. (1982), as equações governantes da condução de calor são dadas por:

- para o combustível

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial I}{\partial r} \right) + Q_f = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.1.36)$$

- para o revestimento

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\delta_c} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1.37)$$

que são ambas lineares e onde  $\delta_c$  é a difusividade térmica média do revestimento.

No desenvolvimento de soluções para o transiente na vareta combustível, GUIDOTTI et al. (1982) utilizam três etapas. Primeiramente, a equação não-linear e de diferenciais parciais, equação 2.1.24, é transformada em uma forma linear, equação 2.1.36, pela introdução de duas novas variáveis: a integral de condutividade térmica e a integral do calor específico. Esta transformação está apresentada no Anexo I. Em uma segunda etapa, a equação 2.1.36 é convertida em uma equação algébrica pela aplicação da transformada de Laplace para o domínio temporal e pela transformada de Hankel para o domínio espacial. Uma vez que a equação algébrica resultante é dada em termos das duas variáveis dependentes,  $I$  e  $H$ , a terceira etapa consiste em relacioná-las por meio dos funcionais para as propriedades térmicas integrais, como por exemplo,  $H = H(I)$ . O esquema utilizado por GUIDOTTI et al. está resumido na Figura 2.1.3.

No formalismo de GUIDOTTI a não-linearidade da solução fica alojada na relação funcional não-linear entre a entalpia,  $H$ , e a integral da condutividade térmica,  $I$ . Com base nas expressões, por ele utilizadas, para a condutividade térmica e calor específico, esta relação funcional é aproximada por:

$$H = a_1 \cdot I + a_2 \cdot I^2 \quad (2.1.38)$$

onde

$H$  representa a integral da capacidade térmica ( $J/m^3$ ) em relação à temperatura de referência de 0°C;

$I$  representa a integral da condutividade térmica ( $W/m$ ) em relação à temperatura de referência de 0°C;

$a_1 = 143895 \text{ s/m}$  (segundo/metro) é a 1ª constante de ajuste; e

$a_2 = 114,284 \text{ s/(W.m)}$  é a 2ª constante de ajuste.



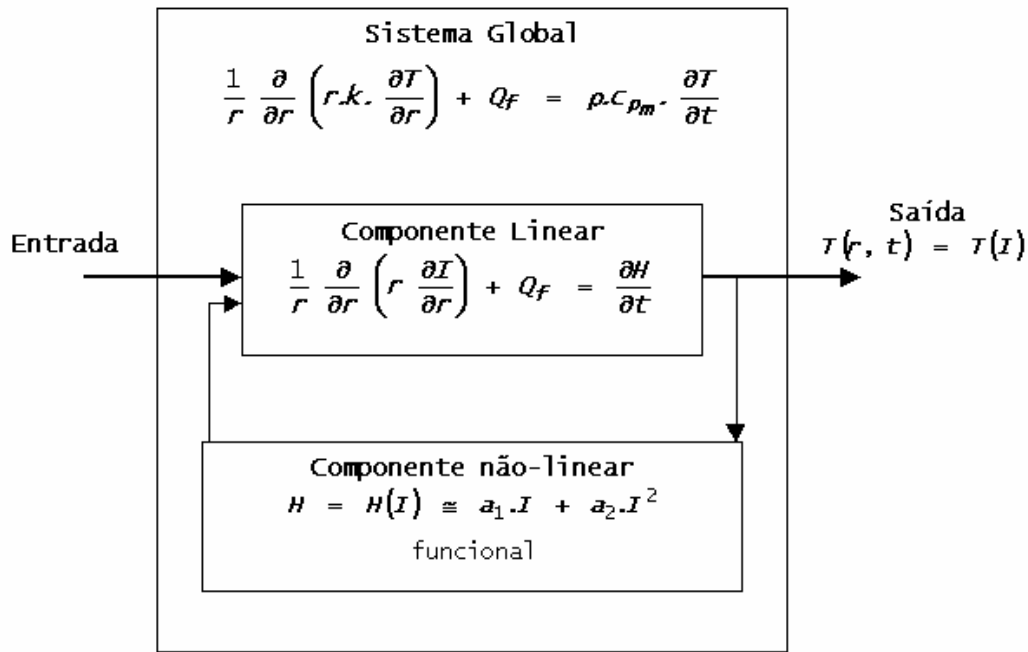


Figura 2.1.3 - Componentes lineares e não-lineares da solução da equação de calor

A partir da equação 2.1.29, considerando que nenhum calor é gerado no revestimento e as capacidades térmicas da folga diametral e do revestimento são desprezíveis em comparação com a capacidade térmica do combustível, a variação temporal do perfil de temperatura entre a superfície do combustível e o refrigerante pode ser expressa como:

$$T_s(t) = T_a(t) + \psi_s(t) \left( \frac{R_p}{R_e} \cdot \frac{1}{h_a(t)} + \frac{R_p}{k_c(t)} \cdot \ln \left( \frac{R_e}{R_i} \right) + \frac{1}{h_g(t)} \right)$$

$$T_s(t) = T_a(t) + \psi_s(t) \cdot h_{ef}(t) \quad (2.1.39)$$

com a condutância efetiva  $h_{ef}(t) = \left( \frac{R_p}{R_e} \cdot \frac{1}{h_a(t)} + \frac{R_p}{k_c(t)} \cdot \ln \left( \frac{R_e}{R_i} \right) + \frac{1}{h_g(t)} \right)$ ,

e para o revestimento aplica-se a distribuição radial dada por

$$T(r, t) = T_e(t) + \frac{R_p \cdot \psi_s(t)}{k_c(t)} \cdot \ln \left( \frac{R_e}{r} \right) \quad \text{para } R_i \leq r \leq R_e \quad (2.1.40)$$

Um caminho alternativo de linearização da equação de condução de calor é desenvolvido por PONTEDEIRO et al. (2005). Neste caminho, o combustível é representado por uma barra cilíndrica geradora de calor, de raio externo  $R_p$  e imersa em um fluido refrigerante. O conceito de um coeficiente de transferência

de calor efetivo, tal como da equação 2.1.39, representa a interface combustível-refrigerante. A transformada de Kirchoff é utilizada na definição da transformação da variável dependente  $T$  (em  $K$ ) na variável  $J$  (em  $K$ ):

$$J = T_{ref} + \int_{T_{ref}}^T \frac{k(T')}{k_{ref}} \cdot dT' \quad (2.1.41)$$

onde  $T'$  é uma variável de integração,  $k_{ref} = k(T_{ref})$  é a condutividade térmica do combustível na temperatura de referência,  $T_{ref}$ , e a grandeza  $J$  é, portanto, uma temperatura transformada.

Esta definição permite expressar a relação entre os diferenciais como:

$$\partial T = \frac{k_{ref}}{k} \cdot \partial J \quad (2.1.42)$$

que substituída na equação 2.1.24, a transforma em:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial J}{\partial r} \right) + \frac{Q_f}{k_{ref}} = \frac{1}{\delta(J)} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (2.1.43)$$

que permanece não-linear em virtude da dependência da difusividade térmica com a temperatura transformada  $J$ , ou seja,  $\delta = \delta(J)$ .

Uma transformação similar no domínio temporal permite definir a transformada de tempo  $\tau$ :

$$\tau = \frac{1}{\delta(T_{ref})} \int_0^t \delta(J) \cdot dt = \frac{1}{\delta_{ref}} \int_0^t \delta(J) \cdot dt \quad (2.1.44)$$

$$\partial \tau = \frac{\delta(J)}{\delta_{ref}} \cdot \partial t \quad (2.1.45)$$

onde  $\delta_{ref}$  é a difusividade térmica na temperatura de referência.

A equação linear transformada de condução de calor é, então, dada por:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial J}{\partial r} \right) + \frac{Q_f}{k_{ref}} = \frac{1}{\delta_{ref}} \cdot \frac{\partial J}{\partial \tau} \quad (2.1.46)$$

onde a temperatura transformada  $J$  depende de  $r$  e  $\tau$ ,  $J = J(r, \tau)$ .

As condições de contorno e iniciais para o sistema simples de barra combustível e refrigerante são (PONTEDEIRO et al. 2005):

1) gradiente de temperatura é nulo na linha central do combustível

$$\left( \frac{\partial J}{\partial r} \right)_{r=0, \tau} = 0 \quad (2.1.47)$$

2) condutância ou condição de resistência térmica na interface combustível-refrigerante

$$k_{ref} \cdot \left( \frac{\partial J}{\partial r} \right)_{R_p, \tau} = -h_{ef}(\tau) [J_{R_p}(\tau) - T_a(\tau)] \quad (2.1.48)$$

onde  $k_{ref} \cdot \left( \frac{\partial J}{\partial r} \right)_{R_p, \tau}$  representa o fluxo de calor na superfície do combustível;  $h_{ef}(\tau)$  é o coeficiente efetivo de transferência de calor entre o combustível e o refrigerante;  $J_{R_p}(\tau)$  é a temperatura transformada na superfície do combustível e  $T_a(\tau)$  é a temperatura do refrigerante. Todas as grandezas são dependentes do tempo transformado  $\tau$ .

3) a solução de estado estacionário constitui a condição inicial para o transiente

$$J_{r, \tau=0} = J_o(r) \quad (2.1.49)$$

A equação de condução de calor para o combustível nuclear é não-linear quando expressa em termos de temperatura. Face à geração de calor, à condução térmica limitada e à capacidade térmica elevada, o combustível governa o processo térmico na vareta combustível, quer seja em condições de estado estacionário, quer seja em condições de transiente. A partir de transformações com base nas propriedades térmicas, a equação de condução de calor do combustível é linearizada, como expresso pelas equações 2.1.36 e 2.1.46. A exemplo da solução analítica tipo produto de Bernoulli (equação 2.1.15), desenvolvida para a temperatura, uma solução analítica pode ser também desenvolvida para as propriedades térmicas integrais,  $I$  e  $H$ .

A equação de condução de calor está baseada na observação experimental das propriedades de capacidade térmica e de condução de calor dos materiais. A solução desta equação pressupõe que a massa específica,  $\rho$ , o calor específico,  $C_p$ , e a condutividade térmica,  $k$ , sejam funções conhecidas da temperatura,  $T$ .

## 2.2 Fundamentos da Energia Interna em Sólidos Cristalinos

A qualidade, a confiabilidade e a adequação da solução da equação de condução de calor, via transformações com base nas propriedades térmicas, exigem que estas propriedades tenham consistência, como definida na introdução deste trabalho.

A expressão para o calor específico do  $UO_2$ , conforme a base de modelos conhecida como MATPRO (Materials Properties), é dada por (HAGRMAN, 1994):

$$c_p = \frac{C_1 \cdot \theta_E \cdot e^{\theta/T}}{T^2 \cdot (e^{\theta/T} - 1)^2} + C_2 \cdot T + \frac{C_3 \cdot x \cdot E_F \cdot e^{-E_F/(R \cdot T)}}{2 \cdot R \cdot T^2} \quad (2.2.0.1)$$

onde a faixa de validade da correlação é de 300 K a 3000 K;

$c_p$  é calor específico a pressão constante em  $J/(kg \cdot K)$ ;

$T$  é a temperatura em K;

$x$  é a razão O/M (oxigênio/metá) ou estequiometria do combustível;

$R$  ( $= 8,3143 J/mol \cdot K$ ) é a constante universal dos gases;

$\theta_E = 535,285 K$  é a temperatura de Einstein para o  $UO_2$ ;

$E_F = 1,577 \times 10^{+5} J/mol$  é a energia de ativação para os defeitos de Frenkel;

e as constantes de ajuste, obtidas com uma dada base de dados:

$C_1 = 296,7 J/(kg \cdot K)$ ;

$C_2 = 2,43 \times 10^{-2} J/(kg \cdot K^2)$ ; e

$C_3 = 8,745 \times 10^{+7} J/kg$ .

Em relação à base de dados do  $UO_2$  estequiométrico ( $Y = 2$ ), o desvio padrão desta correlação é de  $\pm 3 J/(kg \cdot K)$  (HAGRMAN, 1994).

O primeiro termo à direita do sinal de igualdade da equação 2.2.0.1 é o modelo de Einstein, para o calor específico, a volume constante  $c_v$ , desenvolvido a partir da hipótese que todos os átomos de um sólido cristalino vibram com a mesma frequência e que está detalhado na seção 2.3.3.

As medidas laboratoriais da capacidade térmica de sólidos ou líquidos são realizadas, normalmente, à pressão constante e, portanto, produzem os valores de calor específico a pressão constante,  $c_p$  (ZEMANSKY, 1968). Conforme apresentado na seção 2.2.1, a relação entre os dois calores específicos é dada por (ZEMANSKY, 1968),:

$$c_{p_n} = c_{v_n} + \frac{v \cdot \gamma^2}{\kappa} \cdot T \quad (2.2.0.2)$$

onde  $v$  é o volume molar ( $m^3$ ),  $\gamma$  é o coeficiente de expansão térmica volumétrico ( $K^{-1}$ ),  $\kappa$  é o módulo de compressibilidade isotérmica ( $Pa^{-1}$ ) e o subscrito  $n$  denota os calores específicos em relação ao número de moles do sistema.

A dependência com a temperatura do termo  $(v\gamma^2/\kappa)$  é complexa (HAGRMAN, 1994). A compressibilidade de sólidos e líquidos é aproximadamente constante, mas o volume molar e o coeficiente de expansão térmica variam com a temperatura. Entretanto, ainda conforme HAGRMAN (1994), o termo  $(v\gamma^2/\kappa)T$  produz resultados dentro do espalhamento dos dados e valida a aproximação linear:

$$C_p = C_v + C_2 T \quad (2.2.0.3)$$

Em temperaturas acima de 1500 K, o calor específico do  $UO_2$  volta a crescer, como mostrado na Figura 1.5(a). Este aumento é representado pelo terceiro termo à direita da igualdade na equação 2.2.0.1 e, conforme Hagrman (1994), é atribuído a energia necessária para a formação dos defeitos de Frenkel. O modelo de defeitos de rede cristalina é abordado na seção 2.2.8.

As formas funcionais das propriedades térmicas, como a equação 2.2.01 do calor específico, são ajustadas às medidas experimentais, de modo a representar a dependência em relação a variáveis como temperatura, composição e outras grandezas físicas. Dentro da avaliação de dados, o processo de redução dos dados consiste na representação da dependência de medidas experimentais em relação a grandezas físicas controladas no experimento. A forma funcional utilizada, para reduzir os dados experimentais a uma expressão empírica ou semi-empírica, envolve, normalmente, a determinação de constantes de ajuste. Embora a forma polinomial possa resultar em uma boa representação dos dados experimentais, é sempre desejável a forma funcional com base nos princípios fundamentais, pois esta permite a identificação dos processos físicos envolvidos e, com algum grau de confiabilidade, pode ser extrapolada para além dos limites da base de observação experimental (HAGRMAN, 1994).

Nesta Seção 2.2 são revisados os fundamentos da energia interna de sólidos cristalinos que resultam nos modelos de propriedades térmicas e físicas dos materiais. Estes conceitos são posteriormente utilizados no desenvolvimento do modelo de variações relativos, proposto neste trabalho de tese.

### 2.2.1 Relações Termodinâmicas

As propriedades de uma substância pura são convenientemente representadas em termos de quatro funções termodinâmicas (ZEMANSKY, 1968):

Energia interna	$U$
Entalpia	$H = U + P.V$
Energia livre de Helmholtz <sup>5</sup> (função de Helmholtz)	$A = U - T.S$
Energia livre de Gibbs <sup>6</sup> (função de Gibbs)	$G = H - T.S$

Nestas relações, as variáveis termodinâmicas  $P$ ,  $T$ ,  $V$  e  $S$  denotam a pressão, a temperatura absoluta, o volume e a entropia, respectivamente. Cada uma das oito variáveis  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$  e  $G$  pode ser expressa como uma função de duas outras quaisquer.

O quadro abaixo mostra as diferenciais exatas<sup>7</sup> para os conceitos de energia e as equações de Maxwell<sup>8</sup> para um sistema compressível simples de composição química invariável, submetido a um processo infinitesimal reversível entre dois estados de equilíbrio (ZEMANSKY, 1968).

---

<sup>5</sup> Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, físico e fisiologista alemão (Postdam 1821 - Charlottenburg 1894). Afirmou em 1847 que os fenômenos físicos são transformações das diferentes formas de energia, definiu a energia potencial e enunciou o princípio de conservação de energia. Possui ainda trabalhos referenciais em acústica, eletricidade e fisiologia do olho e ouvido (Grande Encicl. Delta Larousse, 1973).

<sup>6</sup> Josiah Willard Gibbs, físico norte-americano (New Haven 1839 - *id.* 1903). Enunciou a regra das fases que constitui a base de estudo do equilíbrio físico-químico (ZEMANSKY, 1968) e utilizou o cálculo vetorial nas fórmulas e deduções da física matemática (Grande Encicl. Delta Larousse, 1973).

<sup>7</sup> Se  $U$ ,  $H$ ,  $A$  e  $G$  são funções reais e suas diferenciais são exatas do tipo  $dz = a.dx + b.dy$ , onde  $z$ ,  $a$  e  $b$  são funções de  $x$  e  $y$ , então  $(\partial a/\partial y)_x = (\partial b/\partial x)_y$ .

<sup>8</sup> James Clerk Maxwell, físico escocês (Edinburgh 1831 - Cambridge 1879). Contribuiu para a elaboração da teoria cinética dos gases, calculou o livre percurso médio das moléculas gasosas e descobriu a magnetostrição. Seu principal trabalho é sobre as ondas eletromagnéticas e a teoria eletromagnética da luz (1865), onde estabeleceu as equações gerais do eletromagnetismo, também conhecidas como equações de Maxwell (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

Diferenciais de Energia	Equações de Maxwell	
$dU = T.dS - P.dV$	1ª	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
$dH = T.dS + V.dP$	2ª	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
$dA = -S.dT - P.dV$	3ª	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$dG = -S.dT + V.dP$	4ª	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

A entropia  $S$  de uma substância pura pode ser suposta (a) como uma função de  $T$  e  $V$  ou ainda (b) como uma função de  $T$  e  $P$ . As chamadas equações  $T.dS$  são obtidas a partir dos casos (a) e (b) e com a aplicação das 3ª e 4ª equações de Maxwell, respectivamente (ZEMANSKY, 1968):

Hipótese inicial	Diferencial inicial	1ª e 2ª Equações $T.dS$
$S=S(T, V)$	$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$	$T.dS = C_V.dT + T.\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$
$S=S(T, P)$	$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$	$T.dS = C_P.dT - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

onde o subscrito indica a grandeza mantida constante.

A relação entre as capacidades térmicas, obtida a partir das equações  $T.dS$ , é expressa como:

$$C_P = C_V - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2.\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.2.1.1)$$

$$C_P = C_V + \frac{T.V.\gamma^2}{\kappa} \quad (2.2.1.2)$$

onde, conforme ZEMANSKY (1968), estão inseridos os conceitos de:

Capacidade térmica isocórica - a capacidade térmica a volume constante é definida por:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T.\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

e o calor específico isocórico é dado por:

$$c_{Vz} = \frac{C_V}{z} = \frac{1}{z}.\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{z}.\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.2.1.3)$$

onde  $z$  representa a massa,  $m$ , ou volume,  $V$ , ou número de moles,  $n$ , do material constituinte do sistema.

Capacidade térmica isobárica - a capacidade térmica a pressão constante é definida por:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

e o calor específico isobárico é dado por:

$$c_{Pz} = \frac{C_P}{z} = \frac{1}{z} \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{z} \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.2.1.4)$$

Expansividade volumétrica - o coeficiente de expansão volumétrica é uma medida da variação no volume, causada por uma variação na temperatura à pressão constante, sendo definido por:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.2.1.5)$$

Compressibilidade isotérmica - o módulo de compressibilidade isotérmica é uma medida da variação no volume, causada por uma variação na pressão à temperatura constante, sendo definido por:

$$\kappa = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.2.1.6)$$

Em termos de calores específicos, a equação 2.2.1.2 é dada por

$$c_{Pz} = c_{Vz} + \frac{T \cdot V \cdot \gamma^2}{z \cdot \kappa} \quad (2.2.1.7)$$

com  $z$  representando ainda a massa,  $m$ , o volume,  $V$ , ou o número de moles,  $n$ , do material constituinte do sistema. Para  $z = m$ , é obtida a equação:

$$c_{Pm} = c_{Vm} + \frac{T \cdot \gamma^2}{\rho \cdot \kappa} = c_{Vm} + \frac{T \cdot v \cdot \gamma^2}{\kappa} \quad (2.2.1.8)$$

onde  $\rho$  é a massa específica e  $v$  é o volume específico.

O volume específico  $v$ , quando definido em termos de volume por unidade de massa, relaciona-se com a massa específica do material por meio da equação:

$$v = V/m = 1/\rho \quad (2.2.1.9)$$

As medidas laboratoriais da capacidade térmica de sólidos ou líquidos são realizadas, normalmente, à pressão constante e, portanto, produzem os valores de  $C_P$ . Com algum grau de precisão, é extremamente difícil a medida de  $C_V$  para sólidos ou líquidos. Entretanto, os valores de  $C_V$  devem ser conhecidos para fins de comparação com a teoria, que é desenvolvida em termos da energia



interna  $U$ . As mesmas restrições estão relacionadas, portanto, com as medidas de variação da entalpia ou da energia interna. A síntese das comparações entre a energia interna  $U$  e a entalpia  $H$ ,  $C_V$  e  $C_P$  são apresentadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Relação entre a energia interna  $U$  e a entalpia  $H$

Energia Interna $U$	Entalpia $H$
em geral $dU = dQ - P.dV$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	em geral $dH = dQ + V.dP$ e $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$
processo isocórico $U_f - U_i = \Delta Q = \int_i^f C_V.dT$	processo isobárico $H_f - H_i = \Delta Q = \int_i^f C_P.dT$

$\Delta Q$  = quantidade de calor envolvida no processo  
 $i$  e  $f$  denotam condições inicial e final

Para um sistema compressível simples e de composição química invariável, a 1ª Lei da Termodinâmica estabelece a conservação da energia, i.e., o incremento da energia interna  $\Delta U$  de um sistema é igual a diferença entre a troca de calor  $Q$  do sistema e seu ambiente externo e o trabalho  $W$  realizado pelo sistema sobre o ambiente externo (SWALIN, 1972):  $\Delta U = Q - W$ . Considerando-se a variação infinitesimal da troca de calor  $DQ$  e do trabalho realizado  $DW$ , obtém-se:

$$dU = DQ - DW \quad (2.2.1.10)$$

onde o diferencial  $D$  expressa que, diferentemente de  $U$ , as grandezas  $Q$  e  $W$  não são propriedades de estado e seus valores dependem do percurso do processo termodinâmico. A energia interna  $U$  é uma função somente dos estados inicial e final do sistema e pode ser expressa na forma da diferencial exata  $d$ . Com exceção para condições específicas,  $Q$  e  $W$  não são expressos em termos de diferenciais exatas (SWALIN, 1972).

O termo  $DW$  é genérico e pode referir-se a trabalho elétrico, gravitacional, mecânico, etc. Como trabalho do sistema contra a pressão externa  $P$ , que resulta em uma variação infinitesimal do seu volume  $dV$ , o incremento de trabalho mecânico é expresso por  $DW = P.dV$ , e a equação 2.2.1.10 é rescrita como:

$$dU = DQ - P.dV \quad (2.2.1.11)$$

Esta equação mostra que, se o volume do sistema é mantido constante, a variação da energia interna é igual à quantidade de calor envolvida no processo:  $dU = DQ$ .

De forma similar, a entalpia do sistema é definida pela relação  $H = U + P.V$ , que em termos de diferenciais resulta em:

$$dH = dU + P.dV + V.dP = DQ + V.dP \quad (2.2.1.12)$$

onde, para obtenção da última igualdade à direita, foi utilizada a equação 2.2.1.11 para  $dU$ .

Esta equação mostra também que, se a pressão no sistema for mantida constante, a variação da entalpia é igual à quantidade de calor envolvida no processo:  $dH = DQ$ .

No trabalho experimental com sólidos é mais fácil a utilização de sistemas com pressão constante e, portanto, a capacidade térmica é determinada pelas variações na entalpia e temperatura. No processo isobárico, conforme equação da Tabela 2.1, a variação da entalpia de um sólido cristalino é dada por:

$$\Delta H = \int C_p.dT \quad (2.2.1.13)$$

A substituição da equação 2.2.1.2 na equação 2.2.1.13 permite expressar a variação da entalpia como:

$$\Delta H = \int \left( C_v + \frac{T.V.\gamma^2}{\kappa} \right).dT = \Delta U_v + \Delta U_\alpha \quad (2.2.1.14)$$

onde  $\Delta U_v = \Delta U_v = \int C_v.dT$  é a variação da energia interna, associada com a vibração harmônica<sup>9</sup> dos átomos na rede cristalina, e  $\Delta U_\alpha = \int (T.V.\gamma^2/\kappa).dT$  é a contribuição da expansão térmica, que resulta da vibração inarmônica destes átomos (BROWNING, 1981):

Conforme BROWNING (1981), a variação total da entalpia é constituída pela soma de variações individuais da energia interna:

$$\Delta H = \sum_i \Delta U_i \quad (2.2.1.15)$$

onde  $i$  representa as componentes (RONCHI e HYLAND, 1994): excitação progressiva dos fônons de rede harmônicos (abordada na

---

<sup>9</sup> A partir deste ponto do trabalho, o subscrito  $\nu$  (notação de freqüência) será utilizado em lugar do subscrito  $V$  (notação de volume), de modo a enfatizar a componente de vibração harmônica na energia interna e na capacidade térmica a volume constante. De forma similar, o subscrito  $\alpha$  será utilizado para ressaltar a contribuição da expansão térmica

Seção 2.2.6); formação progressiva de defeitos de rede - lacunas, Frenkel, Schottky, aglomerados, etc. - e de defeitos eletrônicos - elétrons livres e buracos eletrônicos, etc. - (discutida na Seção 2.2.8) e excitação progressiva dos fônons inarmônicos, (tratada na Seção 2.2.7). A abordagem de cada uma destas componentes tem por objetivo explicitar a forma do funcional a ser ajustada aos dados experimentais das propriedades físicas e térmicas do  $UO_2$  e  $Al_2O_3$ .

Teoricamente, as vibrações de rede, os defeitos de rede e eletrônicos são elementos de natureza corpuscular-ondulatória e suas gerações representam as variações da energia interna da equação 2.2.1.15 e das contribuições da capacidade térmica:

$$C_P = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \sum_i \frac{\partial \Delta U_i}{\partial T} = \sum_i C_{P_i} \quad (2.2.1.16)$$

Cada uma das energias  $\Delta U_i$  se distribui por uma quantidade de partículas  $i$  (fônons harmônicos, inarmônicos, defeitos cristalinos e eletrônicos). Do ponto de vista microscópico, a distribuição de uma dada quantidade de energia em relação a um número de partículas idênticas depende da densidade de estados de energia disponíveis e das probabilidades de ocupações destes estados (NAVE, 2005). Estes conceitos da termodinâmica estatística estão sumariados na seção 2.2.2 e são apresentados, com mais detalhes, no Anexo III.

O cristal ideal é construído pela repetição infinita no espaço de bases idênticas, constituídas por átomos. O arranjo periódico destas bases nos sólidos cristalinos ocorre por meio de ligações com espaçamentos e ângulos favoráveis à minimização da energia interna (KITTEL, 1996), ou seja, o equilíbrio termodinâmico de um cristal é estabelecido pelo mínimo da energia potencial de ligação dos átomos. Os átomos por sua vez vibram no entorno de suas posições de equilíbrio e a cinética dessas vibrações estabelece o comportamento ondulatório da matéria, que permite a transmissão de calor pelos sólidos. O potencial e a cinética da ligação cristalina são abordados nas seções 2.2.3 a 2.2.5.

### 2.2.2 Termodinâmica Estatística – Distribuição de Energia

A distribuição ou partição de uma dada quantidade de energia em relação a um número de partículas idênticas é o conceito fundamental na compreensão dos modelos desenvolvidos para as propriedades térmicas no universo microscópico. Esta distribuição depende da densidade de estados de energia disponíveis,  $g(E)$ , e das probabilidades de ocupações destes estados,  $f(E)$ . A função de distribuição de energia é expressa como (NAVE, 2005):

$$N(E)\Delta E = g(E)f(E)\Delta E \quad (2.2.2.1)$$

onde  $N(E)$  é o número de partículas, por unidade de volume, com energia entre  $E$  e  $E+\Delta E$ . Em síntese, a densidade de partículas com energia  $E$  dentro do sistema é dada pelo produto da densidade de estados disponíveis de energia  $E$  e a probabilidade de existência de partículas com energia  $E$ .

A densidade de estados,  $g(E)$ , quando expressa em função da energia, fornece a quantidade de estados (níveis de energia) disponíveis, por unidade de volume, em um intervalo de energia. As restrições físicas, que atuam sobre as partículas, determinam a forma desta função (NAVE, 2005).

A função de distribuição de ocupação,  $f(E)$ , representa a probabilidade termodinâmica de um sistema ter partículas com energia  $E$ . Esta função é uma generalização das idéias de probabilidade discreta onde a energia possa ser tratada como uma variável contínua (NAVE, 2005). No universo microscópico, esta condição é, quase sempre, satisfeita em virtude do grande número de partículas que compõe o sistema. As principais funções de distribuição de ocupação para a caracterização microscópica de um sistema são de Maxwell-Boltzmann, de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac, apresentadas na Tabela 2.2:

Os denominadores destas distribuições são funções representadas pela forma geral:  $e^{(E-\mu)/k_B T} + a$ , com  $a = -1, 0$  e  $+1$ . Em determinados contextos, o parâmetro  $\mu$  é referenciado como potencial químico. No formato  $A.e^{E/k_B T} + a$ , o termo  $A = e^{-\mu/(k_B T)}$  define um fator de normalização dependente da temperatura.

Tabela 2.2 - Funções de distribuição de ocupação  $f(E)$

Função	Área de Aplicação
Maxwell-Boltzman <sup>10</sup> $f(E) = \frac{1}{A \cdot e^{E / k_B \cdot T}}$	Mecânica clássica de partículas idênticas e distinguíveis
Fermi <sup>11</sup> -Dirac <sup>12</sup> $f(E) = \frac{1}{A \cdot e^{E / k_B \cdot T} + 1}$	Mecânica quântica de partículas indistinguíveis com spin(*) múltiplo de 1/2, os chamados férmions
Bose <sup>13</sup> -Einstein <sup>14</sup> $f(E) = \frac{1}{A \cdot e^{E / k_B \cdot T} - 1}$	Mecânica quântica de partículas indistinguíveis com spin(*) inteiro, os chamados bósons

(\*) Número quântico para o comportamento ou característico magnético da partícula (van VLACK, 1970).

As distribuições de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac diferem da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann em termos de partículas idênticas distinguíveis e indistinguíveis. As partículas são consideradas indistinguíveis quando, de acordo com a hipótese de DeBroglie<sup>15</sup>, as ondas associadas com suas energias cinéticas se superpõem de forma significativa.

<sup>10</sup> Ludwig Boltzmann, físico austríaco (Viena 1844 - id. 1906), Um dos criadores da teoria cinética dos gases; introduziu na termodinâmica a probabilidade, associando-a à entropia (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

<sup>11</sup> Enrico Fermi, físico italiano (Roma 1901 - Chicago, EUA 1954). Grande especialista em física nuclear. Radicando-se nos EUA em 1939, estudou o problema da fissão do urânio e construiu em 1942, o primeiro reator nuclear de urânio e grafita. Nobel de física, 1938 (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

<sup>12</sup> Paul Adrien Maurice Dirac, físico inglês (Bristol 1902 - Flórida, EUA 1984) Um dos criadores da mecânica quântica. Previu, por volta de 1930, a existência do pósitron. Nobel de física, 1933, juntamente com E.Schrödinger (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973) e (<http://nobelprize.org/physics/laureates>)

<sup>13</sup> sir Jagadiz Chunder Bose, físico indiano (Mymensigh, Bengala 1858 - Giridih, id., 1937). Autor de experiências com ondas hertzianas e criador de uma mecânica estatística aplicável aos fótons. (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

<sup>14</sup> Albert Einstein de Max wulfant físico de origem alemã (Ulm 1879 - Princeton, EUA, 1955). Por volta de 1905, realizou estudos sobre o movimento aleatório e sobre o efeito fotoelétrico. Nessa mesma época, lançou os fundamentos da teoria da relatividade. Nobel de física, 1921 (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

<sup>15</sup> Louis Victor Pierre Raymond duc de Broglie, matemático e físico francês (Dieppe 1892 - Paris 1987). Estabeleceu em 1924 a teoria da dualidade onda-partícula para a matéria, elétrons em especial, que foi confirmada experimentalmente em 1927. Prêmio Nobel de 1929 (<http://www-groups.dcs.st-and.ac.uk/history/Mathematicians/Broglie.html>)

Conforme a hipótese de DeBroglie a relação entre o comprimento da onda,  $\lambda$ , e o momento de um fóton,  $p$ , é dada por  $\lambda = h/p$ , onde  $h$  é a constante de Planck<sup>16</sup>. Esta relação aplica-se a partículas sem massa, como fótons e fônons, mas também a partículas materiais micro e macroscópicas. As moléculas de oxigênio na pressão e temperatura padrões (STP) apresentam uma separação da ordem de 3 nm e comprimentos de onda de DeBroglie da ordem de 0,003 nm, ou seja um fator de 1000 menor (NAVE, 2005). Assim, as moléculas de gases podem ser tratadas como partículas distinguíveis e com a aplicação da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann. Por outro lado, dois elétrons na primeira camada de um átomo são inerentemente indistinguíveis devido à ampla superposição de suas funções de onda. Portanto, é ressaltado, pelo autor do presente trabalho, que um e outro conceito da função de distribuição de energia são necessários para a descrição das vibrações elásticas dos átomos na rede cristalina (fônons), da formação e concentração de defeitos de rede e eletrônicos.

As distribuições de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac convergem para a distribuição de Maxwell-Boltzmann quando  $A.e^{E/k_B.T} \gg 1$ , ou seja para pequenos valores da temperatura,  $T$ . Isto significa que, para determinadas situações, a aproximação clássica de Maxwell-Boltzmann pode ser utilizada em lugar das distribuições de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac.

Na Tabela 2.3 é resumida as variações das funções de densidade de estados, conforme apresentação do Anexo III:

Tabela 2.3 - Funções de densidade de estados de energia  $g(E)$

Função	Área de Aplicação
$g(E) = \sqrt{E}$	Partículas clássicas
$g(E) = \sqrt{ E - E_{ref} }$ <i>E<sub>ref</sub></i> = energia de referência	Buracos eletrônicos e elétrons livres (férmions)
$g(E) = a.E^n$ <i>a</i> e <i>n</i> constantes	Partículas indistinguíveis com spin inteiro (bósons)

<sup>16</sup> Max Planck, físico alemão (Kiel 1858 - Göttingen 1947). Em 1901, formulou a teoria dos quanta, para corrigir as falhas da teoria clássica da radiação térmica. A teoria constituiu a base da mecânica quântica. Nobel de física, 1918 (Grande Encicl. Delta Larousse, 1973).

### 2.2.3 Ligações Cristalinas

A partir da existência de sólidos, duas conclusões gerais podem ser formuladas: a) existem forças de atração entre os átomos ou moléculas para mantê-los coesos e b) existem também forças de repulsão, desde que grandes pressões externas são requeridas para a compressão de um sólido em alguma extensão mensurável (DEKKER, 1959). As interações eletrostáticas de atração a partir das cargas negativas dos elétrons e das cargas positivas dos núcleos são totalmente responsáveis pela coesão de sólidos. As diferenças observadas entre as formas da matéria condensada são, em última análise, resultantes de diferenças no núcleo do átomo e na distribuição de seus elétrons mais externos. Os principais tipos de ligação para a categorização destas diferenças são a ligação de van der Waals<sup>17</sup>, iônica, metálica e covalente, conforme apontado por KITTEL (1996).

Os átomos neutros com a camada eletrônica externa completa (cristais de gases nobres, por exemplo) são mantidos juntos pelas forças de van der Waals. Estas forças são de pequena intensidade e resultam de flutuações nas distribuições das cargas eletrônicas.

Na ligação metálica, os elétrons de valência, cedidos pelos átomos do sólido, formam um mar de elétrons onde os íons positivos permanecem imersos.

A superposição parcial da distribuição de elétrons, com o clássico compartilhamento do par externo de elétrons, sem violação de princípios quânticos, é responsável pela ligação covalente de átomos e moléculas neutras. A energia da ligação covalente dos átomos de carbono no diamante, em relação aos átomos de carbono neutros e livres, é de mesma intensidade que a energia de ligação dos cristais iônicos.

Em cristais iônicos um ou mais elétrons de um tipo de átomo são transferidos para o outro tipo, levando à formação de íons positivos e negativos – energias de ionização e de eletroafinidade (DEKKER, 1959). A configuração eletrônica e os raios dos átomos do cristal são alterados pelo processo de ionização. A energia de coesão destes cristais é determinada em grande extensão pela interação eletrostática entre íons de cargas opostas.

---

<sup>17</sup> Johannes Diderik van der Waals, físico holandês (Leyden 1837 – Amsterdam 1923). Estabeleceu uma equação de estado de gases reais, aperfeiçoando a equação de gases ideais. Nobel de física, 1910 (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

#### 2.2.4 Energia Potencial da Ligação Cristalina

O cristal ideal é construído pela repetição infinita no espaço de unidades estruturais idênticas. A estrutura dos cristais pode ser descrita em termos de uma rede tridimensional, com um grupo de átomos, chamada base, associado a cada nó da rede (KITTEL, 1996). O arranjo periódico destas unidades nos sólidos cristalinos ocorre por meio de ligações com espaçamentos e ângulos favoráveis à minimização da energia interna. Os átomos permanecem ligados pela ação de forças de atração e de repulsão. Estas forças determinam o afastamento de equilíbrio dos átomos entre si e, por conseguinte, definem a massa específica, o comportamento de expansão térmica e outras propriedades.

Os diversos tipos de cristais existentes são caracterizados pela natureza e por aspectos predominantes na ligação dos átomos que o compõem: cristais moleculares (orgânicos e inorgânicos), cristais iônicos e cristais metálicos. Desde o início do século 20 e mesmo antes do advento da mecânica quântica já havia grande interesse no entendimento das forças de coesão cristalina. Inicialmente, as teorias foram baseadas na física clássica e gradualmente evoluíram para a introdução de conceitos da mecânica quântica. Face à complexidade dos cálculos para os cristais, são utilizados, até o momento, métodos empíricos ou semi-empíricos na avaliação das forças de ligação cristalina (KARLE e HUANG, 2003).

O aspecto geral da energia potencial de ligação de um sólido cristalino está ilustrado na figura abaixo, para a formação do KCl, conforme apresentado por KITTEL (1996). Na ionização do átomo de potássio e obtenção do  $K^+$  é despendida uma energia de 4,34 eV. Quando a um átomo neutro de Cl é adicionado um elétron, para formar o íon  $Cl^-$ , é ganha uma energia de 3,61 eV, energia de eletro-afinidade. Portanto, as ionizações exigem o dispêndio líquido de 0,73 eV. Na medida em que os íons são aproximados, cresce negativamente a energia potencial de atração e a molécula, em formação, torna-se cada vez mais estável. A partir de um distanciamento suficientemente pequeno, as distribuições eletrônicas mais externas dos íons tendem a se sobrepor resultando em forte reação repulsiva. O efeito combinado da atração de longo alcance e da repulsão de curto alcance corresponde a um mínimo da energia potencial em um dado afastamento  $R_0$ . A distância de equilíbrio,  $R_0$ , corresponde ao ponto onde a força de repulsão é equilibrada pela força de atração. Neste ponto, a energia



potencial de ligação do KCl atinge o valor de  $-7,4$  eV/molécula. Ou seja, a energia de ligação por molécula de um cristal de KCl é  $7,4$  eV menor que a energia de átomos livres isolados de K e de Cl (= energia de coesão<sup>18</sup>). Ou ainda, a energia é  $8,1$  eV menor que a energia de íons livres isolados de  $K^+$  e  $Cl^-$  (= energia de rede em relação aos íons livres). Portanto, o balanço energético favorece o sólido onde, adicionalmente, o arranjo periódico da base KCl ocorre em espaçamentos e ângulos favoráveis à minimização da energia do cristal (KITTEL, 1996).

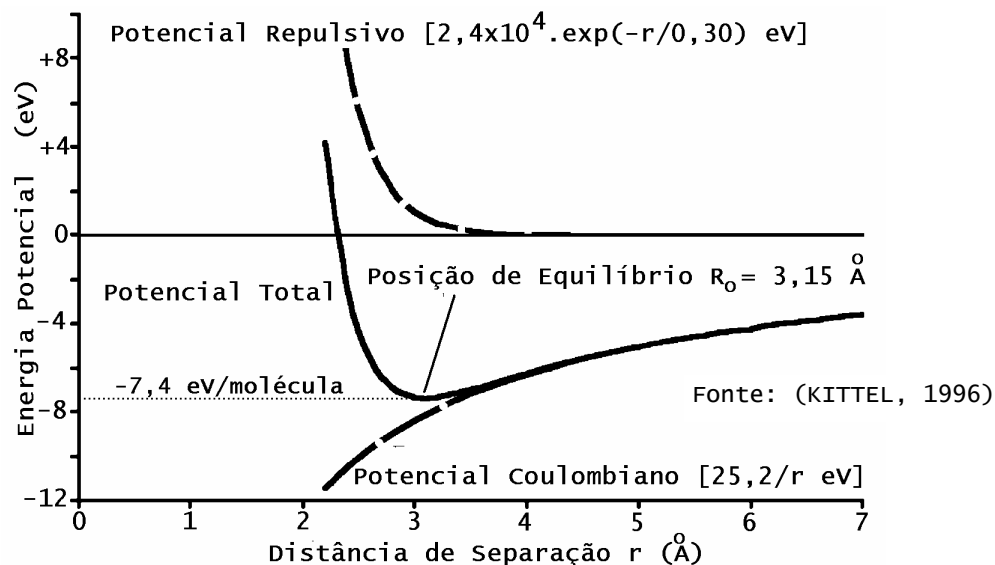


Figura 2.2.1 - Potencial do  $K^+$  e  $Cl^-$  em função da separação  $r$

Neste momento, cabe uma distinção, como apontada por KARLE e HUANG (2003), entre os termos energia potencial e energia de rede, aqui denotados por  $\psi$  e  $\phi_o$ , respectivamente. A energia potencial, mostrada na Figura 2.2.1, descreve a variação de energia de ligação em função da separação  $r$  de átomos (ou íons) constituintes do cristal, quer seja no processo de dissociação como na formação do cristal, em condições de  $0$  K e  $1$  atm. O valor da energia de rede é igual ao valor mínimo da energia potencial, mas de sinal oposto, ou seja  $\phi_o = -\psi(R_o)$ , sendo  $R_o$  o ponto de equilíbrio, onde  $\partial\psi/\partial r = 0$ . Quanto maior a energia de rede, maior a energia necessária para decompor o cristal em seus íons constituintes.

<sup>18</sup> Energia de coesão é a energia requerida para a separação de átomos neutros, em repouso e no estado eletrônico fundamental a partir de um sólido a  $0$  K e  $1$  atm. A energia de rede iônica é a energia requerida para a separação dos íons, em repouso e no estado eletrônico fundamental a partir de um sólido a  $0$  K e  $1$  atm (KITTEL, 1996).

Alternativamente, a energia de rede é definida como a energia fornecida quando íons carregados positiva e negativamente na fase gasosa são aproximados para a formação de uma rede cristalina a 0 K e 1 atm, onde, do ponto de vista clássico, os átomos estariam em repouso. Basicamente, a energia potencial é uma função da distância de separação  $r$  e a energia de rede é determinada pela posição de equilíbrio  $R_0$ .

Sem considerar a definição da energia de ionização, a energia potencial total para a interação de dois átomos,  $i$  e  $j$ , em sua forma geral, é dada pela expressão (KARLE E HUANG, 2003):

$$\psi_{ij}(r) = \psi_{at}(r) + \psi_{re}(r) \quad (2.2.4.1)$$

onde  $r$  é a distância interatômica e:

- a energia potencial de atração,  $\psi_{at}(r)$ , de valor negativo<sup>19</sup>, tem uma ação de longo alcance e decompõe-se em energia de atração eletrostática e energia de momento de polarização;
- a energia de repulsão,  $\psi_{re}(r)$ , de valor positivo, tem uma ação de curto alcance que é justificada, principalmente, pela violação de princípios quânticos na sobreposição das cargas eletrônicas dos átomos.

A expressão geral da energia potencial de um sólido cristalino iônico, em unidades de energia/mol e em termos de uma separação interatômica genérica  $r$ , é dada pela expressão:

$$\psi(r) = N_A \cdot \eta \cdot B \cdot e^{-r/\rho} - N_A \cdot \frac{k_M \cdot |z_i| \cdot |z_j| \cdot e^2}{r} - \frac{C}{r^6} + f(r) \quad (2.2.4.2)$$

onde

$\psi_{re}(r) = N_A \cdot \eta \cdot B \cdot e^{-r/\rho}$  é a energia de repulsão, expressa pelo modelo de potencial central de Born-Mayer (KITTEL, 1996, PLEKHANOV, 2001, DOVE, 2000, KARLE e HUANG, 2003),

$\psi_{eI}(r) = -N_A \cdot k_M \cdot |z_i| \cdot |z_j| \cdot e^2 / r$  é a energia de atração eletrostática (DOVE, 2000),

$\psi_p(r) = -C/r^6$  é a energia de atração por ação da polarização (van der Waals, London ou dipolos induzidos), (KARLE E HUANG, 2003),

$f(r)$  descreve outros efeitos que possam ser significativos (KARLE e HUANG, 2003) e sendo que

---

<sup>19</sup> A convenção do valor negativo para a força de atração resulta do trabalho que deve ser fornecido, contra esta força, para a separação dos átomos. No caso da força de repulsão, o trabalho é fornecido, contra esta força, na aproximação dos átomos, portanto, valor positivo.

$|z_n|.e$  expressa a carga dos íons ( $n = i$  ou  $j$ ) como múltiplo da carga do elétron,  $e$ ,  $N_A$  é o número de Avogadro<sup>20</sup>,  $k_M$  é a constante de Madelung, e  $B$ ,  $\rho$  e  $C$  são parâmetros empíricos positivos de ajuste do modelo.

Sendo uma indução fraca de curto alcance, a ação da polarização e o momento de dipolos são considerados, somente, em relação ao vizinho mais próximo, enquanto as energias repulsiva e eletrostática se estendem aos  $N_A$  átomos do sistema cristalino.

A energia de rede total  $\phi_o$ , também em unidades de energia/mol, é dada por:

$$\phi_o = -\psi(R_o) = \left[ N_A \cdot \eta \cdot B \cdot e^{-R_o/\rho} - N_A \cdot \frac{k_M |z_i| |z_j| \cdot e^2}{R_o} - \frac{C}{R_o^6} + f(R_o) \right] \quad (2.2.4.3)$$

onde a separação de equilíbrio é determinada pela condição:

$$\left( \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=R_o} = 0 \quad (2.2.4.4)$$

Nos cristais iônicos, como  $UO_2$  e  $Al_2O_3$ , a energia potencial da ligação atômica é descrita pelos termos de repulsão e atração eletrostática, que predominam fortemente sobre outras componentes.

O aumento da energia térmica de um cristal resulta, normalmente, na expansão volumétrica por efeito do aumento da separação de equilíbrio e no aumento da energia interna do cristal como resultado do aumento da vibração dos átomos no entorno da posição de equilíbrio. Em 1932, Born e Mayer (KARLE e HUANG, 2003) introduziram o termo da energia cinética de ponto zero<sup>21</sup> do cristal,  $U_{vo}$ . No intuito de considerar também a energia cinética de vibração,  $U_v$ , a energia total,  $U$ , é representada por:

$$U(R_o, T) = \psi(R_o, T) + U_v(T) = -\phi_o(T) + U_v(T) \quad (2.2.4.5)$$

com um termo relativo à energia de rede e um termo associado com a energia cinética de vibração.

<sup>20</sup> conde Amedeo di Quaregna e Ceretto Avogadro, químico italiano (Turim 1776 - id. 1856) Interpretou as leis das combinações gasosas pela teoria molecular e enunciou, em 1811, a célebre hipótese do mesmo número de moléculas em volumes iguais de gases diferentes. É um dos fundadores do atomismo moderno (Grande Encicl. Delta Larousse, 1973).

<sup>21</sup> A energia cinética ou movimento de ponto zero é um resultado quântico demonstrando que os átomos ou moléculas não estão em repouso na temperatura de zero absoluto /KITTEL, 1996, p.55/, como expresso nas definições clássicas de energia de coesão e de rede (ver nota de rodapé 18)

Esta condição está ilustrada na representação esquemática da Figura 2.2.2, onde é admitido que os átomos vibram no entorno de  $R_0$  mesmo na condição de zero absoluto,  $\phi_0(0 \text{ K})$ . A curva do potencial é assimétrica em relação  $R_0$ . A componente inarmônica da energia de vibração da rede origina-se desta assimetria e justifica, teoricamente, a expansão térmica dos materiais iônicos ou o aumento da distância de equilíbrio (ROSE et al., 1967).

Nesta figura é também mostrada a energia total como função da separação de equilíbrio (energia de rede) e da temperatura (energia cinética de vibração):  $U = U(R_0, T)$ . A energia de rede é redefinida como a energia requerida para a separação dos íons, em repouso e no estado eletrônico fundamental a partir de um sólido à temperatura  $T$  e pressão de 1 atm:  $\phi_0(T) = (\partial\psi(T)/\partial r)_{r=R_0}$ . No contexto termodinâmico, a energia total, como redefinida pela inserção da energia cinética de vibração, representa a energia interna do cristal (KARLE e HUANG, 2003).

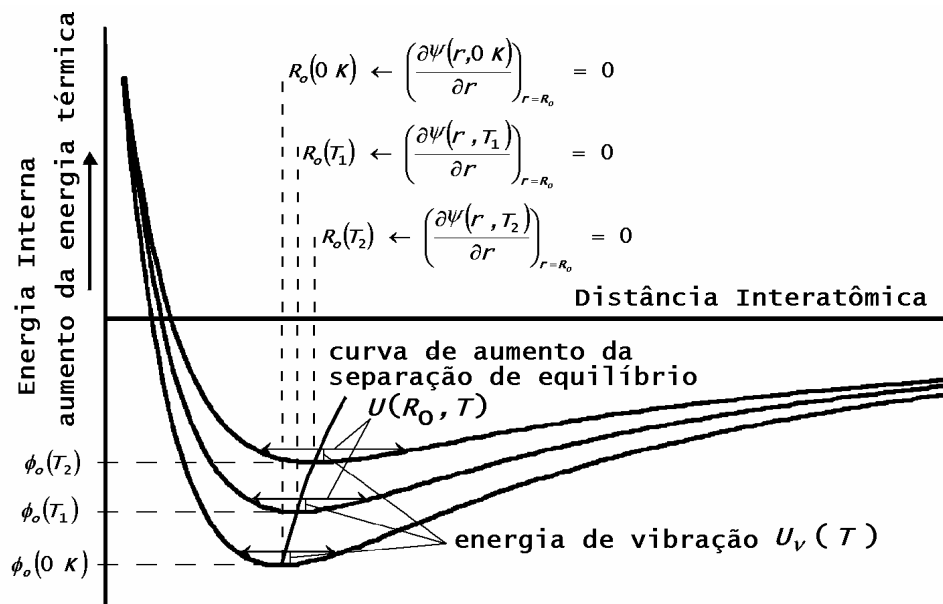


Figura 2.2.2 - Representação esquemática das energias potencial e cinética de vibração atômica.

A aproximação harmônica para a vibração do átomo no entorno de sua posição de equilíbrio é obtida com a hipótese de ser pequena amplitude da oscilação, ou seja, pequenos valores de  $s = r - R_0$ , e a função da energia potencial  $\psi(r)$  ser conhecida e expandida até o 3º termo da série de Taylor:

$$f(x) = f(x_0) + (x - x_0) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} + \dots$$

ou seja,  $\psi(r) = \psi(R_0) + (r - R_0) \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=R_0} + \frac{(r - R_0)^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\right)_{r=R_0}$

que, para  $s = r - R_0$ , resulta em:

$$\psi(r) = \psi(R_0) + s \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=R_0} + \frac{s^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\right)_{r=R_0}$$

Uma vez que  $\psi(R_0) = -\phi_0$  e  $\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=R_0} = 0$  (condição do ponto de equilíbrio), chega-se à equação do oscilador harmônico:

$$\psi(r) = -\phi_0 + \frac{s^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\right)_{r=R_0} \quad (2.2.4.6)$$

Sob este potencial, ilustrado na Figura 2.2.3 com dados do NaCl, a força linear de restauração do átomo ao seu ponto de equilíbrio é dada pela expressão:

$$F(r) = -s \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\right)_{r=R_0} \quad (2.2.4.7)$$

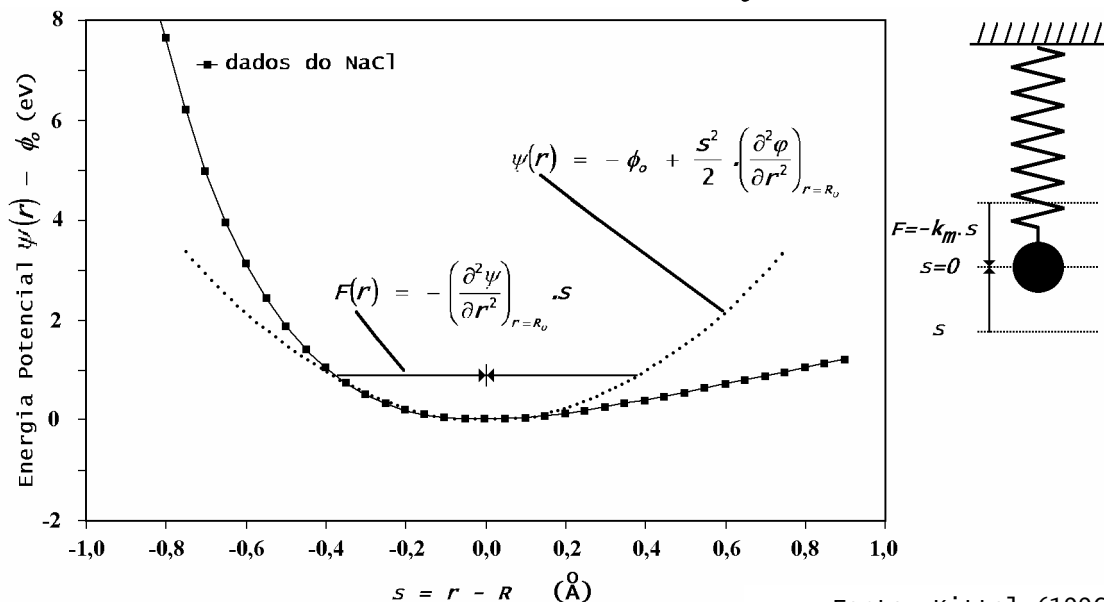


Figura 2.2.3 - Aproximação do oscilador harmônico para a vibração atômica

que se comparada com a expressão de um oscilador harmônico com constante de mola  $k_m$ , mostrado na Figura 2.2.3, permite obter:

$$k_m = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}\right)_{r=R_0} \quad (2.2.4.8)$$

Ou seja, a curvatura de  $\psi(r)$  no ponto de equilíbrio determina a constante de acoplamento interatômico - equivalente à constante de mola do oscilador harmônico (lei de Hooke<sup>22</sup>).

Nesta Figura, o desvio dos dados experimentais do NaCl em relação a curva do oscilador harmônico, é a componente inarmônica que justifica a expansão térmica e a componente  $C_2.T$  da equação 2.2.0.1. O movimento harmônico significa a oscilação de igual amplitude no entorno do ponto de equilíbrio e maior energia ou temperatura significa maior frequência ou amplitude de oscilação. A expansão térmica não é justificada no contexto do modelo da oscilação harmônica que, no entanto, justifica a maior parte da energia armazenada pelo sólido, conforme 1º termo a direita do sinal de igualdade na equação 2.2.0.1.

No movimento harmônico simples (MHS), a energia potencial,  $E_P$ , é definida de modo que a energia total do oscilador harmônico,  $E_T$ , seja constante e expressa pela soma das energias cinética,  $E_C$ , e potencial (BERTULANI, 2005, COLLI, 2005):

$$E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2} m.v_s^2 + \frac{1}{2} k_m.s^2 = \text{constante}$$

$$E_T = \frac{1}{2} m.\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} k_m.s^2 \quad (2.2.4.9)$$

onde  $m$  é a massa do oscilador,  $v_s = ds/dt$  é a velocidade e  $s$  o deslocamento em relação ao ponto central de equilíbrio.

A solução mais simples para a equação diferencial 2.2.4.6 é expressa como (BERTULANI, 2005, COLLI, 2005, GEF/UFSM, 2005):

$$s = A.\cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \quad (2.2.4.10)$$

onde  $A$  é a amplitude e  $T$  é o período da oscilação.

O período  $T$  da oscilação harmônica é obtido a partir da seguinte dedução algébrica (COLLI, 2005).

$$T = \int_0^T dt = 4.\int_0^A \frac{ds}{v} = 4.\sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^A \frac{ds}{\sqrt{E_T - E_P}} = 4.\sqrt{\frac{m}{k_m}} \int_0^A \frac{ds}{\sqrt{A^2 - s^2}}$$

<sup>22</sup> Robert Hooke, astrônomo e matemático inglês (Freshwater, ilha de Wight 1635 -Londres 1703). Formulou as leis da deformação elástica de um corpo, esboçou uma teoria de interferências luminosas e efetuou observações astronômicas diversas. Foi o pioneiro que descreveu e desenhou células no seu livro *Micrographia* (1665) (Grande Encicl. Delta Larousse, 1973).

$$T = 4 \sqrt{\frac{m}{k_m}} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{k_m/m}} = \frac{2\pi}{\omega} \quad (2.2.4.11)$$

onde  $y = s/A$  é o deslocamento reduzido em termos da amplitude e  $\omega = 2\pi/T$  é a frequência angular da oscilação. Este resultado mostra que, no MHS, o período e a frequência angular não dependem da amplitude da oscilação.

A velocidade e a aceleração do oscilador são expressas como:

$$v_s = \frac{ds}{dt} = -\omega \cdot A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) = -v_{\max} \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (2.2.4.12)$$

$$a_s = \frac{d^2s}{dt^2} = -\omega^2 \cdot A \cdot \text{cos}(\omega \cdot t) = -\omega \cdot v_{\max} \cdot \text{cos}(\omega \cdot t) \quad (2.2.4.13)$$

onde  $v_{\max} = \omega \cdot A$  é a velocidade máxima na oscilação, de modo que a energia total é dada por:

$$E_T = E_{C \max} = \frac{1}{2} m \cdot v_{\max}^2 = \frac{1}{2} m \cdot (\omega \cdot A)^2 \quad (2.2.4.14)$$

$$E_T = E_{P \max} = \frac{1}{2} k_m \cdot A^2 \quad (2.2.4.15)$$

### 2.2.5 Onda Harmônica - Movimento Harmônico Simples (MHS)

A Figura 2.2.4 mostra os elementos que permitem uma visão da relação entre a onda harmônica e o movimento harmônico simples.

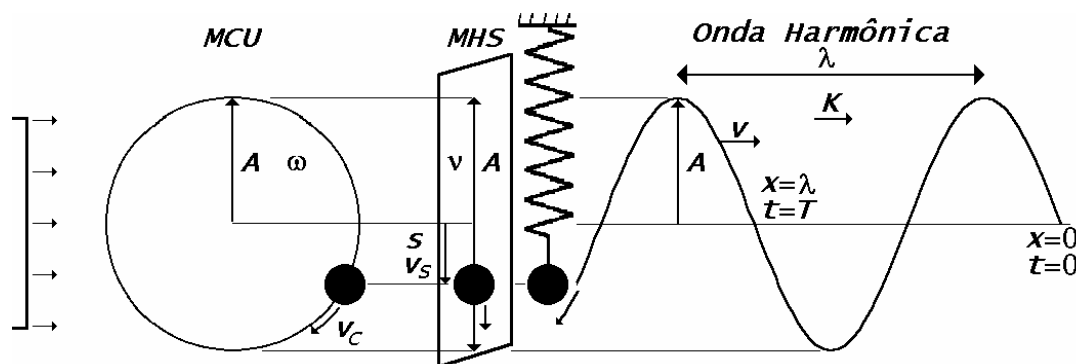


Figura 2.2.4 - Movimentos circular uniforme, harmônico e da onda

Na esquerda da figura, um corpo de massa  $m$  percorre um círculo de raio  $A$  com velocidade angular constante  $v_c$ . A cada volta completa, no período de tempo  $T$ , é percorrida uma distância igual ao perímetro do círculo  $2 \cdot \pi \cdot A = v_c \cdot T = 2 \cdot \pi \cdot v_c / \omega$ , onde  $\omega$  é a frequência angular do movimento circular uniforme (MCU).

A projeção lateral deste movimento em um anteparo corresponde ao movimento do oscilador harmônico simples (MHS),

conforme as equações descritas no final da seção anterior. Este oscilador, com velocidade e aceleração variáveis no tempo, percorre no mesmo período de tempo  $T$  uma distância igual a  $4.A$ . A velocidade média é portanto  $\bar{v}_s = 4.A/T = 4.v.A$ , onde  $v = 1/T = \omega/2.\pi$  é frequência linear da oscilação harmônica.

A onda harmônica desenvolvida pelo oscilador harmônico no tempo e no espaço é descrita pela relação:

$$s = A \text{sen}(K.x - \omega.t) \quad (2.2.5.1)$$

ou pela expressão complexa<sup>23</sup> (ALONSO, M. e FINN, 1968):

$$s = A e^{i(K.x - \omega.t)} \quad (2.2.5.2)$$

onde  $K = 2.\pi/\lambda$  é o vetor da onda,  $\lambda$  é comprimento da onda e  $\omega$  é a frequência angular. Na onda harmônica da Figura 2.2.4, o eixo de referência pode ser o tempo ou posição, significando que:

- a) um ponto de referência no espaço  $x$  percorrerá uma onda completa após um período de tempo  $T$ , ou
- b) para um instante de referência  $t$  uma onda completa é obtida percorrendo uma distância  $\lambda$  no eixo  $x$ .

A velocidade de propagação da onda  $v$ , também chamada de velocidade de fase, é portanto:

$$v = \frac{\lambda}{T} = \frac{v}{1/\lambda} = \frac{2.\pi.v}{2.\pi/\lambda} = \frac{\omega}{K} \quad (2.2.5.3)$$

A velocidade da onda relaciona-se com as velocidades média do oscilador e do movimento circular por meio das expressões  $v = \frac{\pi.\bar{v}_s}{K.A} = \frac{V_c}{K.A}$ . A equação 2.2.5.3 corresponde à propagação de uma onda harmônica infinita com comprimento e frequência simples. A propagação da energia em um meio material corresponde à velocidade de transmissão de um pacote de ondas ou velocidade de grupo, que não é, necessariamente, a velocidade dada pela equação 2.2.5.3. A superposição de ondas no sólido é ilustrada na Figura 2.2.5, onde duas ondas harmônicas de frequências próximas  $\omega$  e  $\omega'$  se somam e formam os pulsos da onda de amplitude modulada.

---

<sup>23</sup> Notação complexa  $\exp(i.\theta) = \cos \theta + i.\text{sen} \theta$  com  $i^2 = -1$ , de modo que  $d(e^{i.\theta})/d\theta = i.e^{i.\theta}$  e  $d^2(e^{i.\theta})/d\theta^2 = i^2.e^{i.\theta} = -e^{i.\theta}$ . A periodicidade  $2.j.\pi$  da função resulta em  $e^{i(\theta+2.j.\pi)} = e^{i.\theta}$  para  $j$  inteiro.



A onda de amplitude modulada é formada a partir da superposição de duas ondas harmônicas como (ALONSO e FINN,1968):

$$s = A.\text{sen}(K.x - \omega.t) + A.\text{sen}(K'.x - \omega'.t)$$

que se reduz a:

$$s = 2.A.\cos\left[\frac{1}{2}((K'-K).x - (\omega'-\omega).t)\right]\text{sen}(K.x - \omega.t) \quad (2.2.5.4)$$

onde o termo  $2.A.\cos\left[\frac{1}{2}((K'-K).x - (\omega'-\omega).t)\right]$  é o fator de modulação da amplitude da onda.

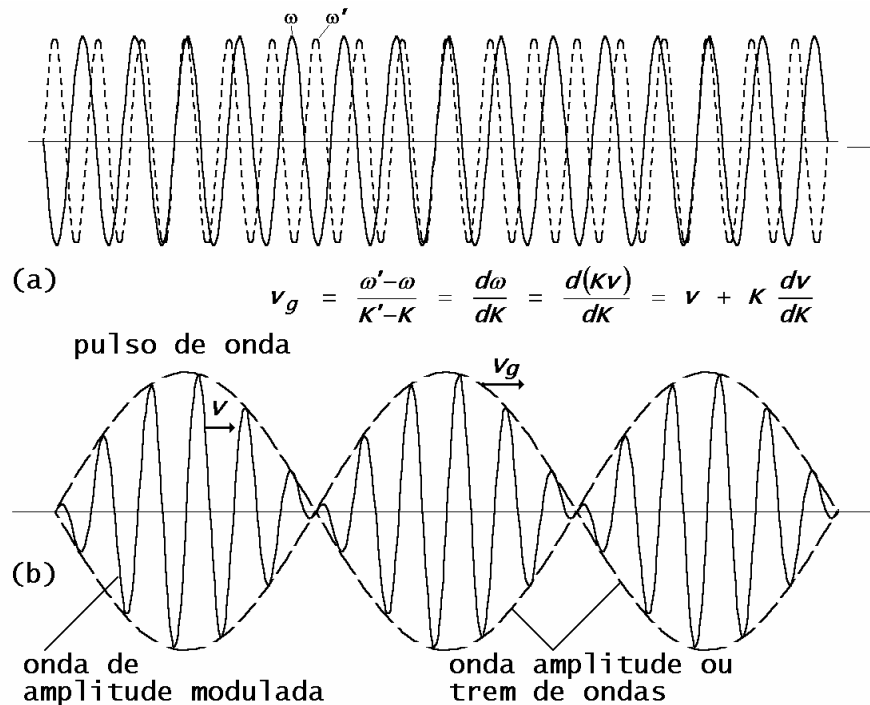


Figura 2.2.5 - velocidade de fase  $v$  e de velocidade de grupo  $v_g$

Enquanto a onda de amplitude modulada (linha contínua da Figura 2.2.5(b)) viaja a uma velocidade  $v$  e, tendo amplitudes variáveis não é uma onda harmônica, os pulsos da onda amplitude ou trem de ondas (linha tracejada da Figura 2.2.5(b)) têm características harmônicas e viajam a uma velocidade de grupo  $v_g$ :

$$v_g = \frac{\omega' - \omega}{K' - K} = \frac{d\omega}{dK} = v + K \cdot \frac{dv}{dK} \quad (2.2.5.5)$$

onde é utilizada a relação dada pela equação 2.2.5.3:  $\omega = v.K$ .

Se a velocidade de fase  $v$  independe do comprimento de onda, tem-se  $dv/dK = 0$  e  $v_g = v$ . Portanto, em um meio não dispersivo (= harmônico) não há diferença entre as velocidades de grupo e de fase. Já para um meio dispersivo, a velocidade de grupo pode ser

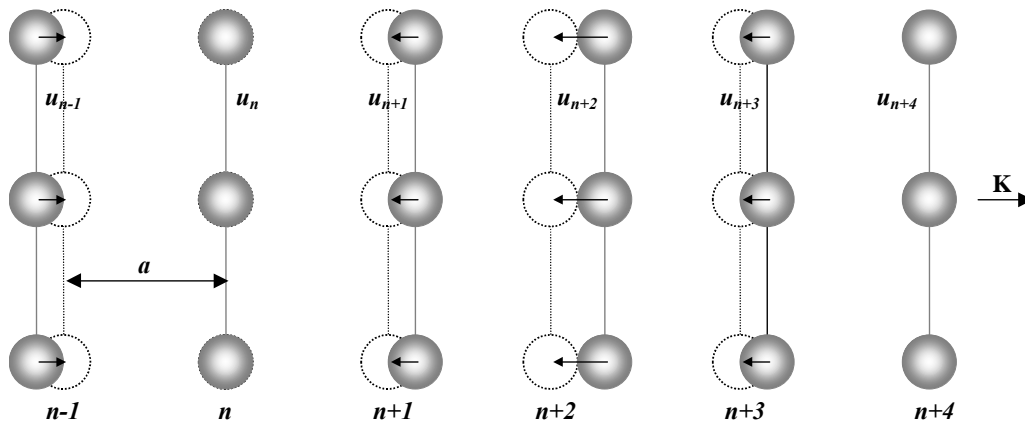
maior ou menor que a velocidade de fase. Em mecânica quântica uma partícula que esteja localizada em uma região é representada por um pacote de ondas e a velocidade da partícula é a velocidade de grupo (ALONSO e FINN, 1968). Os pulsos de onda ou pacotes de energia da Figura 2.2.5 são os fônons, de comportamento onda-partícula, responsáveis pelo acúmulo e o transporte de energia em um cristal. Estes pulsos localizam-se na vibração dos átomos, das lacunas, dos elétrons e buracos eletrônicos livres, de modo que as propriedades elásticas no seu entorno ficam moduladas no espaço e no tempo. O elétron, sendo um pacote de energia de comportamento onda-partícula, também é representado por um pulso de onda. Enquanto elétron livre, este pulso transporta energia térmica entre partes do cristal; por outro lado e como afirmado na seção 2.2.2, dois elétrons confinados em um nível de energia de um átomo são inerentemente indistinguíveis devido à ampla superposição de suas funções de onda. Ou seja, naturezas ondulatória e de partícula da matéria são congruentes e complementares.

#### **2.2.6 Energia Cinética de Vibração Atômica - Fônons**

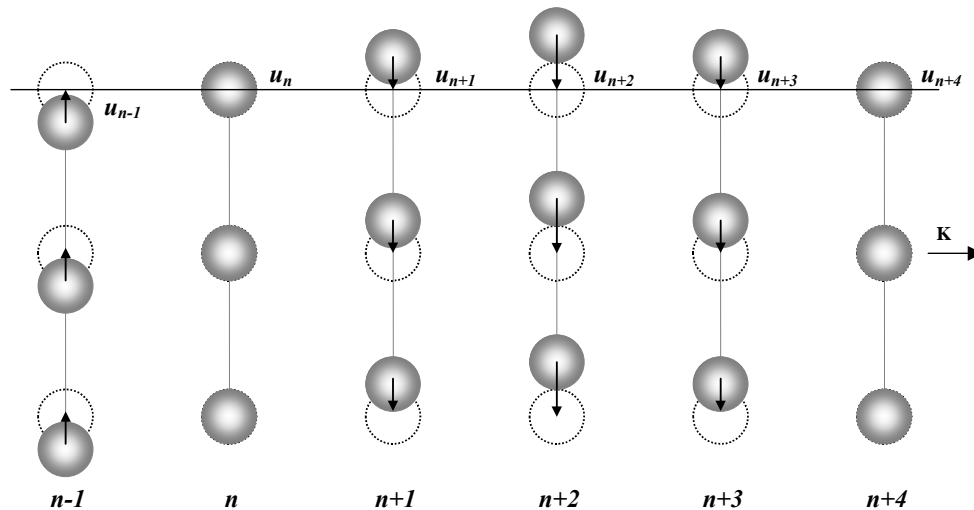
Na aproximação pioneira de aplicação da mecânica quântica, para a explicação da dependência do calor específico com a temperatura, foi proposto por Einstein que todos os átomos na rede vivessem independentemente e com uma mesma frequência (FURUKAWA et al., 1972, ZEMANSKY, 1968, TOULOUKIAN et al., 1970b). A aproximação seguinte foi desenvolvida por Debye, considerando o cristal como um meio contínuo elástico e isotrópico e percorrido por ondas transversais e longitudinais (KUBO e NAGAMIYA, 1969, ZEMANSKY, 1968). Em analogia com o fóton da onda eletromagnética (luz), a energia de vibração da rede cristalina é quantizada. e o quanta de vibração é chamado de fônon. Semelhantemente aos fótons e elétrons, os fônons apresentam a dualidade de comportamento onda-partícula. As vibrações térmicas no cristal são fônons termicamente excitados (KITTEL, 1996). O número de fônons, a uma dada temperatura, é estimado pela distribuição de Bose-Einstein. Em virtude das ligações interatômicas, as vibrações são acopladas e a propagação de ondas no sólido ocorre de acordo com os modos de ondas ilustrados na Figura 2.2.6. Considerando-se a estrutura tridimensional dos cristais, os átomos podem vibrar na direção de propagação da onda, modo longitudinal, mas também em dois modos transversais, considerando duas direções perpendiculares.

	<b>Acústica</b> (vibração com mesma fase)	<b>Ótica</b> (vibração com fases contrárias)
<b>Longitudinal</b> (vibração na direção de propagação)		
<b>Transversal</b> (vibração perpendicular à direção de propagação)		

(a) Modos das ondas nos sólidos



(b) Planos de átomos deslocados por uma onda longitudinal



(c) Planos de átomos deslocados por uma onda transversal

$a$  = parâmetro de rede,

$K$  = vetor de onda,

$u_n$  = deslocamento do plano  $n$  em relação à posição de equilíbrio

Figura 2.2.6 - Tipos e modos de ondas nos sólidos cristalinos.

fonte: (KITTEL, 1996)

O comportamento ondulatório da matéria deve ser caracterizado em termos de propriedades como a frequência, comprimento de onda, direção e sentido da propagação. Na parte restante desta seção busca-se explicitar os fundamentos que relacionem as frequências angulares  $\omega$  e os vetores de onda  $K$  possíveis para os fônons um sólido cristalino, a chamada relação de dispersão  $\omega \times K$ . Na forma da equação 2.2.5.5, a relação de dispersão expressa o afastamento do comportamento linear entre  $\omega$  e  $K$  e determina a densidade de estados possíveis  $g(E)$  e a distribuição de energia do sistema  $N(E)$ .

O número de fônons no cristal cresce ou diminui, respectivamente, com o aumento ou a redução da temperatura, de acordo com a distribuição de Bose-Einstein  $f(E)$  e a densidade de estados possíveis  $g(E)$  da Seção 2.2.2. No caso dos elétrons, somente uma pequena fração do número total de elétrons do sólido pode ganhar energia térmica e contribuir para a sua capacidade térmica. Esta fração resulta em uma contribuição significativa nos metais, menos representativa nos semicondutores e desprezível nos materiais isolantes, ao menos em condições de temperatura ambiente ou abaixo. O número de elétrons nesta contribuição segue a distribuição de Fermi-Dirac. Diferentemente da energia cinética do elétron livre, que cresce com o aumento da temperatura, a energia do fônon não é alterada por efeito da temperatura, ou seja, um dado elétron livre pode ganhar energia por efeito da temperatura, mas um fônon já existente só pode interagir com outro fônon e juntos constituírem um terceiro de maior energia.

### Vibrações da rede unidimensional (1D) de base monoatômica

A Figura 2.2.7 representa a idealização de um cristal unidimensional, de comprimento  $L$ , com um átomo por célula unitária (= base monoatômica) e separados por uma distância  $a$ . Esta figura mostra também que os comprimentos de onda possíveis para este cristal são dados pela relação:

$$\lambda_n = \frac{2 \cdot L}{n} \quad (2.2.6.1)$$

com  $1 \leq n \leq N - 1$ , sendo  $N$  o número de átomos do cristal. Ou seja, existe um número finito de frequências, comprimentos de onda ou vetores de onda possíveis para este cristal.

O primeiro caso  $n = 1$  desta figura corresponde ao comprimento de onda máximo  $\lambda_{\max} = 2.L$  e, no outro extremo, o comprimento de onda mínimo corresponde a  $\lambda_{\min} = 2.a$ . Estes resultados mostram que a dimensão do cristal determina um limite superior para o máximo comprimento de onda possível e que, por outro lado, o menor comprimento de onda possível é determinado ainda pelo número de átomos do cristal. Em um cristal, a menor distância interplanar, eventualmente o parâmetro de rede  $a$ , corresponde a  $2R$ , onde  $R$  representa o raio atômico, ou seja, as ondas significativas são aquelas com comprimentos de onda maiores que 2xdistância interatômica e menores que 2xdimensão do cristal. Nota-se que o comprimento de onda máximo corresponde ao modo acústico transversal (TA) da figura 2.2.6(a), com todos os átomos em fase, e o comprimento de onda mínimo corresponde ao modo ótico transversal (TO), com os átomos vizinhos em fases opostas.

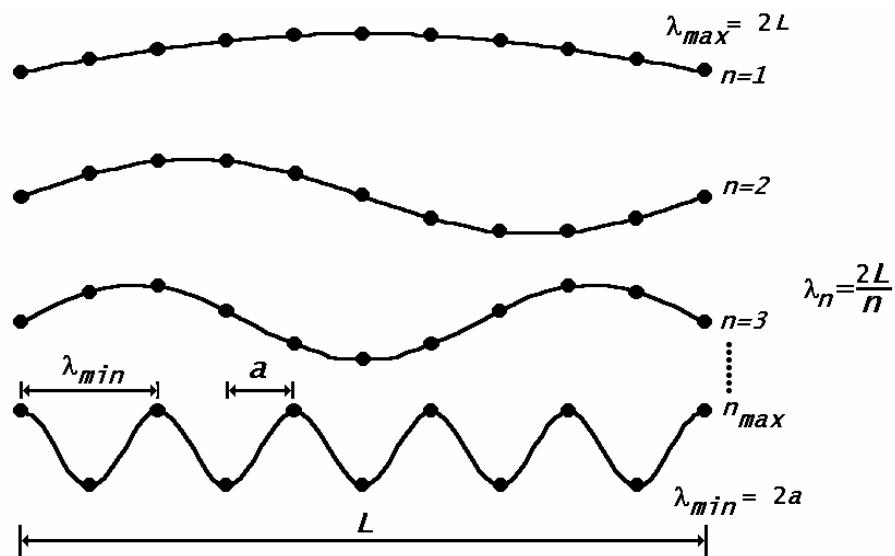


Figura 2.2.7 - Comprimentos de onda possíveis em um cristal 1D.

Os vetores de onda  $K_n$  possíveis para as ondas da Figura 2.2.7 são dados por:

$$\pm \frac{\pi}{L} \leq K_n \left( = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda_n} \right) \leq \pm \frac{\pi}{a} \quad (2.2.6.2)$$

onde os sinais + e - denotam os sentidos de propagação da onda, ou seja, as propriedades de direção e sentido do vetor de onda.

Os valores máximos do vetor de onda correspondem a  $\pm \pi/a$  de modo que a relação:

$$-1 < \frac{K}{(\pi/a)} \leq +1 \quad (2.2.6.3)$$

define o chamado vetor de onda reduzido e a faixa que contem todos os vetores de onda fisicamente significativos do cristal (KITTEL, 1996). Uma vez que esta definição envolve também o parâmetro de rede, o vetor de onda reduzido pode ser expresso dentro do sistema de coordenadas cristalinas do material, isto é, em termos das direções cristalinas. De fato e considerando um cristal tridimensional, é possível definir uma rede recíproca ou inversa ( $\pm\pi/\text{parâmetro de rede}$ ), onde a chamada 1ª zona de Brillouin tem dimensões  $2\pi/\text{parâmetros de rede}$ . Nesta primeira zona estão contidos todos os vetores de onda do cristal, uma vez que o vetor de onda máximo é dado por  $\pm\pi/\text{parâmetro de rede}$ .

Considerando que a interação dos átomos da Figura 2.2.6(b) ou (c) seja entre planos adjacentes e de acordo com a aproximação harmônica, a equação para o movimento de vibração de átomos de massa  $m$  é desenvolvida a partir da 2ª lei de Newton<sup>24</sup> (massa x aceleração = força), ou seja (KITTEL, 1996):

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -k_m (u_{n-1} + u_{n+1} - 2 \cdot u_n) \quad (2.2.6.4)$$

onde  $(u_{n-1} + u_{n+1} - 2 \cdot u_n)$  representa o deslocamento do plano  $n$  em relação aos planos vizinhos,  $n-1$  e  $n+1$ , e  $k_m$  representa o acoplamento dos átomos, como se interligados por molas de constante  $k_m$ , sendo esta determinada para a separação de equilíbrio,  $a$ , dos planos ou átomos.

Se existem  $N$  íons no cristal, existirão  $N$  equações diferenciais acopladas, cujas soluções descrevem como o movimento de um íon depende dos movimentos dos demais. As soluções de interesse correspondem aos deslocamentos com dependência temporal do tipo,  $\exp(-i \cdot \omega \cdot t)$  (equação 2.2.5.2), de modo que  $d^2 u_n / dt^2 = -\omega^2 \cdot u_n$ , isto é, a aceleração (ou força) periódica que o átomo experimenta em sua vibração,  $d^2 u_n / dt^2$ , é em sentido contrário e proporcional ao deslocamento ocorrido em relação ao ponto de equilíbrio,  $-\omega^2 \cdot u_n$ . A solução da propagação da onda tem portanto a forma:

$$u_n = A \cdot \exp(i(K \cdot r - \omega \cdot t)) = A \cdot \exp(i(K \cdot n \cdot a - \omega \cdot t)) \quad (2.2.6.5)$$

<sup>24</sup> Isaac Newton, físico e matemático inglês, (Woolshorpe, Lincolnshire, 1642 - Kensington, Middlesex, 1727). Realizou trabalhos fundamentais no desenvolvimento da ciência nas áreas de gravitação, ótica, matemática e física e mecânica (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).

onde  $u_n$  é o deslocamento do plano  $n$  em relação à posição de equilíbrio,  $A$  é amplitude da onda,  $\omega$  é a frequência angular de vibração,  $K$  é vetor de onda,  $r = n \cdot a$  é a posição do átomo em unidades da distância interplanar,  $a$ , e  $t$  é o tempo. Em estruturas cristalinas tridimensionais, o valor de  $a$  depende da direção de propagação da onda,  $K$  (KITTEL, 1996).

Como exemplificado para os comprimentos e vetores de onda na Figura 2.2.7, existe um número limitado de frequências possíveis para a propagação de ondas em uma rede 1D, com um átomo por célula unitária. Estas frequências são obtidas com a substituição de 2.2.6.5 em 2.2.6.4. O resultado, chamado de curva de dispersão, relaciona as frequências  $\omega$  e os vetores de onda  $K$  possíveis:

$$\omega^2 = \left( \frac{2 \cdot k_m}{m} \right) \cdot (1 - \cos Ka)$$

que, por meio de identidades trigonométricas, é rescrita como:

$$\omega^2 = \left( \frac{4 \cdot k_m}{m} \right) \cdot \text{sen}^2 \left( \frac{Ka}{2} \right) \quad \text{e} \quad \omega = \sqrt{\left( \frac{4 \cdot k_m}{m} \right)} \cdot \left| \text{sen} \left( \frac{Ka}{2} \right) \right| \quad (2.2.6.6)$$

onde  $|\text{sen}(ka/2)|$  representa o valor absoluto da função  $\text{sen}(ka/2)$ .

Considerando a superposição de ondas no sólido, a velocidade de propagação da energia em um meio corresponde à velocidade de transmissão de um pacote de ondas ou velocidade de grupo que é dada pelo gradiente da frequência em relação ao vetor de onda (KITTEL, 1996)  $\vec{v}_g = \text{grad}_K \omega(K)$  ou, simplesmente, no caso da propagação unidimensional (equação 2.2.5.5):

$$v_g = \pm \frac{d\omega}{dK} = \pm \frac{d(2 \cdot \pi \cdot v)}{d\left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda}\right)} = \pm \frac{dv}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} \quad (2.2.6.7)$$

onde os sinais + e - denotam os sentidos de propagação da onda.

A curva de dispersão, equação 2.2.6.6, é mostrada na Figura 2.2.8. Se  $Ka = 2 \cdot \pi \cdot a/\lambda \ll 1$  (comprimentos de ondas longos,  $\lambda \gg a$ ), as frequências e velocidades de grupo são dadas por<sup>25</sup>:

$$\omega = \sqrt{\left( \frac{k_m}{m} \right)} \cdot |Ka| = \sqrt{\left( \frac{k_m}{m} \right)} \cdot a |K| \quad (2.2.6.8)$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} = \pm \sqrt{\frac{k_m}{m}} \cdot a \quad (2.2.6.9)$$

<sup>25</sup> Utilizando-se da aproximação  $\text{sen } x = x$  para valores pequenos de  $x$

ou seja,  $\omega$  depende linearmente de  $K$  e a velocidade de propagação da energia é constante,  $v_g = \omega/K$ , tal como para a transmissão de ondas acústicas em um meio contínuo. Teoricamente, o meio contínuo da teoria de Debye corresponde ao limite de  $a \rightarrow 0$  e, então,  $Ka \rightarrow 0$ .

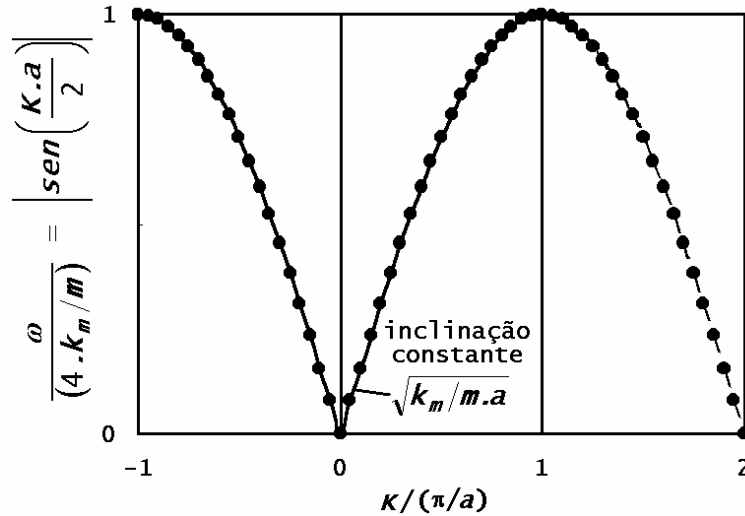


Figura 2.2.8 - Dispersão  $\omega$  versus  $K$  da rede 1D monoatômica

Nos limites  $K/(\pi/a) \rightarrow \pm 1$  (comprimentos de ondas curtos,  $\lambda \rightarrow 2a$ ) e átomos localizados nos planos  $n$  e  $n-p$ , a equação 2.2.6.5 fornece:

$$\frac{u_n}{u_{n-p}} = \frac{A \cdot e^{i(\kappa \cdot n \cdot a - \omega \cdot t)}}{A \cdot e^{i(\kappa \cdot (n-p) \cdot a - \omega \cdot t)}} = e^{i p \kappa a} = (-1)^p$$

que representa uma onda estacionária, com os átomos oscilando em fases opostas, pois  $u_n = (-1)^p \cdot u_{n-p} = \pm u_{n-p}$ , com o sinal positivo para  $p$  par e negativo para  $p$  ímpar. Nesta condição crítica, as equações 2.2.6.5 e 2.2.6.6 fornecem ainda:

$$\omega_{\max} = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot k_m}{m}\right)} \quad \text{e} \quad v_g = \pm \frac{d\omega}{dK} = 0 \quad (2.2.6.10)$$

significando que, com comprimentos de onda próximos da separação atômica, são estabelecidas ondas estacionárias (velocidade nula), onde os átomos vizinhos oscilam em fases opostas (KITTEL, 1996).

Como afirmado anteriormente, se existem  $N$  íons no cristal, existirão  $N$  equações diferenciais acopladas, cujas soluções descrevem como o movimento de um íon é afetado pelos movimentos dos demais. O número de soluções independentes depende das condições de contorno e do número de osciladores e, portanto, é limitado o número de valores possíveis de  $K$ . De um ponto de vista

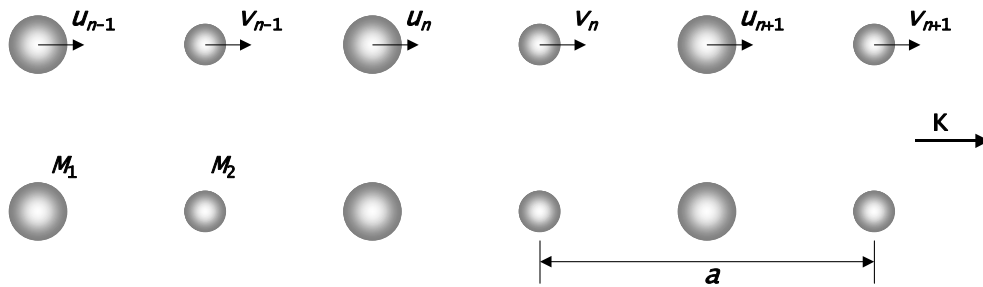


mais rigoroso, a curva de dispersão não é contínua, mas formada por pontos próximos e relacionados com os modos possíveis de oscilação, conforme ilustrado pelos pontos na Figura 2.2.8.

### Vibrações da rede unidimensional (1D) de base diatômica

Novos aspectos da relação de dispersão de fônons são evidenciados quando da consideração de bases com dois ou mais átomos, tais como as estruturas do NaCl ou do diamante com dois átomos por célula primitiva (KITTEL, 1996). Para cada direção de propagação de ondas, a relação da dispersão  $\omega$  versus  $K$  desenvolve dois ramos conhecidos como acústico e ótico. Adicionalmente, como mostrado na Figura 2.2.6(a), os modos de vibração se desdobram em longitudinal e transversal, dando origem, portanto, ao acústico longitudinal (LA), acústico transversal (TA), ótico longitudinal (LO) e ótico transversal (TO).

O modelo 1D de base diatômica é mostrado na Figura 2.2.9. Os átomos, possuindo massas diferentes, estão sujeitos a deslocamentos ou oscilações diferenciadas,  $u$  e  $v$ .



Condições: planos adjacentes conectados por forças de constante  $k$ , e planos idênticos separados de  $a$ . Fonte: (KITTEL, 1996)

Figura 2.2.9 - Rede diatômica com massas  $M_1$  e  $M_2$

A relação de dispersão  $\omega \times K$  desenvolvida, a partir das equações de ondas, é dada pela expressão algébrica:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2 k_m (M_1 + M_2) \omega^2 + 2 k_m (1 - \cos Ka) = 0 \quad (2.2.6.11)$$

onde, para cada valor possível da fase  $Ka$ , são obtidas 4 raízes, cada uma correspondendo a um modo de oscilação: LA, TA, LO, TO.

No caso limite  $Ka \ll 1$  e com  $\cos(Ka) \cong 1 - (Ka)^2/2$ , tem-se:

$$\omega^2 \cong 2 k_m \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{ramo ótico} \quad (2.2.6.12)$$

$$\omega^2 \cong \frac{k_m}{2} \left( \frac{1}{M_1 + M_2} \right) (Ka)^2 \quad \text{ramo acústico} \quad (2.2.6.13)$$

Por outro lado, para o limite  $K/(\pi/a) \rightarrow \pm 1$ , as raízes são:

$$\omega^2 = \frac{2 \cdot k_m}{M_1} \quad \text{e} \quad \omega^2 = \frac{2 \cdot k_m}{M_2} \quad (2.2.6.14)$$

A relação entre  $\omega$  e  $K$  é representada na Figura 2.2.10 para o caso de  $M_1 > M_2$ . Os modos transversais ótico (TO) e acústico (TA) correspondem aos mostrados na Figura 2.2.6(a), com os átomos  $M_1$  e  $M_2$  posicionados de forma alternada. Para o modo ótico e o limite  $K = 0$ , a relação entre deslocamentos transversais (TO) é dada por:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.2.6.15)$$

que corresponde à vibração defasada dos átomos (átomos  $M_1$  contra átomos  $M_2$ ), mas com o centro de massa permanecendo fixo. Se os átomos possuem cargas opostas, eles podem ser excitados pelo campo elétrico da luz, de onde se originou a denominação de ramo ótico.

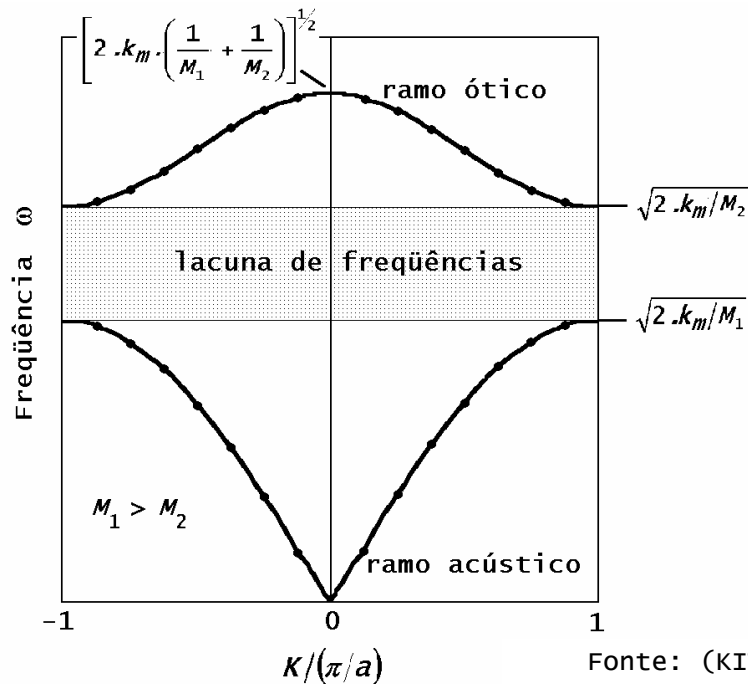


Figura 2.2.10 - Ramos óticos e acústicos da relação de dispersão de uma rede diatômica

A solução transversal acústica (TA), ainda no limite  $K = 0$ , resulta em amplitudes transversais iguais, ou seja,  $u = v$ . Nesta solução os átomos (e seus centros de massa) movem-se juntos, de forma similar às vibrações acústicas de comprimento de onda longo, donde a denominação de ramo acústico (KITTEL, 1996).

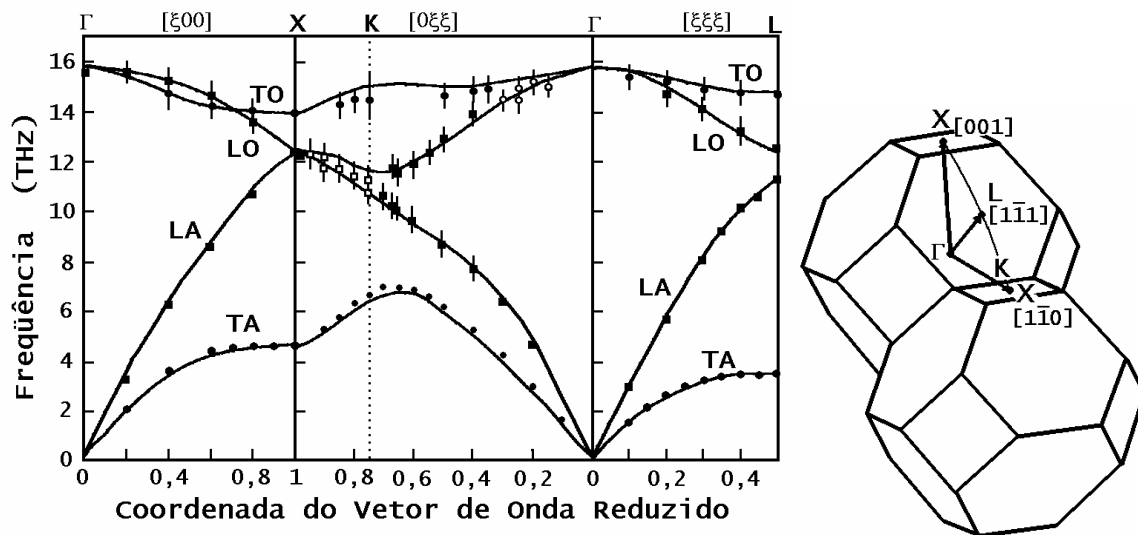
A figura mostra ainda que soluções de onda não existem para determinada faixa de frequências, entre  $\left(\frac{2 \cdot k_m}{M_1}\right)^{1/2}$  e  $\left(\frac{2 \cdot k_m}{M_2}\right)^{1/2}$  com  $M_1 \neq M_2$ . Esta é uma característica de ondas elásticas em redes poliatômicas. Esta faixa é determinada pelos valores das frequências possíveis em  $K = \pm(\pi/a)$ . As tentativas de soluções, com  $\omega$  real e dentro da lacuna de frequências, resultam em vetores de onda  $K$  complexos, de modo que a onda fica amortecida no espaço (KITTEL, 1996). A lacuna de frequências não existe para o cristal diatômico de um elemento  $M = M_1 = M_2$ .

### Vibrações da rede tridimensional

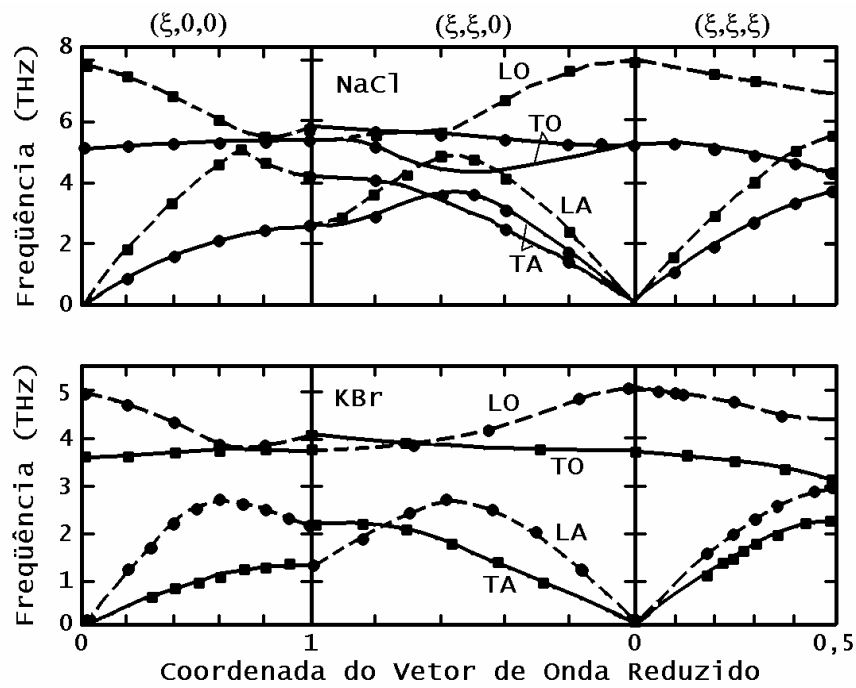
Os conceitos gerais para um sistema tridimensional são semelhantes aos apresentados para redes unidimensionais. As duas diferenças principais residem na possibilidade de cada átomo apresentar vibrações tridimensionais, uma vibração longitudinal e duas vibrações transversais, não necessariamente iguais, e no fato das interações variarem de acordo com as direções no cristal. Ou seja, as relações de dispersão são diferentes para as ondas que se propagam em diferentes direções do cristal.

Um cristal, que contenha  $z$  átomos na célula primitiva, terá  $3 \cdot z$  ramos para a relação de dispersão, ou  $3 \cdot z$  vibrações por vetor de onda, sendo 3 ramos acústicos e  $(3 \cdot z - 3)$  ramos óticos. A principal diferença entre os modos acústico e ótico é que, no limite de  $K \rightarrow 0$ , o modo acústico terá todos os átomos movendo-se em fase, enquanto no modo ótico terá os átomos com vibração em fases opostas.

Na Figura 2.2.11 são mostrados 3 exemplos de curvas de dispersão e suas dependências com as direções dos vetores de onda. Os 3 casos são de 2 átomos por célula primitiva, sendo então esperados 3 modos acústicos (1 LA e 2 TA) e 3 modos óticos (1 LO e 2 TO) para os vetores de onda. Entretanto, simetrias em direções transversais promovem as degenerações dos modos transversais acústico e ótico, ou seja, modos de vibração transversais iguais. Nos exemplos desta Figura, o vetor de onda tem suas componentes normalizadas, de forma similar aos índices de Miller da cristalografia, e constituindo o vetor de onda reduzido.



(a) Curvas de dispersão do diamante



(b) Curvas de dispersão do NaCl e KBr

Figura 2.2.11 - Ramos óticos e acústicos de redes diatômicas  
Fonte: (DOVE, 2000)

As principais constatações, para os resultados do diamante (cristal de ligação covalente, estrutura típica, e dois átomos idênticos por célula), são:

- degeneração<sup>26</sup> de ramos transversais acústico e ótico;

<sup>26</sup> O termo degeneração significa a superposição de ramos por efeito de simetrias nas direções cristalinas. No presente caso do diamante, não se discrimina os segundos ramos TA e TO que seriam esperados para a estrutura de 2 átomos por célula primitiva.

- degeneração dos 3 ramos óticos em  $K = 0$  (posição  $\Gamma$  da figura com simetria em 3 direções);
- nenhuma lacuna de frequência em função das massas iguais.

As principais constatações para os resultados do NaCl e KBr (cristais de ligação iônica, estrutura cúbica de face centrada (cfc) e dois átomos diferentes por célula), são:

- degeneração de ramos transversais acústico e ótico, conforme Figura 2.2.11(b), exceto os 6 ramos da direção [110] do NaCl. O NaCl apresenta a usual simetria transversal bidirecional;
- diferentemente do que seria esperado a partir das condições de simetria, os modos óticos transversal e longitudinal apresentam frequências diferentes no limite de  $K = 0$ .

Esta última constatação é característica de cristais iônicos e tem origem no fato de que os modos LO e TO formam dipolos com campos elétricos de diferentes alcances no limite de  $K = 0$ , em consequência da vibração defasada dos íons. Esta diferença nas frequências é chamada de dissociação LO/TO (*“LO/TO splitting”*).

Os resultados da Figura 2.2.11 são obtidos em experimentos de espalhamento inelástico de nêutrons de baixa energia. A idéia básica destes experimentos é que os nêutrons são espalhados pelas vibrações da rede; a frequência e o vetor de onda podem ser determinados por meio das variações na energia e no vetor de onda dos feixes de nêutrons incidente e espalhado. A variação no vetor de onda do nêutron corresponde ao vetor de onda de vibração da rede, e a variação na energia do nêutron corresponde a frequência de vibração da rede multiplicada pela constante de Planck,  $\epsilon_\nu = h \cdot \nu$  (DOVE, 2000).

### 2.2.6.1 Distribuição das Frequências de Vibração

A espectrometria angular do espalhamento inelástico de nêutrons é uma técnica aplicada na determinação das funções de distribuição das frequências de vibração de átomos dentro de estruturas cristalinas. KOZLOV et al., (1993), registram os resultados obtidos para o ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub>. As distribuições obtidas  $g(h\nu)$ , apresentadas na Figura 2.2.12, foram determinadas à temperatura ambiente, para ambos os materiais. Adicionalmente, foram obtidos ainda os espectros para o ThO<sub>2</sub> em temperaturas de 778 e 1278 K, conforme Figura 2.2.13. As medidas foram realizadas com nêutrons de duas energias iniciais  $E_0$  de 7,4 e 10,34 meV ( $10^{-3}$  eV). Em termos de estrutura e posicionamento dos picos, as

distribuições de energia no ThO<sub>2</sub>, que foram obtidas à temperatura ambiente e com nêutrons de energias incidentes de 7,4 e 10,34 meV, ajustam-se bem entre si – Figura 2.2.12. O posicionamento dos picos, para ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub> à temperatura ambiente, são apresentados na Tabela 2.4, onde os resultados do UO<sub>2</sub> são também comparados com estimativas teóricas de G. Dolling (*apud* KOZLOV et al., 1993).

A intercomparação dos espectros de frequência do ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub> e a comparação com os valores teóricos do UO<sub>2</sub> permitem admitir que os máximos de energia a 12, 20 e 34 meV são resultantes de vibrações dos cátions (Th ou U), enquanto os picos a 50 e 75 meV são produzidos por vibrações dos átomos de oxigênio. Observa-se a coincidência dos máximos nos espectros de frequência do ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub> e o ajuste com a teoria. As pequenas discrepâncias, observadas em frequências maiores do espectro são, muito provavelmente, resultantes de resolução experimental insuficiente (KOZLOV, 1993).

Em temperaturas elevadas a função  $g(h\nu)$  muda significativamente nas porções acústica e ótica do espectro – Figura 2.2.13. Um aumento considerável no número de osciladores de oxigênio e, ainda, alterações na parte de baixa frequência do espectro são observadas nesta figura.

Por meio de uma pesquisa não exaustiva da literatura, um conjunto adicional de distribuições de frequências foi obtido para os seguintes materiais: diamante, segundo cálculos de WANG et al. (1993), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Si<sub>6-n</sub>Al<sub>n</sub>O<sub>n</sub>N<sub>8-n</sub>, com n = 0, 2, 4, 5 e 6, e SiO<sub>2</sub> (vítreo) conforme medidas de espalhamento de nêutrons de LOONG (1999). O conjunto abrange, portanto, resultados de redes com um, dois e vários tipos de átomos. Estes resultados são mostrados nas Figuras 2.2.14 e 2.2.15 e serão utilizados na segunda parte do presente trabalho na avaliação das densidades de estados (“*density of states*”, *DOS*) de fônons,  $g(h\nu)$ . Para comparação, os dados do UO<sub>2</sub> da Figura 2.2.12 são também mostrados na Figura 2.2.14. Todos os resultados originais foram retrabalhados para fins de normalização  $\int g(h\nu) \cdot d(h\nu) = 100\%$ .

É ressaltado pelo autor do presente trabalho que estas figuras são exemplos da alteração maior no espectro de vibração em função das ligações atômicas e, principalmente, da estrutura cristalina. O efeito da temperatura na ativação de modos de vibração, sem alteração significativa no formato geral do espectro, é ilustrado pelas Figuras 2.2.12 e 2.2.13,.

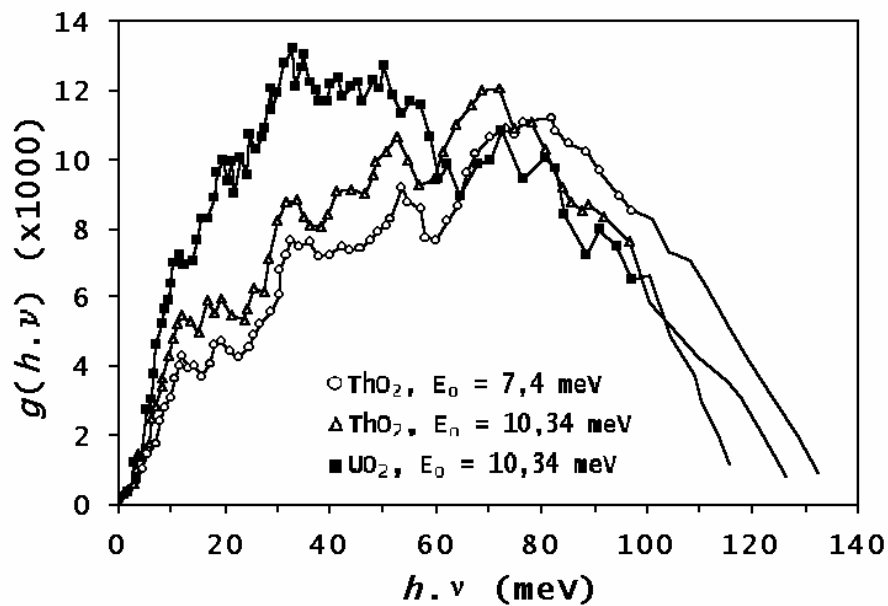


Figura 2.2.12 - Espectros de frequências do  $UO_2$  e  $ThO_2$  à temperatura ambiente

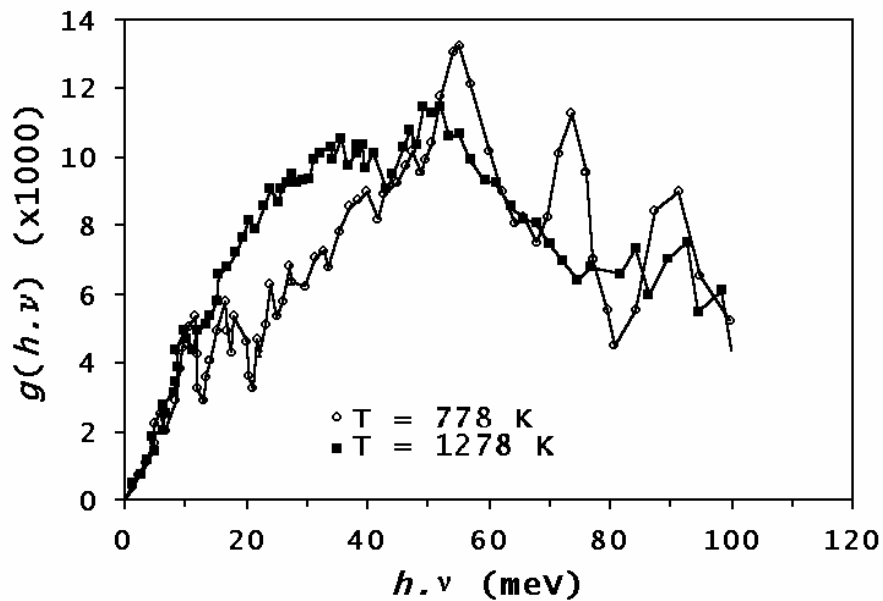


Figura 2.2.13 - Espectros de frequências do  $ThO_2$  à 778 e 1278 K

Tabela 2.4 - Posições dos picos no espectro de vibração (em meV)

Amostra	Experimental	Amostra	Experimental	Teórico
ThO <sub>2</sub>	12,5 ± 0,5	UO <sub>2</sub>	12,0 ± 0,5	12,5
	19,5 ± 0,5		20,0 ± 0,5	20,0
	34,0 ± 1,0		34,0 ± 1,0	35,0
	53,5 ± 1,0		50,0 ± 1,0	54,0
	72,5 ± 1,5		75,0 ± 1,5	75,0

Fonte: (KOZLOV et al., 1993)

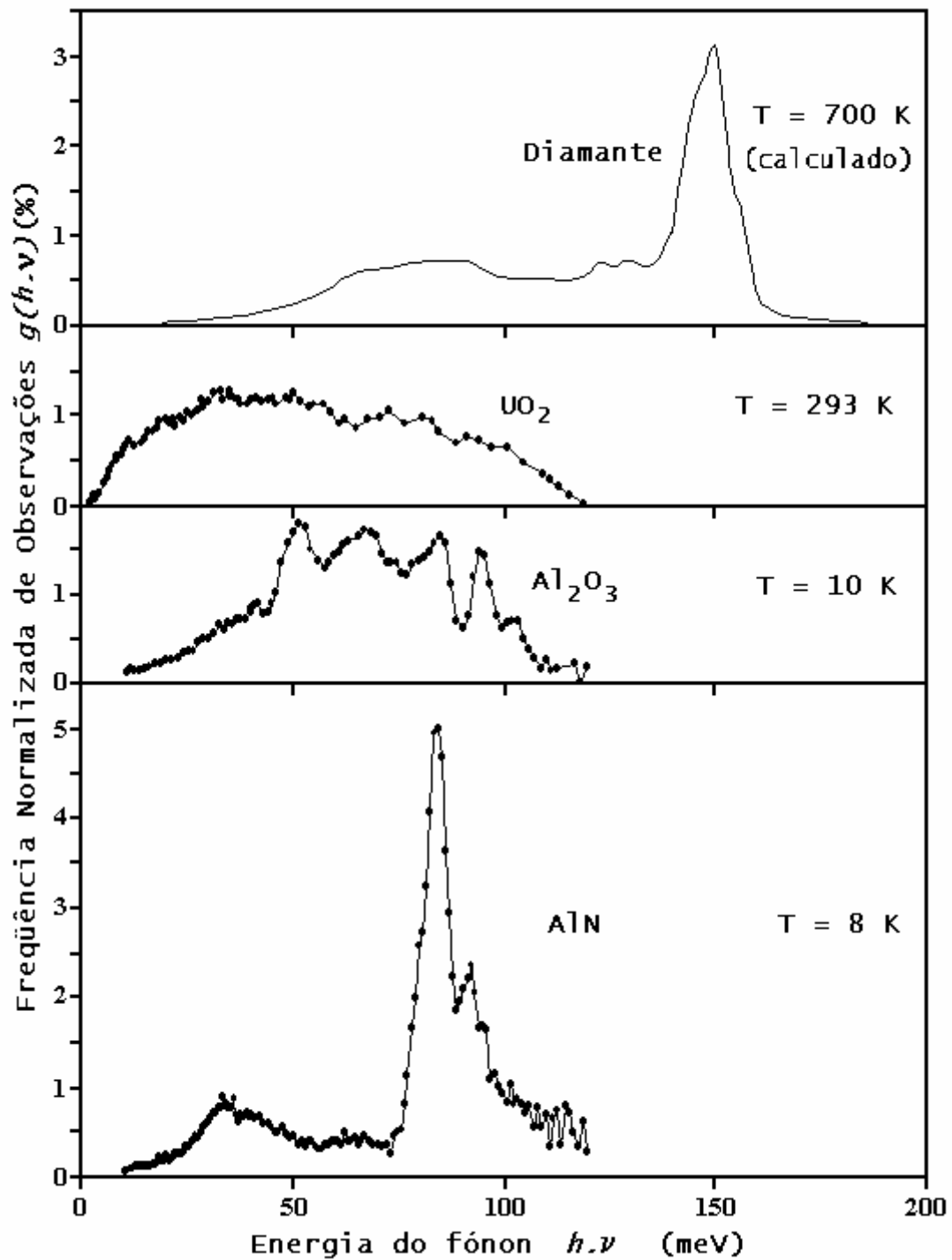


Figura 2.2.14 - Espectros de frequência de fônons no Diamante, UO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlN.

Fontes: Diamante (WANG et al., 1993), UO<sub>2</sub> (KOZLOV et al., 1993), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlN (LOONG., 1999)



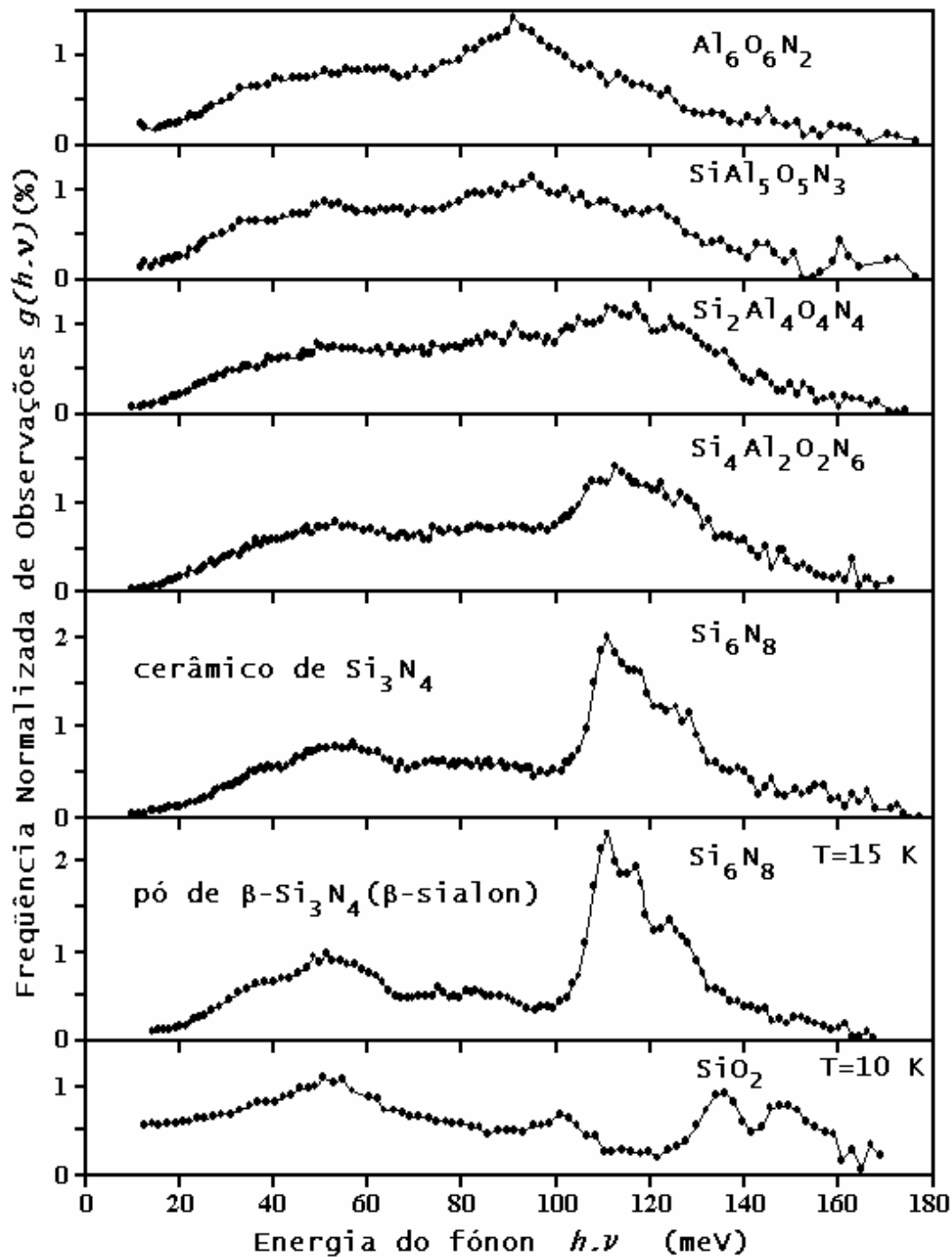


Figura 2.2.15 - Espectros de frequência de fônons no  $Si_{6-n}Al_nO_nN_{8-n}$ .  
 Fonte: (LOONG., 1999)

De acordo com LOONG (1999) e de forma resumida, as análises destes espectros mostram que:

- $AlN$  - este material apresenta a estrutura hexagonal da wurtzita onde cada átomo está ligado a 4 vizinhos mais próximos formando um tetraedro. Os dois picos agudos em torno de 85 e 92 meV são formados pelos 6 modos óticos de maiores frequências, que

exibem pequena dispersão. O pico largo centrado em  $\sim 34$  meV contém muitas frequências críticas e não resolvidas para os limites  $K = 0$  e  $K = \pi/a$ . Abaixo de  $\sim 30$  meV, a *DOS* exibe a dependência quadrática prevista pelo modelo de Debye,  $\sim (h\nu)^2$ . Os ramos acústicos longitudinal e transversal íngremes bem como a frequência de corte dos fônons elevada são consistentes com a dureza elevada e alta resistência do material;

- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – transições de várias fases cristalinas da alumina ocorrem em uma ampla faixa de temperatura ( $\sim 300$  a  $1200$  °C). Em função das rotas químicas na síntese do material, das temperaturas de tratamento térmico, das condições ambientais e outros fatores, as aluminas de transição coexistem de forma metaestável em um gel ou pó. A estrutura cristalina do hidróxido de alumina, material precursor das aluminas de transição, é baseada no empacotamento fechado dos íons O<sup>2-</sup>, com os íons Al<sup>3+</sup> preenchendo 2/3 das posições intersticiais octaédricas. As várias fases da alumina de transição são formadas entre 900 e 1400 K. Na transição, parte dos íons do Al muda da simetria octaédrica para interstícios tetraédricos. Acima de 1400 K, a formação da alumina-alfa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = corundum) ocorre rapidamente, e os íons do Al retornam para a simetria octaédrica governada pela estrutura trigonal. No espectro da alumina, os modos energia acima de 60 meV são produzidos, principalmente, pelas vibrações dos átomos de oxigênio.
- **SiO<sub>2</sub>** – os picos agudos em torno de 50, 100, 130-150 meV podem ser atribuídos às tensões simétricas e assimétricas dos átomos O em relação a seus vizinhos mais próximos Si. O aspecto largo dos picos reflete: a) a distribuição ampla de ângulos de ligação Si-O-Si, dentro da estrutura de rede 3D com o compartilhamento de quinas das unidades tetraédricas SiO<sub>4</sub>, b) o caráter misto variável de tracionamento e de torção nas vibrações nestas ligações, e, finalmente c) as contribuições dos átomos de Si;
- **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** (pó de  $\beta$ -sialon) – a combinação de baixa expansão térmica e elevada resistência mecânica resulta em forte resistência a choque térmico. Adicionalmente, a forte ligação covalente entre os átomos deste material dá origem à alta resistência a deformação mecânica e a corrosão química. A estrutura deste material está baseada em uma cadeia de tetraedros SiN<sub>4</sub> com

quinas compartilhadas e levemente torcidas. O espectro deste material apresenta um pico largo em torno de 50 meV e um pico agudo em torno de 115 meV. A região de baixa energia (abaixo de 40 meV) envolve principalmente as vibrações de rede da malha de tetraedros. Os picos de 50 e 115 meV podem ser atribuídos às vibrações com torção e tracionamento das ligações Si-N, respectivamente. Os picos relativamente estreitos refletem uma distribuição uniforme dos campos de força para as vibrações locais dos átomos Si e N.

- $\text{Si}_{6-n}\text{Al}_n\text{O}_n\text{N}_{8-n}$  (cerâmico) – como material estrutural, o sialon cerâmico é, normalmente, densificado por prensagem a quente ou isostática a quente. O  $\beta$ -sialon, descrito como  $\text{Si}_{6-n}\text{Al}_n\text{O}_n\text{N}_{8-n}$ , com  $0 \leq n \leq 4$ , é formado a partir de uma solução sólida com a razão atômica (Si, Al):(O, N) constante. O espectro do material na faixa de  $0 \leq n \leq 4$  apresenta uma *DOS* que se estende até cerca de 170 meV e apresenta dois picos largos em torno de 50 e 115 meV. Novamente, a região de baixa energia (menor que 40 meV) envolve principalmente as vibrações de rede na malha de tetraedros. Os picos de 50 e 115 meV podem ser atribuídos, respectivamente, às vibrações com tracionamento e torção das ligações Si(Al)-N(O). A *DOS* do material cerâmico com  $n = 0$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  cerâmico) assemelha-se à *DOS* do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , excetuando-se alguns pontos mais agudos da amostra de pó. Este fato, provavelmente, reflete uma distribuição de deformação ampla nos grãos do material cerâmico, como resultado do processo de sinterização. Na medida em que os átomos de Si e N são substituídos por átomos de Al e O, para  $n \geq 1$ , as duas bandas vibracionais são alargadas e a *DOS* cresce progressivamente nas regiões de 60-90 e 130-150 meV. Acompanhando o aumento de  $n$ , é observado também um leve aumento da densidade abaixo de 30 meV.
- Para  $n > 4$ , o  $\text{Si}_{6-n}\text{Al}_n\text{O}_n\text{N}_{8-n}$  é constituído por fases cristalinas múltiplas e complexas. Com  $n = 5$ , a fase predominante é a  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , com o  $\beta$ -sialon sendo uma porção menor do material  $\text{SiAl}_5\text{O}_5\text{N}_3$ . Em  $n = 6$ , predomina a fase cúbica  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , o que justifica as diferenças drásticas das *DOS* entre  $n \leq 4$ ,  $n = 5$  ou 6. De fato, a *DOS* para  $n = 6$  assemelha-se à superposição das *DOS* da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlN}$ .

## 2.2.7 Energia Específica de Deformação

### 2.2.7.1 Energia Específica de Deformação Elástica

Nos sólidos em geral, a transmissão de calor ocorre por meio da propagação de ondas resultantes das vibrações atômicas. A aproximação de meio contínuo é, normalmente, válida quando as vibrações atômicas correspondem a comprimentos de onda maiores que  $10^{-6}$  cm, ou seja maiores que os espaçamentos interatômicos que são da ordem de  $10^{-8}$  cm ou para frequências de vibrações menores que  $10^{11}$  ou  $10^{12}$  Hz. Nestes casos, os sólidos cristalinos podem ser supostos um meio contínuo e homogêneo, ao invés de um arranjo periódico de átomos (KITTEL, 1996).

As dimensões dos sólidos são alteradas quando eles são submetidos a cargas externas. Na região de comportamento elástico dos materiais, as dimensões originais são restauradas quando da remoção destas cargas. A deformação macroscópica observada resulta do efeito cumulativo de pequenas deformações nas células unitárias do cristal. No regime elástico, a deformação é proporcional à intensidade da carga aplicada, como estabelecido pela lei de Hooke, e a intensidade da constante de proporcionalidade depende da força de ligação dos átomos no cristal (van VLACK, 1970).

O coeficiente ou módulo de elasticidade correlaciona a tensão uniaxial e a deformação produzida, na direção da carga. A deformação é definida pela variação dimensional provocada em relação à dimensão inicial sem tensões. Quando livre de restrições externas, qualquer carga uniaxial produz também um ajustamento das dimensões em direções perpendiculares à direção da carga. A relação entre uma deformação lateral (redução relativa de espessura  $\Delta d/d$ ) e a deformação na direção da carga (alongamento relativo na direção da carga  $\Delta l/l$ ) é denominada razão de Poisson<sup>27</sup>  $\mu$  (KINGERY et al., 1976, van VLACK, 1970) :

$$\mu = \frac{\varepsilon_{lateral}}{\varepsilon_{axial}} = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (2.2.7.1)$$

---

<sup>27</sup> Siméon-Denis Poisson, matemático francês (Pithiviers 1781 - Sceaux 1840). Sua obra refere-se à análise matemática, ao cálculo das probabilidades, à mecânica celeste, à capilaridade e, sobretudo, à física matemática. O *Traité de mécanique* é de 1811 ([www-groups.dcs.st-and.ac.uk/~hystory/Mathematicians](http://www-groups.dcs.st-and.ac.uk/~hystory/Mathematicians)) acesso dez./2004.

A partir das representações esquemáticas da Figura 2.2.16, as relações da elasticidade, para um meio contínuo homogêneo e isotrópico, são expressas como:

- para a Figura 2.2.16(a):

$$\sigma_{xx} = E \cdot \varepsilon_{xx} = E \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad \text{tensão e deformação uniaxiais} \quad (2.2.7.2)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{zz} = \frac{\Delta c}{c} = -\mu \cdot \varepsilon_{xx} \quad \text{contrações laterais} \quad (2.2.7.3)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young<sup>28</sup>.

- para a Figura 2.2.16(b):

$$\varepsilon_{zx} = \tan(\varphi) \quad \text{deformação de cisalhamento} \quad (2.2.7.4)$$

$$\sigma_{zx} = G \cdot \varepsilon_{zx} \quad \text{tensão de cisalhamento} \quad (2.2.7.5)$$

onde  $G$  é o módulo cisalhamento, também denominado módulo de rigidez (van VLACK, 1970).

As tensões de cisalhamento promovem o deslizamento de um plano de átomos em relação aos planos adjacentes (van VLACK, 1970)

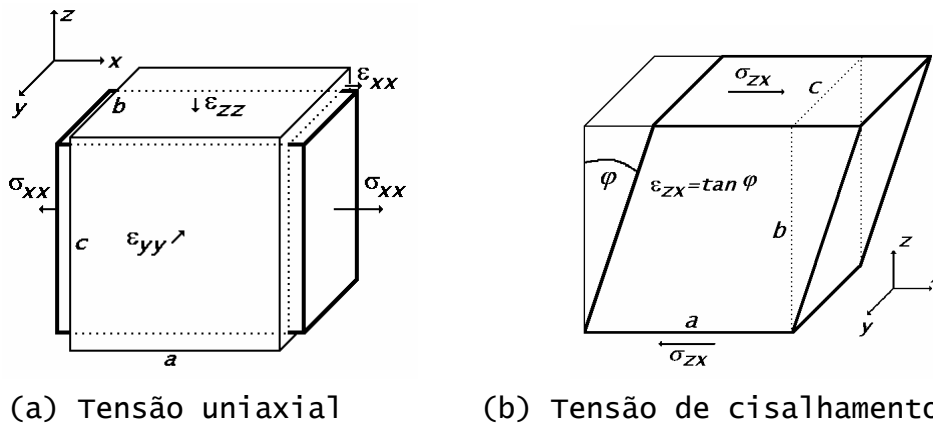


Figura 2.2.16 - Deformação de um meio contínuo isotrópico

Os módulos elásticos estão relacionados por meio de:

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \mu) \quad (2.2.7.6)$$

Em condições hidrostática, a pressão  $P$  é equivalente a uma tensão  $-P$  nas direções principais, produzindo a deformação:

$$\varepsilon = -\frac{P}{E} (1 - 2\mu) \quad (2.2.7.7)$$

<sup>28</sup> Thomas Young, médico, polígrafo e pesquisador inglês (Milverton, Somerset 1773 - Londres 1829). Conhecido pelos trabalhos de física ótica, em especial interferências luminosas. Como fisiologista descobriu a acomodação do cristalino do olho. Poliglota e polígrafo contribuiu em decifrar os hieróglifos egípcios. Professor de física na Royal Institution antecipou, em inúmeros trabalhos, teorias mais tarde desenvolvidas ([www.biographybase.com/biography](http://www.biographybase.com/biography)) Acesso em jan./2006.

A variação relativa de volume é expressa por:  $\Delta V/V = \varepsilon_\gamma = 3 \cdot \varepsilon_\alpha = -3 \cdot P \cdot (1 - 2\mu)/E$ , onde  $\varepsilon_\gamma$  e  $\varepsilon_\alpha$  denotam as deformações volumétrica e linear, respectivamente.

O módulo volumétrico  $B$  é definido como a pressão isotrópica aplicada dividida pela variação relativa de volume produzida:

$$B = -\frac{P}{\Delta V/V} = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (2.2.7.8)$$

O módulo de compressibilidade  $\kappa$  (equação 2.2.1.6), definido como a variação relativa de volume por unidade de pressão isotrópica aplicada<sup>29</sup>, é, portanto, expresso como (KITTEL, 1996)

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{\Delta V/V}{P} = \frac{3(1 - 2\mu)}{E} \quad (2.2.7.9)$$

As relações de tensão-deformação da elasticidade linear, para um meio contínuo e isotrópico, em condições de temperatura constante, são dadas por (JOHNS, 1965):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= [\sigma_{xx} - \mu \cdot (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})]/E & \varepsilon_{xy} &= \sigma_{xy}/G \\ \varepsilon_{yy} &= [\sigma_{yy} - \mu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{zz})]/E & \varepsilon_{yz} &= \sigma_{yz}/G \\ \varepsilon_{zz} &= [\sigma_{zz} - \mu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})]/E & \varepsilon_{zx} &= \sigma_{zx}/G \end{aligned} \quad (2.2.7.10)$$

onde a notação do subscrito é indicada na Figura 2.2.16.

A energia específica de deformação (energia de deformação por unidade de volume) é definida pela expressão:

$$\Delta U = \int \sigma_{ij} \cdot d\varepsilon_{ij} \quad (2.2.7.11)$$

que, para um sistema elástico, i.e.,  $\sigma_{ij} = C \cdot \varepsilon_{ij}$  ou  $d\varepsilon_{ij} = d\sigma_{ij}/C$ , com  $C = E$  para  $i=j$  e  $C = G$  para  $i \neq j$ , resulta em:

$$\Delta U = \frac{1}{2} (\sigma_{xx} \cdot \varepsilon_{xx} + \sigma_{yy} \cdot \varepsilon_{yy} + \sigma_{zz} \cdot \varepsilon_{zz} + \sigma_{xy} \cdot \varepsilon_{xy} + \sigma_{yz} \cdot \varepsilon_{yz} + \sigma_{zx} \cdot \varepsilon_{zx}) \quad (2.2.7.12)$$

Esta energia específica pode ser decomposta nas componentes volumétrica,  $\Delta U_v$ , e de distorção,  $\Delta U_b$ .

A energia específica de deformação volumétrica resulta de um estado de tensão hidrostático que produz as variações do volume sem sua distorção. A tensão e deformação hidrostáticas médias são dadas pela expressões:

<sup>29</sup> A equação 2.2.1.6 define  $\kappa$  em termos de variações infinitesimais, enquanto na equação 2.2.7.9  $\kappa$  é definido em relação a variações finitas  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_T$ , com  $\Delta P = P - 0$ , desde que a condição inicial é livre de tensão. O sinal - indica variações contrárias de  $\Delta P$  e  $\Delta V$ .

$$\bar{\sigma}_V = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3} \quad (2.2.7.13)$$

$$\bar{\varepsilon}_V = \frac{1 - 2\cdot\mu}{E} \bar{\sigma}_V = \frac{\bar{\sigma}_V}{3\cdot B} \quad (2.2.7.14)$$

e a energia específica de deformação volumétrica é então:

$$\Delta U_V = \frac{3}{2} \bar{\sigma}_V \cdot \bar{\varepsilon}_V = \frac{3}{2} \frac{E}{(1 - 2\cdot\mu)} \bar{\varepsilon}_V^2 = \frac{\bar{\sigma}_V^2}{2\cdot B} = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})^2}{18\cdot B} \quad (2.2.7.15)$$

A energia específica de deformação por distorção muda o formato de uma unidade de volume mas seu volume e o volume do sistema em si permanecem constantes. Esta energia é expressa por:

$$\Delta U_D = \Delta U - \Delta U_V = \frac{1}{12\cdot G} \left[ (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 \right] \quad (2.2.7.16)$$

### 2.2.7.2 Energia Específica da Deformação Térmica

A maioria dos sólidos expande quando a sua temperatura é aumentada ou contrai quando a temperatura é reduzida. Em uma ampla faixa de temperaturas, a expansão ou contração é proporcional à variação da temperatura. Nenhuma tensão é provocada pela variação da temperatura quando é admitida a expansão ou contração livres em todas as partes do sistema. No processo é requerido que o corpo sólido permaneça contínuo. Entretanto, quando um sólido homogêneo é submetido ao aumento não uniforme de temperatura, suas partes tendem a se expandir por quantidades diferentes, acompanhando a variação local da temperatura. Esta condição conflita com o requisito de continuidade em todas as partes do sólido. Portanto, as partes exercem, uma sobre as outras, ações restritivas que limitam as expansões térmicas livres e asseguram a continuidade de deslocamentos em cada ponto do sólido. Este sistema de deformações é acompanhado por um sistema de tensões correspondente, chamado de sistema de tensões térmicas (JOHNS, 1965).

Os fundamentos analíticos da teoria da termoeleasticidade foram estabelecidos por Duhamel<sup>30</sup> na década de 1830 e a partir de modificações das equações da elasticidade isotérmica, que Poisson apresentara em 1829. Quase simultaneamente, as equações de tensões

---

<sup>30</sup> Jean Marie Constant Duhamel, matemático e físico francês (Saint Malo 1797 - Paris 1872). Desenvolveu equações diferenciais parciais e aplicou-as na teoria de calor, mecânica racional e acústica. Sua técnica na teoria do calor é matematicamente similar ao trabalho de Fresnel na ótica ([www.history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/Mathematicians](http://www.history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/Mathematicians)). Acesso em janeiro 2005

termoelásticas foram também obtidas por Neumann<sup>31</sup> (JOHNS, 1965), motivo da denominação atual de equações Duhamel-Neumann na termoeleasticidade.

Sendo uniforme em todas as direções de um dado sistema isotrópico, a expansão térmica não gera tensões de cisalhamento, de modo que as equações para as deformações termoelásticas, equivalentes às equações 2.2.7.10, são dadas por (JOHNS, 1965):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= [\sigma_{xx} - \mu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})]/E + \alpha \cdot \Delta T & \varepsilon_{xy} &= \sigma_{xy}/G \\ \varepsilon_{yy} &= [\sigma_{yy} - \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})]/E + \alpha \cdot \Delta T & \varepsilon_{yz} &= \sigma_{yz}/G \\ \varepsilon_{zz} &= [\sigma_{zz} - \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})]/E + \alpha \cdot \Delta T & \varepsilon_{zx} &= \sigma_{zx}/G \end{aligned} \quad (2.2.7.17)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear e  $\Delta T$  denota uma variação de temperatura.

Para um sistema isotrópico, livre de tensões internas e de cargas externas, a expansão térmica para uma dada variação de temperatura permite expressar a deformação dimensional como:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{e} \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad (2.2.7.18)$$

Entretanto, se por ação de forças ou restrições externas o sistema é impedido de qualquer deformação ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0$ ) para o mesmo aumento de temperatura, as tensões hidrostáticas internas, desenvolvidas com o aumento da temperatura, são:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{E}{1 - 2\mu} \alpha \cdot \Delta T \quad (2.2.7.19)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \quad (2.2.7.20)$$

Estas tensões são equivalentes àquelas necessárias para forçar o sistema de volta às dimensões iniciais, a partir de uma expansão térmica livre, como a descrita pelas equações 2.2.7.18. A conversão de deformações livres em tensões equivalentes é chamada de analogia Duhamel (MANSON, 1966) e se aplica também em sistemas submetidos a gradientes de temperatura.

Em termos das tensões equivalentes e deformações térmicas livres, os valores médios, similares às equações 2.2.7.13 e 2.2.7.14, são expressos por:

---

<sup>31</sup> Franz Ernst Neumann, físico alemão (Joachimsthal, Uckermark 1798 – Königsberg 1895). Estudou a refração nas substâncias anisotrópicas e sua dilatação; introduziu, em 1845, a noção de potencial em eletrocinética (Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973).



$$\bar{\sigma}_\gamma = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3} = \frac{E}{1 - 2\mu} \cdot \alpha \cdot \Delta T = 3 \cdot B \cdot \alpha \cdot \Delta T = B \cdot \gamma \cdot \Delta T \quad (2.2.7.21)$$

e

$$\bar{\varepsilon}_\gamma = 3 \cdot \bar{\varepsilon}_\alpha = \left( \frac{1 - 2 \cdot \mu}{E} \right) \cdot \bar{\sigma}_\gamma = \gamma \cdot \Delta T \quad (2.2.7.22)$$

$$d\bar{\varepsilon}_\gamma = \frac{1 - 2 \cdot \mu}{E} \cdot d\bar{\sigma}_\gamma = \gamma \cdot dT \quad (2.2.7.23)$$

onde  $\gamma$  e  $\alpha$ , com  $\gamma = 3\alpha$ , denotam os coeficientes de expansão térmica volumétrica e linear.

Conforme equação 2.2.7.11, a energia específica de deformação térmica, associada com a expansão livre de um sólido, é expressa como:

$$\Delta U_\alpha = \int \bar{\sigma} \cdot d\bar{\varepsilon} = 3 \cdot \bar{B} \cdot \bar{\alpha}^2 \int_0^T T \cdot dT = \frac{3 \cdot \bar{B} \cdot \bar{\alpha}^2 \cdot T^2}{2} = \frac{\bar{B} \cdot \bar{\gamma}^2 \cdot T^2}{2} \quad (2.2.7.24)$$

Esta relação corresponde ao termo  $\Delta U_\alpha$  da equação 2.2.1.14. Deve se ressaltar que na integração da equação 2.2.7.24, as propriedades materiais foram consideradas por seus valores médios, admitidos constantes no intervalo de variação da temperatura.

Neste caso, a componente do calor específico, associada com processo de deformação térmica e com a massa contida em uma unidade de volume específico, é expressa como:

$$c_\alpha = \frac{\partial(\bar{v} \cdot \Delta U_\alpha)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\bar{B} \cdot \bar{\gamma}^2 \cdot \bar{v} \cdot T^2}{2} \right) = \bar{B} \cdot \bar{\gamma}^2 \cdot \bar{v} \cdot T = \frac{\bar{\gamma}^2 \cdot \bar{v} \cdot T}{\bar{\kappa}} \quad (2.2.7.25)$$

conforme último termo da equação 2.2.1.8 e similar ao termo linear  $C_2 \cdot T$  da equação 2.2.0.3.

Finalmente, considerando dois planos adjacentes, com separação  $R_o$ , e perpendiculares ao eixo  $x$  na Figura 2.2.16(a), a força linear de restauração do átomo ao seu ponto de equilíbrio é dada pela equação 2.2.4.7. Um incremento da tensão de tração resultará em um maior afastamento dos átomos e um incremento da tensão interna de restauração dado por (BORN e HUANG, 1968):

$$d\sigma_r = -k \cdot dR_o = - \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)_{r=R_o} \cdot dR_o = -E \cdot \frac{dR_o}{R_o} \quad (2.2.7.26)$$

e, portanto,

$$E = -R_o \cdot \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)_{r=R_o} \quad (2.2.7.27)$$

que permite correlacionar o módulo de elasticidade, a energia potencial do cristal e a distância de separação interatômica.

### 2.2.8 Energia Específica dos Defeitos de Rede e Eletrônicos

Muitas das propriedades importantes de cristais são fortemente dependentes do tipo e da concentração dos defeitos presentes. Para os compostos, cristais constituídos por tipos diferentes de átomos e arranjados de modo ordenado (SWALIN, 1972), as investigações experimentais indicam que são complexos os detalhamentos de comportamentos dos defeitos. Frequentemente, é observado que não somente os defeitos primários são importantes, mas, principalmente, que associações dos vários tipos de defeitos contribuem fortemente para o entendimento de diversas propriedades dos materiais. De acordo com KITTEL (1996) “quando defeitos de rede são gerados termicamente, a energia de formação fornece uma contribuição extra para a capacidade térmica do cristal”.

Na representação dos defeitos neste trabalho é utilizada a notação sumariada pela Tabela 2.5 (SWALIN, 1972).

Tabela 2.5 - Notação de defeitos para o composto AO  
(A cátion, O ânion)

Defeito	Símbolo
Cátion intersticial	$A_i$
Anion intersticial	$O_i$
Lacuna catiônica	$L_A$
Lacuna aniônica	$L_O$
Cátion em posição aniônica	$A_O$
Ânion em posição catiônica	$O_A$
Par de lacunas aniônica-catiônica	$(L_A L_O)$
Elétron na banda de condução	$e^-$
Buraco eletrônico na banda de valência	$e^+$

Fonte: (SWALIN, 1972)

Os tipos básicos de defeitos para um cristal estequiométrico AO são mostrados na Figura 2.2.17 e correspondem a:

- desordem de Frenkel na sub-rede A – igual número de lacunas na sub-rede A,  $L_A$ , e de íons A intersticiais,  $A_i$  – mostrada na Figura 2.2.17(a); ou na sub-rede O – igual número de lacunas na sub-rede O,  $L_O$ , e de íons O intersticiais,  $O_i$ ;
- desordem de Schottky – igual número de lacunas na sub-rede A,  $L_A$ , e na sub-rede O,  $L_O$ , – mostrada na Figura 2.2.17(b);
- desordem intersticial – concentrações iguais de interstícios A e O,  $A_i$  e  $O_i$ , respectivamente – Figura 2.2.17(c); e
- desordem substitucional – íons A ocupando posições O e íons O ocupando posições A,  $A_O$  e  $O_A$  – Figura 2.2.17(d).

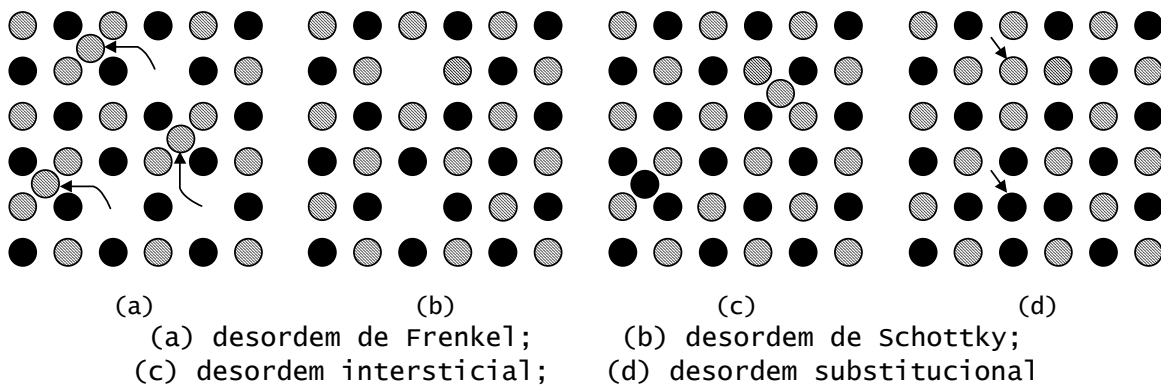


Figura 2.2.17 - Tipos básicos de desordem em um cristal AO

De um ponto de vista geral, os defeitos de cristais reais podem ser classificados em defeitos primários e secundários e, adicionalmente, em defeitos atômicos e eletrônicos, como relacionados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Classificação de defeitos

I Defeitos primários	
Defeitos atômicos	
1	Desordem de Frenkel
2	Desordem de Schottky
3	Desordem substitucional
Defeitos eletrônicos	
1	Excesso de elétrons na banda de condução
2	Buracos eletrônicos na banda de valência
II Defeitos Secundários	
•	Par de lacuna-impureza
•	Par de lacunas catiônica-aniônica
•	Elétron vinculado a defeito, contribuindo para buracos na banda de valência
•	Defeito atuando como doador de elétrons para a banda de condução

Fonte: (SWALIN, 1972)

As desordens, acima apresentadas, não alteram a relação entre as concentrações de átomos  $A$  e de átomos  $O$ . As concentrações de defeitos são interdependentes por meio da lei de ação das massas<sup>32</sup> (SWALIN, 1972).

<sup>32</sup> Para o equilíbrio da reação  $x.A + y.B \leftrightarrow r.C + s.D$ , a lei de ação das massas ou lei de Guldberg-waage (apud RIEDIGER, 1974) estabelece a relação de equilíbrio em função das concentrações molares dos reagentes e produtos como  $K = [C]^r [D]^s / [A]^x [B]^y$ , onde  $K$  é uma constante dependente somente da temperatura.

Em um cristal ideal, além dos átomos ocuparem posições corretas da rede, os elétrons encontram-se na configuração de menor energia. As imperfeições pontuais ocorrem também nos níveis de energia eletrônica. Os elétrons podem ser excitados para níveis de energia maiores, deixando posições vazias, chamadas de buracos eletrônicos, nos níveis de energia normalmente preenchidos. Se o elétron excitado mantém uma associação próxima com o buraco eletrônico, o par elétron-buraco é chamado de *excíton*, o que corresponde a um estado excitado do átomo ou íon (KINGERY et al., 1976). Em materiais fortemente iônicos, normalmente, as localizações dos elétrons e dos buracos eletrônicos podem ser descritas em termos da valência iônica. Entretanto, este nem sempre é o caso e uma pequena fração dos elétrons torna-se livre e não fica associada com posições atômicas específicas. Uma fração igual de buracos eletrônicos (vinculada com a fração de elétrons livres) fica também sem associação com posições atômicas específicas.

A concentração dos defeitos eletrônicos pode ser calculada de modo similar à concentração de defeitos de atômicos. Entretanto, a aleatoriedade térmica do processo está relacionada com a probabilidade de um elétron da banda de valência preenchida adquirir energia suficiente para alcançar a banda de condução. No cálculo da distribuição é, então, utilizado o tratamento estatístico de Fermi-Dirac (KINGERY et al., 1976).

Nos cristais reais estes tipos de desordem podem coexistir. A ocorrência de um tipo não exclui a existência de outro tipo. As energias envolvidas na formação da desordem é o fator decisivo para a determinação dos tipos predominantes.

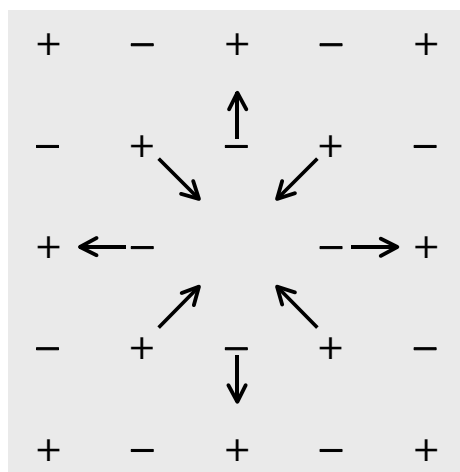
Em cristais estequiométricos  $A_nO_m$ ,  $n$  e  $m$  podem ter uma faixa de variação (desvios da estequiometria) sem que composto perca sua estabilidade. Neste caso, as lacunas podem ocorrer em uma das sub-redes ou os intersticiais de um dos elementos são introduzidos na rede cristalina, sem a necessidade de formação dos pares de defeitos descritos anteriormente. O critério importante a ser observado a todo momento é a neutralidade no total das cargas elétricas. O cristal deve permanecer eletricamente neutro, tal que a formação de um defeito com carga seja contrabalançado por outro defeito com carga de sinal oposto (SWALIN, 1972).

### 2.2.8.1 Lacunas Atômicas

A formação de  $n$  lacunas em um cristal, inicialmente perfeito, resulta na seguinte variação de sua energia de Gibbs:

$$\Delta G = G - G_0 = n.H_L - n.T.S_V - k_B.T.\left(N.\ln\frac{N}{(N+n)} + n.\ln\frac{n}{(N+n)}\right)$$

onde  $G_0$  é a energia inicial do cristal sem defeitos,  $H_L$  é a entalpia de formação da lacuna,  $S_V$  representa a entropia vibracional resultante da perturbação (relaxação) dos vizinhos mais próximos, conforme representada na Figura 2.2.20, e o último termo representa a variação da entropia configuracional, que é resultante dos diferentes modos possíveis de arranjo dos defeitos.



Fonte: (SWALIN, 1972)

Figura 2.2.18 - Relaxação dos átomos no entorno da lacuna em um cristal iônico

O efeito de relaxação no entorno da lacuna, ilustrado acima, mostra que a remoção do cátion produz nos átomos vizinhos o mesmo efeito que o produzido por uma carga negativa, i.e., atração dos cátions e repulsão dos ânions. A relaxação resulta na polarização dos íons na vizinhança da lacuna, uma vez que o campo elétrico no entorno dela torna-se assimétrico. A energia armazenada é afetada pelo efeito da lacuna e o campo elétrico na vibração dos átomos.

Os termos da equação anterior estão mostrados na Figura 2.2.19 em função de  $n$ . A contribuição da entropia  $T.S_C$  é sempre negativa e, de fato, tem uma inclinação que varia exponencialmente de  $-\infty$  a  $0$ . O termo  $n(H_L - T.S_V)$  cresce linearmente com o número de lacunas  $n$ . Portanto, a introdução de lacunas reduz a energia do cristal até que, para uma dada temperatura  $T$ , uma concentração de equilíbrio seja alcançada. Esta concentração de equilíbrio corresponde a:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = H_L - T.S_V + k_B.T.\ln\left(\frac{n}{N+n}\right) = 0 \quad (2.2.8.1)$$

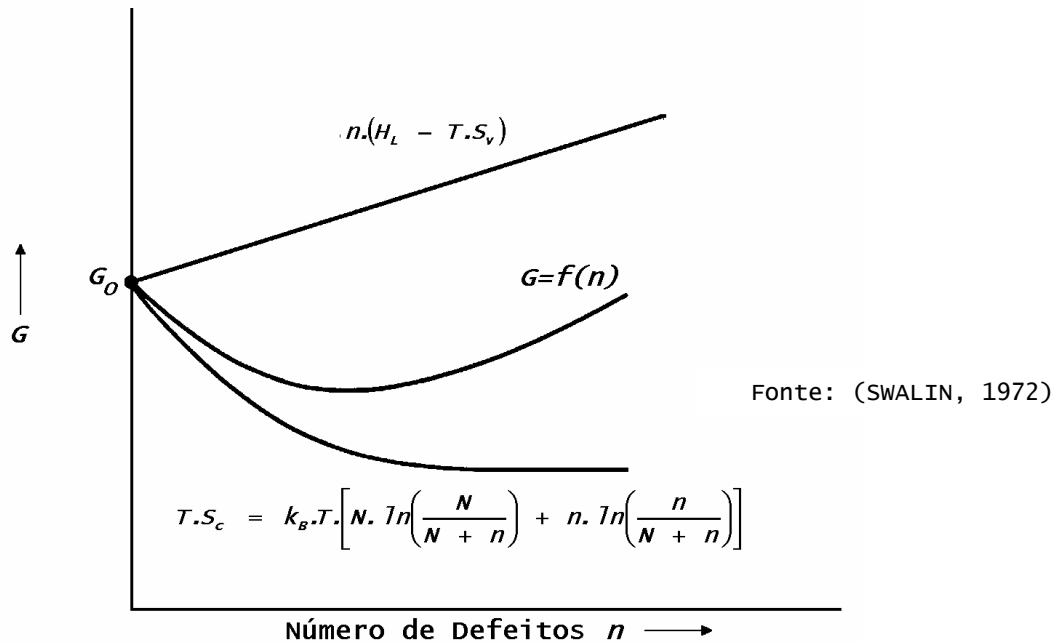


Figura 2.2.19 - Energia do cristal e a concentração de defeitos

O rearranjo da equação permite obter a fração do total de posições de lacunas,  $X_L$ :

$$X_L = \frac{n}{N+n} = e^{S_V/k_B} \cdot e^{-H_L/k_B.T} = e^{-G_L/k_B.T} \quad (2.2.8.2)$$

onde  $G_L = H_L - T.S_V$ .

Esta equação mostra que as lacunas são estáveis no cristal para qualquer temperatura acima do zero absoluto e que sua fração molar varia exponencialmente com a temperatura. A frequência vibracional dos átomos vizinhos é reduzida pela presença da lacuna, o que corresponde a uma variação positiva da entropia vibracional  $S_V$ . Fisicamente, o termo de entalpia  $H_L$  refere-se à remoção de um átomo do interior do cristal e sua deposição em uma posição de rede na superfície. Os cálculos similares para outros defeitos pontuais mostram que eles serão termodinamicamente estáveis, para pequenos valores de  $n$ , se a entropia do cristal com defeito predominar sobre  $H_L$  e  $S_V$  (SWALIN, 1972). A equação mostra ainda que as contribuições das lacunas e dos defeitos, em geral, para a energia interna ou calor específico, têm a forma exponencial.

### 2.2.8.2 Defeitos de Frenkel e de Schottky

O defeito de Frenkel é formado quando um átomo é transferido de uma posição da rede para uma posição intersticial, normalmente, não ocupada por um átomo. Na medida em que este tipo de desordem aumenta na estrutura cristalina, crescem também a energia estrutural e a entropia (aleatoriedade da estrutura). Em temperaturas maiores, a estabilidade termodinâmica, correspondendo a um mínimo da energia, é obtida por maior entropia ou desordem do sistema, como ilustrado anteriormente pela Figura 2.2.19.

A remoção de  $n$  átomos do interior do cristal, para posições intersticiais da rede, permite a formação de  $n$  lacunas na rede cristalina. Cada par interstício-lacuna tem associado uma entalpia de formação,  $H_F$ , uma entropia,  $S_F$ , resultante da deformação da rede e de variação da frequência vibracional, ambas introduzidas pelo defeito de Frenkel nos átomos vizinhos mais próximos, e a entropia configuracional,  $S_C$ , que resulta dos diferentes modos possíveis de arranjo dos defeitos, ou seja (KINGERY et al. 1976):

$$G = G_0 + n.H_F - T.(S_C + n.S_F)$$

Se existem  $N$  posições normais de rede e um número igual de posições intersticiais, os  $n_i$  átomos intersticiais podem ser arranjados de  $N!/[(N - n_i)! .n_i!]$  modos. De forma similar,  $n_L$  posições de lacunas podem ser arranjadas de  $N!/[(N - n_L)! .n_L!]$  modos. A entropia de configuração no arranjo aleatório destes defeitos é:

$$S_C = k_B \cdot \ln \left( \left( \frac{N!}{(N - n_i)! n_i!} \right) \left( \frac{N!}{(N - n_L)! n_L!} \right) \right)$$

Utilizando a aproximação de Stirling<sup>33</sup> e desde que  $n_i = n_L = n$ , a entropia é expressa como:

$$S_C = 2.k_B.[N.\ln(N) - (N - n).\ln(N - n) - n.\ln(n)]$$

e a energia total é dada por:

$$G = G_0 + n.H_F - 2.k_B.T \cdot \left( N.\ln\left(\frac{N}{N - n}\right) - n.\ln\left(\frac{N - n}{N}\right) \right) - n.T.S_F$$

No equilíbrio a energia é mínima em relação ao número de defeitos, i.e.  $\partial G/\partial n = 0$ , que, aplicada à equação anterior e sendo  $N - n \approx N$ , resulta em  $H_F - T.S_F = 2.k_B.T.\ln(N/n)$ , ou

$$\frac{n}{N} = e^{S_F/2.k_B} \cdot e^{-H_F/2.k_B.T} = d_0 \cdot e^{-H_F/2.k_B.T} \quad (2.2.8.3)$$

<sup>33</sup> Para  $N$  grande é válida a relação  $\ln(N!) = N.\ln(N) - N$ .

Em geral, as observações experimentais fornecem os valores de  $d_o = e^{S_F/2 \cdot k_B}$  na faixa de 10 a 100, mas valores pequenos, como  $10^{-4}$ , ou grandes, como  $10^{+4}$ , são registrados na literatura (KINGERY et al. 1976). Ou seja, é grande a incerteza relacionada com as estimativas dos valores absolutos das concentrações de defeitos. Entretanto, é menos incerta a determinação experimental da variação relativa da concentração de defeitos com a temperatura (valor da entalpia  $H_F$ ).

Outro tipo especial de defeito de rede em cristais iônicos é a presença de lacunas catiônicas e aniônicas em equilíbrio térmico – defeito de Schottky. Da mesma forma que os defeitos de Frenkel, energia é requerida na formação destas lacunas. Na medida em que a temperatura é aumentada, cresce também a entropia do sistema, que resulta na concentração finita de lacunas requerida para o mínimo da energia do sistema. Em um processo dedutivo similar ao da equação 2.2.8.3 a concentração de defeitos de Schottky é expressa por (KINGERY et al. 1976):

$$\frac{n}{N} = e^{S_S/2 \cdot k_B} \cdot e^{-H_S/2 \cdot k_B \cdot T} = d_o \cdot e^{-H_S/2 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.2.8.4)$$

onde  $H_S$  é a energia requerida na formação de um par de lacunas, com a transposição de dois íons para a superfície do cristal. Na Tabela 2.7 são mostradas as energias de formação de defeitos de Frenkel e de Schottky para o  $UO_2$ .

Tabela 2.7 - Energias de formação de defeitos no  $UO_2$

Defeito	Reação	Energia $H$ (eV)
Frenkel	$O_o \Leftrightarrow L_o^{2+} + O_i^{2-}$	3,0
	$U_U \Leftrightarrow L_U^{4-} + U_i^{4+}$	~ 9,5
Schottky	$nu1o \Leftrightarrow L_U^{4-} + 2 \cdot L_o^{2+}$	~ 6,4

Fonte: (KINGERY et al., 1976)

Uma distinção importante entre os defeitos de Schottky e de Frenkel é que o primeiro requer uma perturbação da rede, tal como o contorno de grão ou a superfície livre, onde os átomos removidos do interior são reinseridos nas respectivas posições da rede.

Na análise de RONCHI e HYLAND (1994), para a capacidade térmica do  $UO_2$ , foram obtidos que: (a) entre a temperatura ambiente e 1000 K, o aumento da capacidade térmica do  $UO_2$  é governado pelas vibrações harmônicas da rede, que pôde ser descrita pelo modelo de



Debye; (b) entre 1000 e 1500 K, o aumento da capacidade térmica origina-se das vibrações inarmônicas da rede, como evidenciado por resultados de expansão térmica; (c) o aumento desta capacidade de 1500 a 2660 K resulta da formação de defeitos eletrônicos e de rede, com a contribuição principal dos defeitos de Frenkel e (d) acima de 2670 K, os defeitos de Frenkel alcançam a saturação e os defeitos de Schottky tornam-se predominantes.

No modelo da equação 2.2.0.1 do MATPRO é admitida somente a contribuição dos defeitos de Frenkel, com uma entalpia de formação de  $1,577 \times 10^5$  J/mol, equivalente à energia de 1,63 eV por defeito.

### 2.2.8.3 Excitação Eletrônica

A excitação eletrônica é uma componente adicional para o aumento da capacidade térmica dos materiais. Quando as distribuições de carga se sobrepõem, os elétrons de um átomo podem estar em uma situação correspondente a estados já ocupados do outro átomo. As distribuições eletrônicas de átomos com configurações fechadas<sup>34</sup>, como do  $Al^{3+}$  e  $O^{2-}$ , podem se sobrepor somente se acompanhada pela promoção de elétrons para níveis de energia maiores que não estejam ocupados nos átomos. Adicionalmente e na medida em que os íons são aproximados, as distorções das funções de onda dos íons resultam no aumento dos seus estados quânticos (excitação).

A relação de equilíbrio para elétrons e buracos,  $N_{e^-} \cdot N_{e^+}$ , é dada por, conforme Anexo III:

$$N_{e^-} \cdot N_{e^+} = 4 \cdot \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^3 \cdot (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/2} \cdot e^{-E_g / k_B \cdot T} \quad (2.2.8.5)$$

e, conforme KINGERY (1976):

$$N_{e^-} \cdot N_{e^+} \approx 10^{38} \cdot \exp(-E_g / k_B \cdot T) \text{ cm}^{-6} \text{ a } T = 300 \text{ K}$$

onde  $E_g = E_c - E_v$  é a energia envolvida na excitação dos elétrons,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas<sup>35</sup> dos elétrons livres e dos buracos eletrônicos na rede cristalina.

<sup>34</sup> Nos cristais iônicos simples, as configurações eletrônicas correspondem a camadas fechadas, como dos átomos gasosos inertes (KITTEL, 1996). No  $Al_2O_3$ , as configurações dos átomos neutros são  $Al: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$  e  $O: 1s^2 2s^2 2p^4$ . Os íons têm as configurações de  $Al^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6$ , similar a do gás nobre  $Ne^{10}$ .

<sup>35</sup> Em óxidos  $m^*$  é da ordem de 2 a 10 vezes maior que a massa do elétron livre, como resultado da atração exercida pelos íons (KINGERY et al, 1976)

Em um cristal puro a concentração de elétrons se iguala à concentração de buracos eletrônicos. Quando os solutos ou a não estequiometria afetam os níveis de energia eletrônica, esta proporção é desbalanceada mas o produto das concentrações permanece inalterado, tal como é o caso para o equilíbrio entre os componentes dos defeitos de Schottky e de Frenkel.

A magnitude da energia  $E_g$  cobre variações a partir de valores pequenos, como 0,35 eV para o PbS, a valores maiores, como de 8 eV observado em óxidos estáveis similares ao MgO. Na Tabela 2.8 é fornecida a energia  $E_g$  e as concentrações de elétrons livres aproximadas para a alumina.

Tabela 2.8 - Energia  $E_g$  e concentrações de elétrons livres e buracos eletrônicos no  $Al_2O_3$

$E_g$ (eV)	$n = 10^{19} \cdot e^{-E_g / 2 \cdot k_B \cdot T}$ elétrons/cm <sup>3</sup>		
	Temperatura Ambiente	1000 K	Ponto de Fusão 2302 K
7,4	$10^{-44}$	2,0	$10^{11}$

Fonte: (KINGERY et al., 1976)

#### 2.2.8.4 Energia Específica dos Defeitos

As equações 2.2.8.2 para a lacunas, 2.2.8.3 para os defeitos de Frenkel, 2.2.8.4 para os defeitos de Schottky, 2.2.8.5 para a excitação eletrônica, e outras para as mais diversas formas de desordem no cristal apontam para a natureza exponencial da concentração destes defeitos na forma de:

$$\frac{n_i}{N_A} = d_o \cdot e^{-H_i/k_B \cdot T} \quad (2.2.8.6)$$

com  $i$  representando os defeitos das mais diversas naturezas,  $N_A$  sendo o número de Avogadro e na condição  $n_i \ll N_A$

A energia específica dos defeitos de rede e eletrônicos de um cristal é então expressa como:

$$\Delta U_d = \sum_i n_i \cdot H_i = \sum_i N_A \cdot H_i \cdot d_o \cdot e^{-H_i/k_B \cdot T} \quad (2.2.8.7)$$

com os tipos predominantes sendo determinados pelas energias de formação de cada defeito.

Em termos da temperatura característica para um tipo de defeito,  $T_i = H_i/k_B$ , esta equação é rescrita como:

$$\Delta U_d = \sum_i n_i \cdot k_B \cdot T_i = \sum_i N_A \cdot k_B \cdot T_i \cdot d_o \cdot e^{-T_i/T} \quad (2.2.8.8)$$

e a componente do calor específico, resultante dos defeitos de rede e eletrônicos, é dada por:

$$c_d = \frac{\partial \Delta U_d}{\partial T} = \frac{\partial \sum_i N_A \cdot k_B \cdot T_i \cdot d_o \cdot e^{-T_i/T}}{\partial T} = \sum_i c_{d_i} \quad (2.2.8.9)$$

onde

$$c_{d_i} = \frac{\partial \Delta U_{d_i}}{\partial T} = N_A \cdot k_B \cdot T_i \cdot d_o \cdot \frac{\partial e^{-T_i/T}}{\partial T} = N_A \cdot k_B \cdot T_i \cdot d_o \cdot \frac{e^{-T_i/T}}{T^2} \quad (2.2.8.10)$$

ou

$$c_{d_i} = R \cdot T_i \cdot d_o \cdot \frac{e^{-T_i/T}}{T^2} \quad (2.2.8.11)$$

onde  $N_A \cdot k_B = R$  (constante universal do gases).

### 2.2.8.5 Ordem e Desordem Magnética

Além do diamagnetismo, que é uma repulsão fraca dos materiais em um campo magnético e que está presente em todas as substâncias, as demais propriedades magnéticas dos materiais originam-se de interações de elétrons não emparelhados. Estas propriedades são encontradas tradicionalmente em metais de transição, lantanídeos e seus compostos em virtude de elétrons *d* e *f* não emparelhados no átomo metálico. Como ilustrado na Figura 2.2.20, existem três tipos gerais de comportamentos magnéticos espontâneos (sem indução externa) (SIGMA ALDRICH, 2005, WEISSTEIN, 2005): paramagnetismo, onde elétrons não emparelhados estão arranjados aleatoriamente; ferromagnetismo, onde os elétrons não emparelhados encontram todos alinhados no mesmo sentido, e, antiferromagnetismo, onde os elétrons não emparelhados alinham em sentidos opostos.

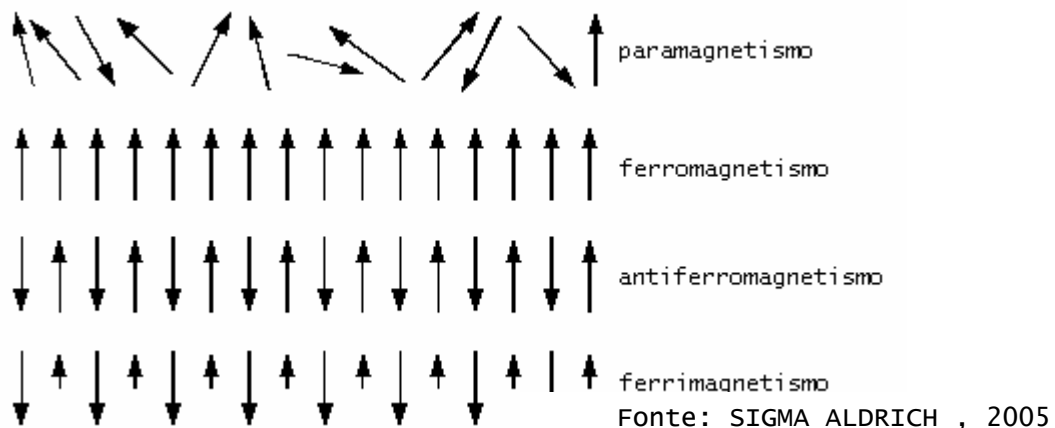


Figura 2.2.20 - Tipos de magnetismo

Os materiais ferromagnéticos têm momento magnético total não nulo, enquanto os materiais antiferromagnético possuem momento magnético nulo. Um composto é ferrimagnético quando os spins eletrônicos estão orientados em sentidos opostos, mas em quantidades desiguais de spins em cada orientação, de tal forma que existe um momento magnético não nulo.

O ordenamento magnético espontâneo está presente em alguns materiais abaixo de uma dada temperatura crítica. A temperatura onde um material ferrimagnético ou antiferromagnético torna-se paramagnético é conhecida como temperatura de Néel (Louis Néel<sup>36</sup>). De forma análoga, um material ferromagnético perde seu magnetismo permanente acima da temperatura de Curie (Pierre Curie<sup>37</sup>).

A transição ordem-desordem magnética envolve a variação da energia interna do cristal e, portanto, uma variação de seu calor específico. O modelo de Ising<sup>38</sup> é utilizado na obtenção de expressões semi-empíricas que descrevam a variação do calor específico no entorno da temperatura de Néel ou de Curie. Este modelo representa um sistema com  $N$  variáveis (variáveis Ising), que assumem somente dois valores  $+1$  ou  $-1$ , e onde as interações envolvidas são, exclusivamente, de vizinhos mais próximos. Originalmente, o modelo foi elaborado para a descrição de materiais ferromagnéticos onde o spin dos átomos é a variável Ising. Atualmente, as aplicações do modelo estão ampliadas, como na modelagem de reservatórios de petróleo (FELDMAN, 2005).

O efeito da transição ordem-desordem magnética, gerando a variação do calor específico, é ilustrado na Figura 2.2.21, com dados do  $UO_2$  (HUNTZICKER e citações, 1971). Nesta Figura é evidenciado o pico no calor específico, que corresponde à transição abrupta e, normalmente, assimétrica, entre o estado

---

<sup>36</sup> Louis Eugène Félix Néel, físico francês (Lyon 1904 - 2000), prêmio nobel de física de 1970 pelas descobertas e trabalhos nos conceitos de antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (<http://nobelprize.org/physics/laureates/1970/>)

<sup>37</sup> Pierre Curie, físico francês (Paris 1859 - id 1906), inventou a balança de quartzo, realizou descobertas na relação entre magnetismo e temperatura e, juntamente com seu irmão Jacques, descobriu o fenômeno da piezoeleticidade. Ele e a esposa Marie Curie desenvolveram estudos diversos da radioatividade (<http://www.bookrags.com/biography>)

<sup>38</sup> Ernst Ising, físico alemão (Colônia 1900 - Peoria, Illinois 1998) obteve o grau de Ph.D em 1924 pela Universidade de Hamburgo e desenvolveu o modelo para o ferromagnetismo (<http://phatnav.com/wiki>)

antiferromagnético (na faixa de  $0 \leq T \leq 30$  K) para o estado paramagnético ( $30 \text{ K} < T$ ).

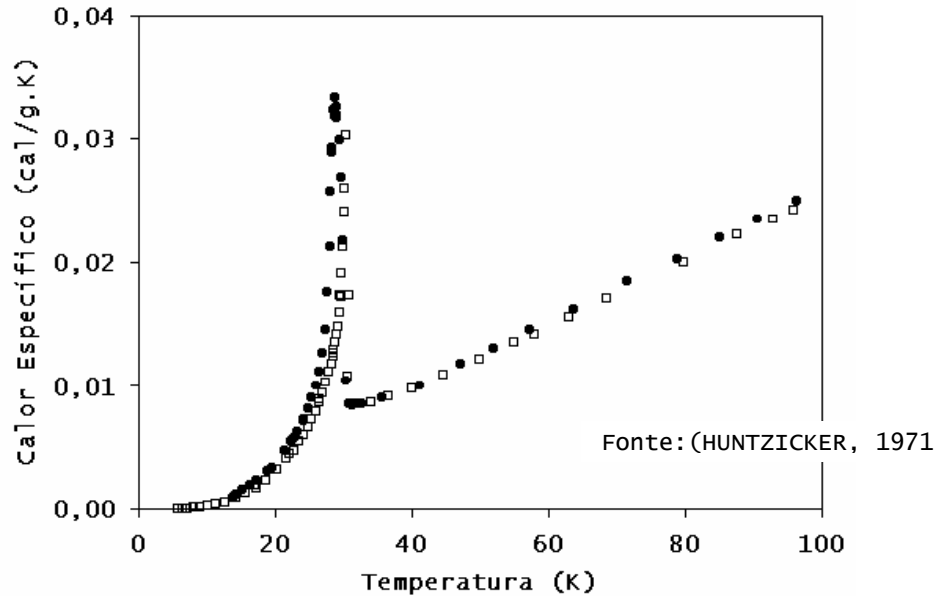


Figura 2.2.21 - Calor específico do  $\text{UO}_2$  na transição magnética

De acordo com diversos autores, as expressões que representam a transição magnética têm as formas:

- Conforme SOOK KWUN e JONG-GUL YOON (1985), o incremento na variação do calor específico,  $\Delta c_m$ , por efeito da ordem-desordem magnética, tem a forma de potência simples

$$\Delta c_m = \left( \frac{A^\pm}{n^\pm} \right) \cdot t^{-n^\pm} + B^\pm \quad (2.2.8.12)$$

onde  $t = \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|$  é o valor absoluto da temperatura reduzida em relação à temperatura de Néel,  $T_N$ , e, para fins de representação da assimetria,  $A^+, n^+$  e  $B^+$  são constantes ajustadas aos dados da faixa  $T > T_N$  e  $A^-, n^-$  e  $B^-$  são constantes para a faixa  $T < T_N$ .

- De acordo com WANG et al. (1994), MARINELLI et al. (1995 e 1996), na região da temperatura de Néel, o calor específico é representado por uma potência em  $T$  justaposta a uma variação de fundo linear:

$$c_p = B + E \cdot (T - T_N) + \frac{A^\pm}{|T - T_N|^n} \cdot \left( 1 + D^\pm \cdot |T - T_N|^{0,5} \right) \quad (2.2.8.13)$$

onde  $A^\pm$ ,  $B$ ,  $D^\pm$ ,  $E$  e  $n$  são constantes ajustadas aos dados experimentais e somente  $A$  e  $D$  tem valores diferenciados acima e abaixo da transição.

Teoricamente e por meio do modelo de Ising são esperados os seguintes valores  $n^+ \approx 0,11$ ,  $n^- \approx 0$ ,  $A^+/A^- \approx 0,51$  e  $D^+/D^- \approx 1$  (BELANGER et al., 2000, GUTTMANN, 1994).

- Na aproximação de Bragg-Williams, conforme WARSCHKOW (2002), a dependência do calor específico com a temperatura para um material ferromagnético é dada por (FELDMAN, 2005):

$$\begin{aligned} c_V &= 0 & \text{para } T > T_C \\ c_V &= \frac{3 \cdot N \cdot k_B}{2} & \text{para } T = T_C \\ c_V &= -\frac{N \cdot \eta \cdot \beta}{2} \cdot \frac{dL_o^2}{dT} & \text{para } T < T_C \end{aligned} \quad (2.2.8.14)$$

com

$$\begin{aligned} L_o &= 1 - 2 \cdot e^{-2 \cdot T_C/T} & \text{para } T \ll T_C \\ L_o &= 3 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{para } 0 < 1 - \frac{T}{T_C} \ll 1 \end{aligned}$$

onde  $T_C$  é a temperatura de Curie,  $N$  é o número de elementos com spin +1 ou -1,  $\eta$  é número de vizinhos mais próximos e  $\beta$  é um termo de proporcionalidade para interações de curto alcance.

Na região da susceptibilidade magnética, a expansão térmica do material acompanha a variação do calor específico como demonstrado por OKRAKU e CORREA, (2004), para o CeRhIn<sub>5</sub>.

## 2.3 Fundamentos das Propriedades Materiais

As principais propriedades materiais associadas com a resolução da equação de calor estão correlacionadas por meio da expressão teórica  $k = \delta \cdot \rho \cdot c_p$ , onde  $k$  representa a condutividade térmica,  $\delta$  é a difusividade térmica,  $\rho$  representa a massa específica e,  $c_p$  é o calor específico à pressão constante.

O desenvolvimento das formas funcionais destas propriedades tem por base os princípios fundamentais relacionados com a energia potencial da ligação cristalina, a energia cinética de vibração dos átomos, a energia de deformação elástica e térmica dos materiais, a energia de formação dos defeitos de rede cristalina e eletrônicos, ou seja, a energia interna do sólido cristalino.

### 2.3.1 Massa Específica

Os óxidos, tipo alumina alfa -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e urânio -  $\text{UO}_2$ , têm a composição da forma  $A_nO_m$ , onde  $A$  e  $O$  são representações do metal e do oxigênio, e  $n$  e  $m$  expressam, respectivamente, a proporção de átomos de cada elemento na composição do material. Uma série de propriedades térmicas de materiais cerâmicos, tais como a condutividade térmica, é expressa em relação a uma massa específica de referência (WEISMAN, 1977 FINK, 2000). No processo de fabricação do combustível nuclear  $\text{UO}_2$  é desenvolvida uma porosidade que atende a uma especificação de projeto (ASSMANN, 1978, DÖRR et al., 1981, PINHEIRO et al., 1988). Esta especificação determina a massa específica e ainda as distribuições de tamanho de grão e de porosidade, ou seja, tamanhos médios de grãos e de poros, respectivos desvios padrões, percentuais de poros acima de tamanho limite e de suas distribuições inter e intragranular. Além da composição do material e sua estrutura cristalina, a massa específica depende também da expansão térmica que, por sua vez, estabelece a necessidade de uma temperatura referencial para a determinação de uma massa específica de referência.

A maioria das estruturas simples de óxidos metálicos pode ser montada com base no empacotamento quase fechado de íons de oxigênio, com os interstícios disponíveis preenchidos, parcial ou totalmente, com cátions (KINGERY et al. 1976).

Como parâmetro referencial, a massa específica teórica pressupõe o arranjo ordenado de um número inteiro  $z$  de bases (ou unidades)  $A_nO_m$  na célula unitária, ou seja,  $z \cdot n$  átomos  $A$  e  $z \cdot m$  átomos  $O$  em posições determinadas da célula unitária do cristal.

Correspondendo ao material  $A_nO_m$  isento de imperfeições estruturais, a massa específica teórica,  $\rho_{DT}$ , também chamada de densidade teórica (DT), é dada pela seguinte expressão (van VLACK, 1970, PINHEIRO et al., 1988):

$$\rho_{DT} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V_{ref}} \quad (2.3.1.1)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $Z$  é a quantidade de bases  $A_nO_m$  na célula unitária,  $M$  é a massa molecular da base  $A_nO_m$  e  $V_{ref}$  é volume da célula unitária a uma temperatura de referência,  $T_{ref}$ . Usualmente, a temperatura de referência é tomada como 0 °C ou como a ambiente.

A massa molecular da base  $A_nO_m$  é obtida por meio da expressão:

$$M_{A_nO_m} = n \cdot M_A + m \cdot M_O \quad (2.3.1.2)$$

onde  $M_A$  e  $M_O$  são as massas atômicas dos elementos  $A$  e  $O$ , respectivamente.

No caso do combustível nuclear  $UO_2$ , dois outros parâmetros devem ser ainda considerados: as variações das frações isotópicas, que são alteradas pelo processo de enriquecimento isotópico, e o desvio da estequiometria.

O urânio  $U^{235}$ , presente na natureza com abundância de 0,72%, é o elemento isotópico de interesse para a geração de energia a partir da fissão nuclear. O processo de enriquecimento isotópico visa a aumentar a concentração deste elemento em relação ao total de átomos de urânio, o que é um requisito de projeto em diversos tipos de reatores nucleares (LAMARSH, 2001). Este processo produz a alteração da distribuição de frações molares dos isótopos naturais do urânio  $y_{U^j}$  e, por conseguinte, a avaliação da massa atômica do metal  $U$  é dada por:

$$M_U = \sum y_{U^j} \cdot M_{U^j} = y_{U^{234}} \cdot M_{U^{234}} + y_{U^{235}} \cdot M_{U^{235}} + \dots + y_{U^{238}} \cdot M_{U^{238}}$$

Em termos práticos e para valores baixos ou médios do enriquecimento isotópico de  $U^{235}$  em relação ao total de  $U$ ,  $\varepsilon$ , a massa atômica do urânio pode ser estimada por meio da expressão:

$$M_U = \varepsilon \cdot M_{U^{235}} + (1 - \varepsilon) \cdot M_{U^{238}} \quad (2.3.1.3)$$



Sendo  $x$  o desvio em relação à razão estequiométrica  $O/U = 2$ , ou seja, a medida do excesso (+) ou da carência (-) de átomos de oxigênio em relação aos átomos de urânio, a massa molecular passa a ser expressa por:

$$M_{UO_{2\pm x}} = M_U + (2 \pm x)M_O \quad (2.3.1.4)$$

O  $UO_{2-x}$  representa uma solução sólida substitucional ao acaso de lacunas na rede cristalina do oxigênio. Por outro lado, o  $UO_{2+x}$  significa a presença de átomos de oxigênio em posições intersticiais da rede cristalina. Para efeito de cálculo da massa específica teórica, ambos os casos representam o arranjo de  $2 \cdot z$  átomos de oxigênio na célula unitária e cada átomo com massa atômica  $\left(1 \pm \frac{x}{2}\right)M_O$ , onde o sinal + é usado para o material hiperestequiométrico e o - para o material hipoestequiométrico.

Em soluções sólidas de compostos fortemente iônicos, o desvio da estequiometria resulta no aparecimento de defeitos estruturais carregados para a manutenção do balanço de carga eletrônica. Os efeitos dimensionais, que as imperfeições estruturais da rede cristalina promovem na massa específica teórica do material, são determinados, de forma experimental, por meio do seu efeito no parâmetro de rede e, por conseguinte, no volume da célula unitária.

A porosidade  $p$ , formada pela aglomeração de lacunas na rede cristalina, é uma fase quase sempre presente em cerâmicos, que sejam produzidos a partir da compactação de pós, seguida de tratamento térmico, como a sinterização. A porosidade pode ser caracterizada quanto à fração volumétrica (%V) e quanto à distribuição de tamanho e/ou forma dos poros presentes. Muitas propriedades térmicas de materiais cerâmicos são fortemente dependentes da forma e distribuição dos poros (KINGERY et al., 1976). Na queima do combustível  $UO_2$  em reatores do tipo PWR (processo de fissão nuclear), cerca de 30 átomos de isótopos estáveis ou de meia-vida longa de Xe e Kr são produzidos a cada 100 fissões (DIAS, 1982). Em função da temperatura e do tempo, esses elementos gasosos ficam solubilizados na matriz ou migram, por difusão, na forma de átomos ou de bolhas de gases de fissão, para as porosidades, contornos de grãos e superfícies livres do combustível nuclear. O acesso às superfícies livres resulta no aumento da pressão interna da vareta combustível, que, entre outros, constitui um parâmetro associado com limites de projeto

para os elementos combustíveis de centrais nucleares (PINHEIRO et al., 1988). Assim, tornam-se importantes as distribuições dos poros inter e intragranulares. Da mesma forma, a fração de poros conectados com o exterior (fração de porosidade aberta) representa o aumento da superfície livre do combustível nuclear.

A medida de volume dos materiais cerâmicos utiliza o método por imersão (MPI) em fluido padrão de alta permeabilidade ou sob pressurização. Este método permite a determinação da porosidade total e seu fracionamento em aberta ou fechada. As demais características, como a forma e a distribuição de tamanhos dos poros são obtidas por meio da análise microestrutural ceramográfica (DÖRR et al., 1978). Em função das diversas possibilidades de medidas pelo MPI, os volumes de um corpo de prova cerâmico são expressos por (van VLACK, 1970, KINGERY et al. 1976):

$$V_{total} = V_{aparente} = (\text{volume geométrico} + \text{poros abertos e fechados}) \quad (2.3.1.5)$$

$$V_{sólido\ aparente} = V_{aparente} - V_{poros\ abertos} \quad (2.3.1.6)$$

$$V_{real} = V_{aparente} - V_{total\ dos\ poros} \quad (2.3.1.7)$$

e as respectivas massas específicas por:

$$\rho_{geométrica} = \rho_g = \text{massa} / V_{aparente} \quad (2.3.1.8)$$

$$\rho_{sólido\ aparente} = \rho_{sa} = \text{massa} / V_{sólido\ aparente} \quad (2.3.1.9)$$

$$\rho_{real} = \text{massa} / V_{real} \quad (2.3.1.10)$$

Uma vez que a composição e a massa do material sejam conhecidas, o volume real é estimado pela expressão 2.3.1.10:  $V_{real} = \text{massa} / \rho_{DT}$ .

A porosidade total  $p$ , expressa como uma fração do volume aparente, é dada pela relação (KINGERY et al. 1976):

$$p = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{DT}} \quad (2.3.1.11)$$

Esta equação aplicada à equação 2.3.1.1 permite expressar o efeito da porosidade na estimativa da massa específica:

$$\rho_g = \rho_{(1-p)} = (1 - p) \cdot \rho_{DT} = (1 - p) \cdot \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V_{ref}} \quad (2.3.1.12)$$

onde  $\rho_{(1-p)}$  denota a massa específica expressa em termos de porcentagem da massa específica teórica, como por exemplo  $\rho_{95\%DT}$ , ou simplesmente  $\rho_{95\%}$  para um material com 5% de porosidade total.

Finalmente, a dependência com a temperatura,  $\rho_g(T)$ , é dada pela relação:

$$\rho_g(T) = (1 - \rho) \cdot \rho_{DT}(T) = (1 - \rho) \cdot \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V_c(T)} \quad (2.3.1.13)$$

onde  $V_c(T)$  representa o volume da célula unitária à temperatura  $T$ .

Sendo  $\bar{\gamma}(T)$  o coeficiente de dilatação térmica volumétrica médio do material, entre as temperaturas  $T_{ref}$  e  $T$ , este volume é dado por:

$$V_c(T) = \{1 + \bar{\gamma} \cdot (T - T_{ref})\} \cdot V_{ref} \quad (2.3.1.14)$$

Desta forma, a expressão da massa específica em função da porosidade, massa molecular dos elementos constituintes do sistema, célula unitária e expansão térmica é dada por:

$$\rho_g(T) = (1 - \rho) \cdot \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot \{1 + \bar{\gamma} \cdot (T - T_r)\} \cdot V_r} \quad (2.3.1.15)$$

Esta expressão introduz dois aspectos fundamentais para os materiais cristalinos, como o  $UO_2$  e o  $Al_2O_3$ : a expansão térmica e a célula unitária ou parâmetro de rede.

### 2.3.2 Expansão Térmica

As variações dimensionais associadas com as variações de temperatura são importantes para muitas aplicações. A uma dada temperatura, o coeficiente de expansão térmica linear momentâneo é definido por (FINK et al., 2000, KINGERY et al., 1976):

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} = \frac{d\varepsilon_\alpha}{dT} \quad (2.3.2.1)$$

e o coeficiente de expansão volumétrica momentâneo é dado como:

$$\gamma = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{d\varepsilon_\gamma}{dT} \quad (2.3.2.2)$$

onde  $\varepsilon_\alpha$  e  $\varepsilon_\gamma$  são as deformações térmicas linear e volumétrica, respectivamente

A integração da equação 2.3.2.1 resulta em:

$$\frac{l}{l_{ref}} = \exp\left(\int_{T_{ref}}^T \alpha \cdot dT\right)$$

e uma vez que  $e^x \approx 1 + x$ , quando  $x$  é pequeno, a dilatação térmica e o coeficiente de expansão térmica linear médio são expressos como:

$$\frac{l - l_{ref}}{l_{ref}} = \bar{\varepsilon}_\alpha = \int_{T_{ref}}^T \alpha \cdot dT = \bar{\alpha} \cdot (T - T_{ref}) \quad (2.3.2.3)$$

onde o teorema do valor médio fornece:

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_{T_{ref}}^T \alpha \cdot dT}{\int_{T_{ref}}^T dT} = \frac{1}{T - T_{ref}} \int_{T_{ref}}^T \alpha \cdot dT \quad (2.3.2.4)$$

Assim como para o calor específico, os valores do coeficiente de expansão térmica são tabelados para uma dada temperatura de referência, que pode ser tomada como 0 °C ou a temperatura ambiente.

Considerando dimensões retangulares  $l_1$ ,  $l_2$  e  $l_3$ , a expansão volumétrica  $\gamma$  é relacionada com as expansões lineares  $\alpha$  pela equação (ZEMANSKY, 1968).

$$V = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3 \quad \text{e} \quad \frac{\partial V}{\partial T} = l_2 \cdot l_3 \cdot \frac{\partial l_1}{\partial T} + l_1 \cdot l_3 \cdot \frac{\partial l_2}{\partial T} + l_1 \cdot l_2 \cdot \frac{\partial l_3}{\partial T}$$

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{\partial l_1}{\partial T} + \frac{1}{l_2} \cdot \frac{\partial l_2}{\partial T} + \frac{1}{l_3} \cdot \frac{\partial l_3}{\partial T} \quad \text{tal que} \quad \gamma = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

Em face da dependência não linear com a temperatura, os valores dos coeficientes de expansão térmica lineares são tabulados para faixas de temperaturas. Em termos práticos e considerando um material isotrópico ( $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ ), o coeficiente de expansão térmica volumétrico médio  $\bar{\gamma}$ , em uma dada faixa temperatura  $\Delta T = T - T_{ref}$ , relaciona-se com o coeficiente de expansão térmica linear médio  $\bar{\alpha}$  por meio da expressão (KINGERY et al., 1976):

$$V = V_{ref} \cdot (1 + \bar{\gamma} \cdot \Delta T) = V^3 = V_{ref}^3 (1 + \bar{\alpha} \cdot \Delta T)^3 \quad \text{com} \quad V_{ref} = V_{ref}^3 \quad \text{e} \quad T = T_{ref}$$

$$\bar{\gamma} = 3 \cdot \bar{\alpha} + 3 \cdot \bar{\alpha}^2 \cdot \Delta T + \bar{\alpha}^3 \cdot \Delta T^2$$

que, em sendo  $\bar{\alpha}$  é pequeno, pode ser simplificada para:

$$\bar{\gamma} = 3 \cdot \bar{\alpha} \quad (2.3.2.5)$$

Em materiais anisotrópicos, a expansão térmica varia diferentemente ao longo dos eixos cristalográficos. A condição  $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$  permite obter:

$$\bar{\gamma} = 2 \cdot \bar{\alpha}_1 + \bar{\alpha}_3 + (2 \cdot \bar{\alpha}_1 \cdot \bar{\alpha}_3 + \bar{\alpha}_1^2) \Delta T + \bar{\alpha}_1^2 \cdot \bar{\alpha}_3 \cdot \Delta T^2$$

que, para pequenos valores dos coeficientes lineares, se reduz a:

$$\bar{\gamma} = 2 \cdot \bar{\alpha}_1 + \bar{\alpha}_3 \quad (2.3.2.6)$$

Normalmente, a diferença entre  $\alpha_1$  e  $\alpha_3$  nos materiais anisotrópicos quase sempre resulta em um cristal mais simétrico em temperaturas elevadas (KINGERY et al., 1976).

### 2.3.3 Calor Específico

A capacidade térmica é uma medida da energia, por unidade de variação da temperatura, requerida para aumentar a temperatura de um material. De outro ponto de vista, é o aumento do conteúdo de energia interna por grau de aumento da temperatura. Esta grandeza é, normalmente, medida à pressão constante,  $C_p$ , e os cálculos teóricos são, freqüentemente, desenvolvidos em termos da capacidade térmica a volume constante,  $C_v$  (KINGERY et al., 1976). As relações entre os calores específicos e as capacidades térmicas foram apresentadas na Seção 2.2.1.

#### 2.3.3.1 Contribuição Harmônica dos Fônons de Rede

A energia interna  $U$  pode ser calculada com a ajuda da mecânica estatística e 993 seus átomos são representados como osciladores harmônicos. A energia interna e o calor específico, neste caso, são expressos por (TOULOUKIAN et al., 1970b):

$$U_{v_n} = \frac{U_v}{n} = 3 \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = 3 \cdot R \cdot T$$
$$C_{v_n} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v = 3 \cdot N_A \cdot k_B = 3 \cdot R \cong 5,96 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad (2.3.3.1)$$

onde  $n$  é o número de moles,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $N_A$  é o número de Avogadro, e  $R$  é a constante dos gases ( $= N_A \cdot k_B$ ).

Em 1875, Weber demonstrou que o calor específico atômico de silício, boro e carbono eram, à temperatura ambiente, de 4,8; 2,7 e 1,8 cal/mol.K, respectivamente, e consideravelmente menores que a expectativa da lei de Dulong e Petit (TOULOUKIAN et al., 1970b). As medidas, em temperaturas baixas ( $T < 300 \text{ K}$ ) e que foram realizadas por pesquisadores posteriores, revelaram uma variação acentuada dos calores específicos dos sólidos com a temperatura. Este fato não pôde ser explicado pela teoria clássica.

A partir da mecânica quântica, a energia interna  $U_v$  de um cristal não metálico, composto por  $N$  partículas ( $= N$  pontos da rede) e representado por  $3 \cdot N$  osciladores harmônicos distintos ( $=$  um para cada direção  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e independentes ( $=$  interação fraca) é dada por (ZEMANSKY, 1968):

$$U_v = \int \left( \frac{h \cdot \nu}{2} + \frac{h \cdot \nu}{e^{h \cdot \nu / k_B \cdot T} - 1} \right) dN_\nu = \int \left( \frac{h \cdot \nu}{2} + \frac{h \cdot \nu}{e^{h \cdot \nu / k_B \cdot T} - 1} \right) \cdot g(\nu) \cdot d\nu \quad (2.3.3.2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  são as freqüências de vibração e  $g(\nu)$  é a distribuição<sup>39</sup> destas freqüências para os  $3N$  osciladores harmônicos equivalentes, ou seja,  $dN_\nu = g(\nu) \cdot d\nu$  de modo que:

$$\int dN_\nu = \int g(\nu) \cdot d\nu = 3 \cdot N \quad (2.3.3.3)$$

onde  $dN_\nu$  é o número de osciladores com freqüências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  e o fator 3 resulta da condição espacial,  $x$ ,  $y$  e  $z$ , distinta, equivalente a 3 osciladores unidirecionais por ponto da rede.

A capacidade térmica a volume constante é obtida pela aplicação da equação 2.2.1.3:

$$C_v = \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v = k_B \int \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dN_\nu = k_B \int \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot g(\nu) \cdot d\nu \quad (2.3.3.4)$$

com  $x = h \cdot \nu / k_B \cdot T$ .

Na aproximação pioneira de aplicação da mecânica quântica, para a explicação da dependência do calor específico com a temperatura, foi admitido por Einstein que todos os  $3N$  osciladores na rede vibrassem independentemente e com uma mesma freqüência  $\nu_E$  (FUROKAWA et al., 1972, ZEMANSKY, 1968, TOULOUKIAN et al., 1970b). Assim, a equação anterior se converte a:

$$C_v = \frac{\partial U_v}{\partial T} = 3 \cdot N \cdot k_B \cdot \frac{(h \cdot \nu_E / k_B \cdot T)^2 \cdot e^{h \cdot \nu_E / k_B \cdot T}}{(e^{h \cdot \nu_E / k_B \cdot T} - 1)^2} = 3 \cdot N \cdot k_B \cdot \frac{(\theta_E / T)^2 \cdot e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2}$$

onde  $\theta_E = h \cdot \nu_E / k_B$  é definida como a *temperatura característica de Einstein* e é determinada para cada material.

Admitindo-se que  $N$  seja igual a  $N_A$  (número de Avogadro), a equação anterior, expressa em termos de calor específico uma vez que o número de Avogadro é expresso em  $\text{mol}^{-1}$ , é simplificada para:

$$\frac{c_v}{3R} = \frac{(\theta_E / T)^2 \cdot e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2} \quad \text{Equação de Einstein} \quad (2.3.3.5)$$

que corresponde ao 1º termo na equação 2.2.0.1.

Este resultado mostra que se  $T \rightarrow \infty$ , então  $c_v / 3R \rightarrow 1$ , em concordância com a lei de Dulong e Petit. Se  $T \rightarrow 0$ ,  $c_v / 3R$  tende para zero, concordando com a observação experimental, mas de uma forma exponencial o que representa um decréscimo mais acentuado que o indicado pelos resultados experimentais (ZEMANSKY, 1968,

<sup>39</sup> distribuição (=freqüência) das freqüências de vibração para os  $3N$  osciladores harmônicos. Nota do Autor

TOULOUKIAN et al., 1970a). A razão desta discrepância, reconhecida por Einstein (SWALIN, 1972), resulta da limitação imposta pela hipótese dos átomos vibrarem independentemente e com a mesma frequência (TOULOUKIAN et al., 1970b, SWALIN, 1972).

A aproximação seguinte foi desenvolvida por Debye. Neste desenvolvimento, o cristal é representado como um meio contínuo elástico e isotrópico percorrido por ondas estacionárias transversais e longitudinais. As ondas têm frequências  $\nu \ll \nu_L/2\pi a$ , onde  $\nu_L$  é a velocidade longitudinal e  $a$  é a separação atômica. A densidade de frequências é dada por (BLAKEMORE, 1969):

$$g(\nu) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{\nu_L^3} + \frac{2}{\nu_T^3} \right) = \frac{(2\pi\nu)^2}{2\pi^2} \cdot \frac{3}{\bar{\nu}^3} \text{ válida para } 0 < \nu < \nu_m$$

onde  $\omega = 2\pi\nu$  é a frequência angular e  $\nu$  é a frequência linear,  $\nu_T$  é velocidade transversal, e  $\frac{3}{\bar{\nu}^3} = \left( \frac{1}{\nu_L^3} + \frac{2}{\nu_T^3} \right)$  define a velocidade média  $\bar{\nu}$ .

Admite-se que todos os modos vibracionais estejam contidos na expressão acima de  $g(\nu)$ . A partir desta hipótese demonstra-se a existência de um espectro contínuo de frequências, iniciando com o valor 0 e terminando em uma frequência máxima  $\nu_m$  (ou velocidade máxima  $\nu_m$ ), que satisfaz a condição do sólido conter  $N$  átomos ou  $3N$  osciladores harmônicos por unidade de volume. A correlação desenvolvida tem a forma (KUBO e NAGAMIYA, 1969, ZEMANSKY, 1968):

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \cdot \nu^2$$

que atende a condição expressa pela equação 2.3.3.3 e se aplicada à equação 2.3.3.4 resulta em:

$$C_V = \frac{\partial U_V}{\partial T} = 3 \cdot N \cdot k_B \cdot \int_0^{\nu_m} \frac{(3 \cdot \nu^2 / \nu_m^3) (h \cdot \nu / k_B \cdot T)^2 \cdot e^{h \cdot \nu / k_B \cdot T}}{(e^{h \cdot \nu / k_B \cdot T} - 1)^2} \cdot d\nu$$

A partir de  $N = N_A$ , das definições  $x = \frac{h \cdot \nu}{k_B \cdot T}$  e  $x_m = \frac{h \cdot \nu_m}{k_B \cdot T} = \frac{\theta_D}{T}$ , onde  $\theta_D = \frac{h \cdot \nu_m}{k_B}$  é a *temperatura característica de Debye*, esta equação é rescrita como:

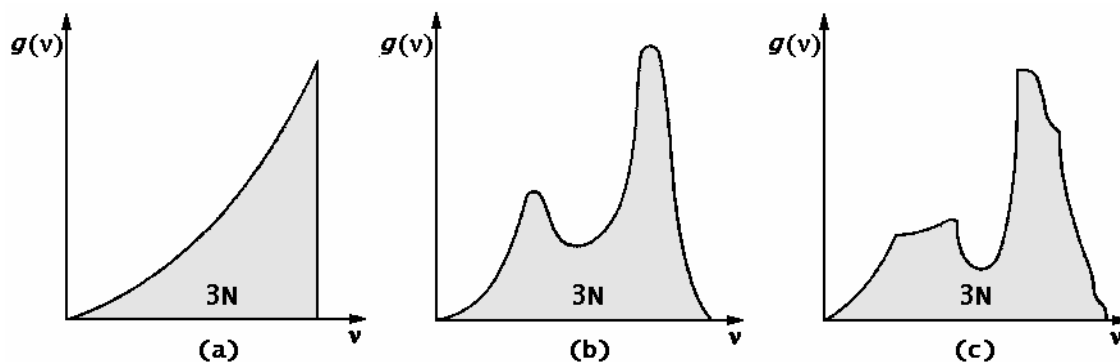
$$\frac{C_V}{3R} = 3 \cdot \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dx \quad \text{Equação de Debye} \quad (2.3.3.6)$$

A integral desta equação não pode ser expressa de forma analítica, mas deve ser realizada numericamente. Novamente, a

condição limite  $T \rightarrow \infty$  resulta em  $c_v/3R \rightarrow 1$ , como requerido pela lei de Dulong e Petit. Entretanto, para a condição  $T \rightarrow 0$  é obtida a aproximação  $T^3$  de Debye (ZEMANSKY, 1968, KITTEL, 1996):

$$\frac{c_v}{3R} = \frac{4 \cdot \pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \text{quando } T \rightarrow 0 \quad (2.3.3.7)$$

A hipótese fundamental da teoria de Debye, que resulta em uma função  $g(\nu)$  quadrática simples, é bastante aproximada quando comparada com as funções obtidas teoricamente ou mesmo com resultados experimentais das Figuras 2.2.12 a 2.2.15. As Figuras 2.3.1(a), (b) e (c) permitem comparar qualitativamente as distribuições de freqüências da hipótese de Debye, da aproximação teórica mais rigorosa de Blackman e, por fim, de simulações teóricas detalhadas, que são realizadas com computadores (ZEMANSKY, 1968). A teoria de Debye representa uma melhoria em relação à teoria de Einstein e, de forma surpreendente, ajusta se bem à dependência do calor específico com a temperatura.



(a) aproximação de Debye; (b) aproximação de Blackman;  
(c) simulações computacionais. Fonte: (ZEMANSKY, 1968)  
Figura 2.3.1 - Espectro de freqüência de vibrações de rede

Dentro de incertezas experimentais para medidas em temperaturas criogênicas, diversos sistemas demonstraram a adequação da equação 2.3.3.7 (KITTEL, 1996, ZEMANSKY, 1968). Na região de temperaturas baixas, estariam excitadas somente as vibrações de rede de freqüências baixas, de modo que somente o início das curvas dos espectros das Figuras 2.3.1(b) e (c) seriam importantes. A porção inicial destas curvas é representada pelo comportamento quadrático da Figura 2.3.1(a).

O limite de validade da aproximação  $T^3$  está restrito a  $T < (\theta_D/50)$  (TOULOUKIAN et al., 1970b). Aperfeiçoamentos de medidas em temperaturas baixas ( $T < 5$  K) mostraram que a equação de Debye



não se ajusta exatamente aos resultados experimentais. É observado que  $\theta_D$ , uma constante pela teoria de Debye, apresenta de fato uma variação com a temperatura na região intermediária (entre 0 e  $\theta_D$ ) quando do ajuste da equação 2.3.3.6 aos resultados experimentais (ZEMANSKY, 1968). As limitações da teoria de Debye resultam da abordagem do sólido como um meio elástico contínuo e da não consideração dos átomos como elementos discretos (TOULOUKIAN et al., 1970b). Apesar das limitações, o modelo de Debye permite obter uma descrição razoavelmente precisa do processo de vibração da rede cristalina dos sólidos (SWALIN, 1972).

### 2.3.3.2 Contribuição da Expansão Térmica

Considerando a rede cristalina como uma montagem de osciladores harmônicos, pode-se imaginar que o fenômeno da expansão térmica resulta de aumentos nas amplitudes das oscilações. Entretanto, sendo os osciladores puramente harmônicos, o potencial é descrito por uma função parabólica do deslocamento e, independentemente da amplitude, a posição média do oscilador não é, obviamente, uma função da temperatura (LEVY, 1968). Isto é também evidenciado a partir da comparação da magnitude da expansão térmica com a amplitude de vibração da rede. Entre zero absoluto e o ponto de fusão, a expansão térmica média de cristais alcança valores em torno de 1%. Por outro lado, a maioria dos cristais funde quando a amplitude de vibração térmica alcança 10% de  $R_0$  ( $R_0$  é a posição de equilíbrio nas Figuras 2.2.1 e 2.2.3). A expansão térmica representa somente 10% da amplitude de vibração (LEVY, 1968). Portanto, o modelo de oscilador harmônico não se ajusta plenamente às observações experimentais.

O usual aumento do volume com a temperatura é determinado principalmente pelo aumento da amplitude de vibração dos átomos no entorno de suas posições de equilíbrio, conforme apresentado na Seção 2.2.4. O termo de repulsão entre átomos varia mais rapidamente com a distância de separação do que o termo de atração. Conseqüentemente, o mínimo de energia é não simétrico, como esquematizado anteriormente na Figura 2.2.2. Na medida em que a energia interna aumenta, o aumento da amplitude de vibração entre posições de energia equivalentes resulta em valor maior para a separação atômica, o que corresponde à expansão da rede. Termodinamicamente, a energia da estrutura aumenta mas a entropia diminui (KINGERY et al., 1976).

A variação de volume, devido às vibrações de rede, está experimentalmente bem correlacionada com o aumento da energia. As variações do coeficiente de expansão térmica com a temperatura acompanham às variações da capacidade térmica como mostrado na Figura 2.3.2 (KINGERY et al., 1976, ZEMANSKY, 1968).

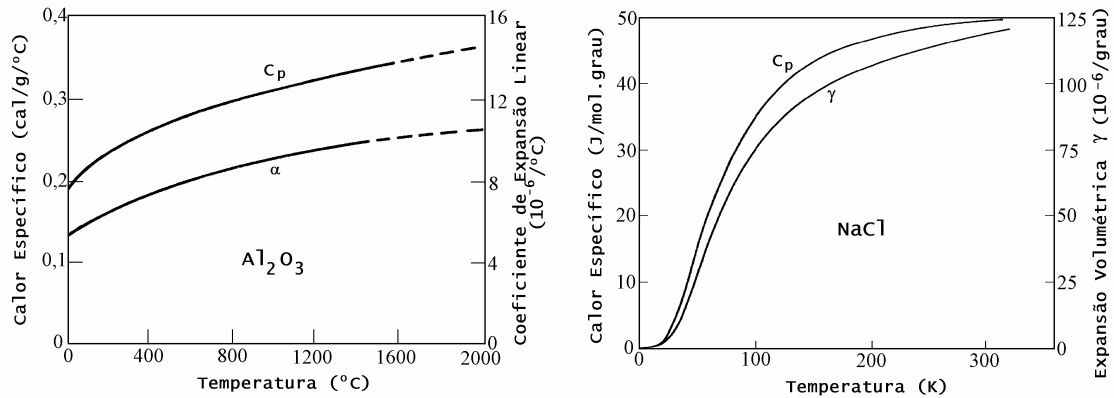


Figura 2.3.2 - Expansão térmica e calor específico para os materiais iônicos  $Al_2O_3$  e NaCl

Fonte: (KINGERY et al., 1976 e ZEMANSKY, 1968)

De modo a explicitar a amplitude da vibração na expansão térmica é necessário considerar os termos inarmônicos no potencial, ou seja é necessário representar o potencial da Figura 2.2.3 de forma melhor que o simples potencial quadrático. No potencial real, devido à assimetria no entorno de  $R_0$ , a posição média de equilíbrio não permanece a mesma na medida em que a energia (temperatura) aumenta, mas deve gradualmente mover-se no sentido de valores maiores - como esquematizado na Figura 2.2.2. O potencial real pode ser aproximado mais precisamente pela adição de termos inarmônicos de ordem maior que quadrática, tal como (LEVY, 1968, KITTEL, 1996)

$$\Psi(x) = a_1 \cdot x^2 - a_2 \cdot x^3 - a_3 \cdot x^4$$

termos: harmônico      inarmônicos

(2.3.3.8)

onde o potencial e a posição estão referenciados ao ponto de equilíbrio  $R_0$  (distância interiônica, constante de rede ou outro parâmetro de referência à  $T = 0$  K). Portanto,  $x = (R - R_0)/R_0$  é um deslocamento relativo e representa a variação da constante de rede ou a expansão térmica. Como mostrado na Figura 2.3.3, o termo quadrático,  $a_1 \cdot x^2$ , que representa o movimento harmônico e não contribui para a expansão térmica, cobre somente um pequeno trecho da base da curva. O termo cúbico,  $-a_2 \cdot x^3$ , acentua o potencial do lado esquerdo e o diminui do lado direito, ou seja acentua o

efeito da força de repulsão. O termo de quártico,  $-a_3 \cdot x^4$ , é responsável pelo achatamento na base da curva e, portanto, a redução da energia necessária para produzir um deslocamento (“softening”). A soma destes termos ajusta melhor aos dados experimentais, como mostrado na Figura 2.3.3 para o NaCl.

O valor médio de  $x$  é obtido a partir da função de distribuição de Boltzmann, que, por hipótese, pondera todos os possíveis valores de  $x$  de acordo com suas probabilidades termodinâmicas (LEVY, 1968, KITTEL, 1996):

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot e^{-\psi(x)/k_B \cdot T} \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\psi(x)/k_B \cdot T} \cdot dx} \quad (2.3.3.9)$$

Se os termos inarmônicos são pequenos em comparação com  $k_B \cdot T$ , a função exponencial do numerador pode ser aproximada por:

$$e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot e^{(a_2 x^3 + a_3 x^4)/k_B \cdot T} \approx e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot \left( 1 + \frac{a_2 x^3 + a_3 x^4}{k_B \cdot T} \right) e$$

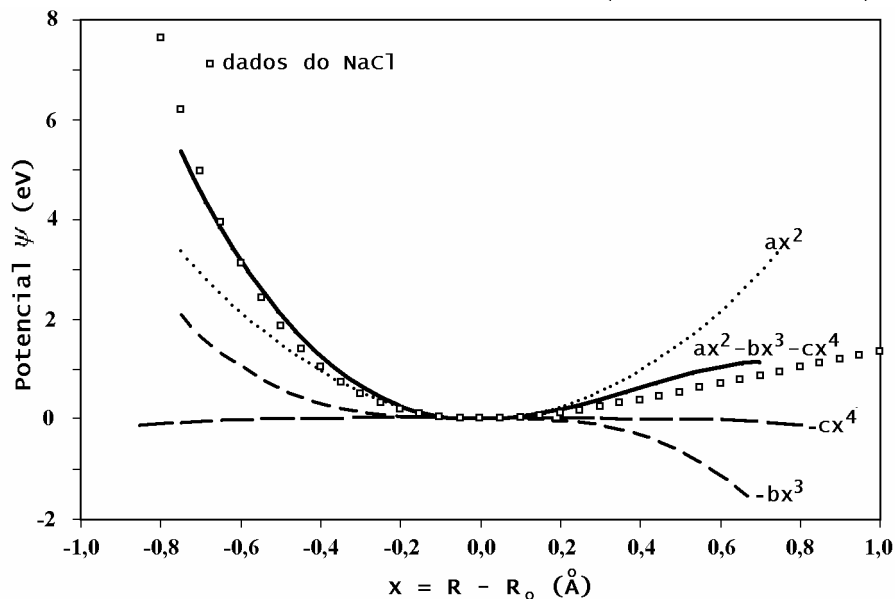


Figura 2.3.3 - Contribuições para a expansão térmica  
Fonte: (KITTEL, 1996, LEVY, 1968)

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left( x + \frac{a_2 x^4}{k_B \cdot T} + \frac{a_3 x^5}{k_B \cdot T} \right) \cdot e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a_2 x^4}{k_B \cdot T} \cdot e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a_1 x^2/k_B \cdot T} \cdot dx} = \frac{\frac{3\sqrt{\pi} \cdot a_2}{4a_1^{5/2}} \cdot (k_B \cdot T)^{3/2}}{\left( \frac{\pi \cdot k_B \cdot T}{a_1} \right)^{1/2}}$$

onde no denominador foram desprezados os termos inarmônicos e no numerador foram desprezadas as funções ímpares ( $x$  e  $x^5$ ), por resultarem em valores nulos para a integral.

O aumento relativo da constante de rede ou expansão térmica na região clássica (temperaturas elevadas) é expressa por:

$$\bar{X} = \frac{(R - R_0)}{R_0} = \frac{3}{4} \frac{a_2}{a_1^2} k_B \cdot T \quad (2.3.3.10)$$

e o coeficiente de expansão térmica, expresso por  $\alpha = \frac{\partial \bar{X}}{\partial T} = \frac{3}{4} \frac{a_2}{a_1^2} k_B$ , é constante e independente da temperatura.

Na região de baixas temperaturas, os termos inarmônicos não são desprezíveis, em comparação com  $k_B \cdot T$ , e a integração da equação 2.3.3.9 é difícil de ser avaliada (LEVY, 1968). Contudo, na equação anterior a energia  $k_B \cdot T$  pode ser substituída pela expressão quântica para a energia média dos  $N$  átomos ( $\equiv 3 \cdot N$  osciladores) que compõem o sistema. Com base na equação 2.3.3.2, a energia média dos átomos é dada por<sup>40</sup>:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta U_v}{N} = \frac{1}{N} \int \left( \frac{h \cdot \nu}{2} + \frac{h \cdot \nu}{e^{h \cdot \nu / k_B \cdot T} - 1} \right) \cdot dN_\nu \quad (2.3.3.11)$$

e, portanto,

$$\bar{X} = \frac{3}{4} \frac{a_2}{a_1^2} \bar{\varepsilon} = \frac{3}{4} \frac{a_2}{a_1^2} \frac{\Delta U_v}{N} \quad (2.3.3.12)$$

onde  $\bar{\varepsilon}$  é a variação da energia média dos átomos entre 0 K e  $T$ .

Para um material isotrópico ou policristalino, a relação entre a expansão térmica e o calor específico, que justifica os resultados da Figura 2.3.2, é dada então por:

$$\gamma = 3\alpha = 3 \frac{\partial \bar{X}}{\partial T} = \frac{9}{4} \frac{a_2}{a_1^2} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = \frac{9}{4} \frac{a_2}{a_1^2} c_v \quad (2.3.3.13)$$

onde  $\gamma$  e  $\alpha$  são os coeficientes de expansão térmica volumétrico e linear, respectivamente.

O coeficiente de expansão térmica volumétrica (equação 2.2.1.5) para um material isotrópico pode ser expresso como:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3}{l} \cdot \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3 \cdot \alpha \quad (2.3.3.14)$$

onde  $V$  e  $l$  representam o volume e a dimensão linear do material. Em termos de grandezas dimensionais lineares, a variação do volume é determinada paralelamente por meio das variações do parâmetro de rede (difração de raios-X, por exemplo) e das variações dimensionais (dilatometria). Considerando a geração de lacunas em

um cristal monoatômico, por efeito somente da temperatura, a variação volumétrica em termos de variações relativas destas grandezas lineares é dada pelas equações (SWALIN, 1972):

$$3(\Delta a/a_0) = p(T) + r(T) + x(T) \quad (2.3.3.15)$$

e

$$3(\Delta l/l_0) = q(T) + s(T) + y(T) \quad (2.3.3.16)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede,  $p(T)$  e  $r(T)$  representam a expansão térmica do cristal em termos de amplitudes vibracionais dos átomos na região fora da influência da lacuna e no entorno da lacuna, respectivamente. O termo  $x(T)$  representa a variação de volume devido à presença da lacuna. Os termos  $q(T)$ ,  $s(T)$  e  $y(T)$ , relativos à dimensão  $l$ , são análogos aos termos  $p(T)$ ,  $r(T)$  e  $x(T)$  do parâmetro de rede  $a$ . Uma vez que a variação de comprimento e a variação do parâmetro de rede determinam a variação de dimensões da célula unitária:

$$p(T) + r(T) = q(T) + s(T) \quad (2.3.3.17)$$

Entretanto, os termos  $x(T)$  e  $y(T)$  não são iguais, como se demonstra a seguir: Suponha que um cristal de  $N$  posições de rede contenha  $n_L$  lacunas e seja  $\Omega$  o volume de cada átomo. A relaxação no entorno da lacuna faz com que seu volume seja apenas uma fração,  $f$ , do volume atômico. Em relação ao cristal perfeito, de volume  $N \cdot \Omega$ , o parâmetro de rede médio terá uma variação de:

$$x(T) = \frac{n_L \cdot f \cdot \Omega}{N \cdot \Omega} \quad (2.3.3.18)$$

Por outro lado, a variação do comprimento não será igual a  $x(T)$ , uma vez que o átomo originalmente na lacuna é transferido para uma posição de rede na superfície do cristal e a variação de volume do cristal por lacuna é então  $(\Omega + f \cdot \Omega)$ , ou seja:

$$y(T) = \frac{n_L \cdot (1 + f) \cdot \Omega}{N \cdot \Omega} \quad (2.3.3.19)$$

As substituições das equações 2.3.3.17, 2.3.3.18 e 2.3.3.19 nas equações 2.3.3.15 e 2.3.3.16 permitem obter:

$$\frac{n_L}{N} = 3 \left( \frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right) \quad (2.3.3.20)$$

---

<sup>40</sup> O autor R.A. LEVY (1968) desenvolve a argumentação em termos de  $\bar{\epsilon} = \frac{\hbar \cdot \nu}{2} + \frac{\hbar \cdot \nu}{e^{\hbar \cdot \nu / k_B \cdot T} - 1}$ . A alteração, em termos da integral, é proposta no presente trabalho.

Portanto, as medidas de  $\Delta l/l$  e  $\Delta a/a$  não devem ser iguais, como, de fato, é demonstrado pelos resultados apresentados na Figura 2.3.4 para o alumínio. A diferença entre as medidas está relacionada com a fração molar de lacunas.

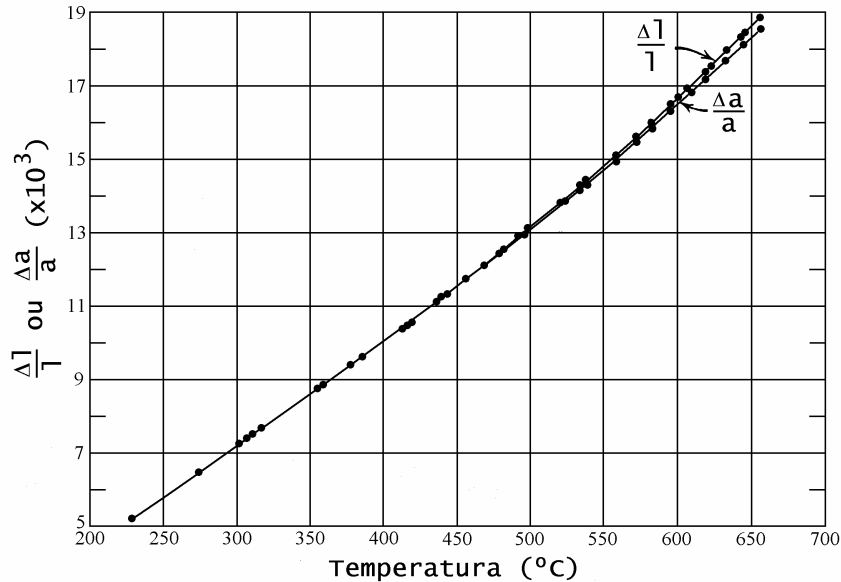


Figura 2.3.4 - Variações relativas da dimensão linear e do parâmetro de rede do alumínio

Fonte: (SWALIN, 1972)

A comparação de 2.3.3.20 com 2.2.8.2 resulta em:

$$X_L = \frac{n_L}{N} = e^{s_V/k_B} \cdot e^{-h_L/k_B \cdot T} = 3 \left( \frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right) \quad (2.3.3.21)$$

equação que permite correlacionar experimentalmente os resultados de expansão térmica com a entalpia de formação e entropia vibracional de lacunas em um cristal. Conforme BALDOCK et al. (1966), este resultado foi desenvolvido teoricamente por J.D. Eshelby (1954) e demonstrado experimentalmente por R.W. Balluffi e R.O. Simmons (1960), para defeitos de Schottky termicamente gerados em rede cúbica.

Até o presente ponto, foram indicadas a proporcionalidade entre a expansão térmica e o calor específico (conforme a equação 2.3.3.13) e a relação entre defeitos de rede e as medidas de expansão térmica (equação 2.3.3.21). As questões, que ainda permanecem por ser definidas, são as grandezas teóricas da correlação entre o calor específico e a expansão térmica.

De acordo com TIEN e LIENHARD (1971), para um sólido de Debye, a função de Helmholtz pode ser escrita como  $A = U_0(V, N) + F_D(T, V, N)$ , onde  $U_0$  é o valor de  $A$  (ou  $U - T.S$ ) à

0 K, que corresponde à energia potencial total de todos os átomos da rede em suas posições de equilíbrio e  $F_D$  é a função de Debye que representa contribuição da vibração da rede. Outras contribuições não são consideradas e o desenvolvimento está restrito à teoria de Debye. Semelhantemente à equação 2.2.4.5, a energia total é composta pela energia potencial e a energia cinética de vibração.

Define-se uma função  $g(\theta_D/T)$  de modo que  $F_D(T, V, N) = T \cdot g(\theta_D/T)$ , sendo obtida a relação  $\left(\frac{\partial F_D}{\partial \theta_D}\right)_T = \frac{dg}{d(\theta_D/T)}$ . Considerando  $V$ ,  $N$  e  $\theta_D$  constantes, a derivada total de  $g$  toma uma forma mais conveniente,  $\frac{dg}{d(\theta_D/T)} = \frac{1}{\theta_D} \left(\frac{\partial(F_D/T)}{\partial(1/T)}\right)_{V,N} = \frac{U_V}{\theta_D}$ , onde a derivada parcial resulta na energia interna,  $U_V$ , de vibração de um sólido de Debye.

$$A \text{ pressão de um sólido de Debye é dada por } P = -(\partial A/\partial V)_{T,N} \text{ e}$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{\partial F_D}{\partial V} = -\frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{\partial F_D}{\partial \theta_D} \frac{\partial \theta_D}{\partial V} = -\frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{\partial \theta_D}{\partial V} \frac{U_V}{\theta_D} \text{ ou}$$

$$P = -\frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{k_G \cdot U_V}{V} \quad (2.3.3.22)$$

onde  $k_G$  é a constante de Grüneisen, definida como:

$$k_G = -\frac{\partial \ln(\theta_D)}{\partial \ln(V)} \quad (2.3.3.23)$$

A equação 2.3.3.22 constitui a equação de estado de Debye, que, de forma simples, relaciona a pressão de um sólido com sua energia interna e seu volume. Por outro lado, a equação 2.3.3.23 não é muito útil em virtude da impossibilidade de uma previsão quantitativa da dependência de  $\theta_D$  com o volume  $V$ . Embora, como será mostrado nas seções seguintes, possam ser desenvolvidas relações entre  $\theta_D$  (ou  $k_G$ ) e as propriedades elásticas dos sólidos, não é claro como as propriedades elásticas, tais como compressibilidade volumétrica e razão de Poisson, dependem do volume. Portanto,  $k_G$  é, em geral, determinada experimentalmente a partir de medidas relacionadas com propriedades macroscópicas.

A constante de Grüneisen pode ainda ser expressa em termos de grandezas termodinâmicas. Admitindo-se que  $k_G$  seja independente da temperatura, a derivada da equação de estado de Debye resulta em  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{k_G \cdot C_V}{V}$ . O coeficiente de expansão térmica volumétrica é

dado por  $\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \kappa \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ , onde  $\kappa$  é o módulo de

compressibilidade isotérmica (equação 2.2.1.6), de modo que a relação de Grüneisen é expressa como (TIEN e LIENHARD, 1971 ):

$$\gamma = \frac{\kappa \cdot k_G \cdot C_V}{V} \quad \text{ou} \quad k_G = \frac{V \cdot \gamma}{\kappa \cdot C_V} \quad (2.3.3.24)$$

Este resultado, na comparação com a equação 2.3.3.13, requer que  $\frac{\kappa \cdot k_G}{V} = \frac{9 \cdot a_2}{4 \cdot a_1^2}$  seja constante ou varie pouco com a temperatura.

Em desenvolvimento similar ao da obtenção da equação 2.3.3.23, apresentado por ZIMAN (1964), é admitido que as freqüências de vibração da rede sejam uma função do volume; de modo que uma variação do volume  $V$  corresponde a uma variação nos modos de vibração dos fônons da rede:

$$\frac{\Delta v}{v} = k_G \frac{\Delta V}{V} \quad (2.3.3.25)$$

A energia total do cristal, em função do volume, pode ser escrita como  $A = \frac{1}{2} \frac{1}{\kappa} \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2 + k_B \cdot T \cdot \sum_j \ln \left( 2 \cdot \text{senh} \left( \frac{h \cdot v_j}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right)$ , onde o primeiro termo é a energia potencial associada com a compressibilidade  $\kappa$  do sólido, considerado um contínuo elástico, e o segundo termo corresponde ao somatório das energias dos modos de vibração da rede  $U_v$ , como obtido pela mecânica estatística convencional de osciladores de Bose-Einstein (ZIMAN, 1964).

A condição de energia mínima é desenvolvida pela diferenciação desta equação em relação ao volume. Com a utilização da relação 2.3.3.25, a equação resultante é dada por:

$$\frac{1}{\kappa} \left( \frac{\Delta V}{V} \right) = k_G \cdot \sum_j \frac{h \cdot v_j}{2} \coth \left( \frac{h \cdot v_j}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) = k_G \cdot \bar{\varepsilon} \quad (2.3.3.26)$$

ou

$$\left( \frac{\Delta V}{V} \right) = k_G \cdot \kappa \cdot \bar{\varepsilon} \quad (2.3.3.27)$$

onde

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\partial U_v}{\partial V} = \sum_j \frac{h \cdot v_j}{2} \coth \left( \frac{h \cdot v_j}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \quad (2.3.3.28)$$

é a densidade de energia térmica da rede à temperatura  $T$ , similar à equação 2.3.3.11, mas expressa em termos de energia por unidade de volume, de modo que o calor específico é dado por  $c_v = \partial \bar{\varepsilon} / \partial T$ .



O coeficiente de expansão térmica  $\gamma$ , como derivada da dilatação em relação a temperatura, é, portanto, proporcional à capacidade térmica:

$$\gamma = \frac{\partial \left( \frac{\Delta V}{V} \right)}{dT} = k_G \cdot \kappa \cdot \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = k_G \cdot \kappa \cdot c_v \quad (2.3.3.29)$$

ou ainda

$$\gamma = \frac{k_G \cdot \kappa \cdot c_v}{V} \quad (2.3.3.30)$$

onde o calor específico  $c_v = C_v/V$  está expresso em energia por unidade de volume.

A partir da equação 2.2.1.2, usando a relação 2.3.3.30, e, ainda, considerando a contribuição da expansão térmica para a capacidade térmica,  $C_\alpha$ , dada pela diferença  $C_p - C_v$ , é obtida a seguinte relação (DEKKER, 1959):

$$C_\alpha = C_p - C_v = \frac{\gamma^2 \cdot V \cdot T}{\kappa} = \left( \frac{\gamma \cdot V}{\kappa \cdot c_v} \right) \cdot \gamma \cdot c_v \cdot T = k_G \cdot \gamma \cdot c_v \cdot T \quad (2.3.3.31)$$

e

$$C_p/C_v = 1 + k_G \cdot \gamma \cdot T \quad (2.3.3.32)$$

resultado que mostra a proporcionalidade entre  $C_p$  e  $C_v$  dependente da expansão térmica e da temperatura.

### 2.3.4 Condutividade e Difusividade Térmicas

A energia pode ser transmitida no cristal via movimento de fônons, fótons, elétrons e buracos eletrônicos livres e excítons (= pares ligados de elétrons e buracos). As componentes eletrônicas da condução de calor são as maiores parcelas em metais, enquanto, nos não-metais, as maiores contribuições provêm das vibrações de rede. Em temperaturas elevadas e para os materiais semicondutores, as contribuições eletrônicas e radiante podem se tornar significativas (BLAKEMORE, 1969).

#### 2.3.4.1 Condutividade Térmica Eletrônica

Inicialmente, os elétrons livres em um sólido são considerados como que constituindo um gás de elétrons dentro do sólido. Considera-se também um gradiente de temperatura,  $(\nabla T)$  ou  $(dT/dx)$  no caso unidirecional, através do sólido, em lugar de um gradiente do potencial elétrico  $(\nabla V_E)$ . Sendo a energia cinética média do elétrons dada pela aproximação de  $3 \cdot k_B \cdot T/2$ , os elétrons da extremidade quente do sólido,  $T = T_0 + \Delta T$ , terão mais energia que aqueles da extremidade fria,  $T = T_0$ . O excesso de energia, entre os elétrons de uma extremidade a outra, age como um campo de potencial elétrico, ou seja, a diferença de temperatura atua como uma diferença de voltagem e estabelece uma corrente de elétrons no sólido. A força, que atua sobre os elétrons, é expressa por  $f_e = 3 \cdot k_B \cdot \nabla T/2$  e promove o fluxo de elétrons com a velocidade  $v$ . Esta velocidade é controlada pelos espalhamentos ou interações dos elétrons com fônons e defeitos cristalinos. A equação do movimento (2ª lei de Newton) é dada por:

$$m_e \cdot \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = f_e = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot \nabla T \quad (2.3.4.1)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétrons,  $\tau$  é o tempo de relaxação<sup>41</sup> do elétron,  $v$  é a velocidade média que é alcançada pelo elétron justamente antes de ser parado novamente por uma colisão,  $dv/dt$  é variação no tempo da velocidade média (= aceleração) e  $v/\tau$  é a aceleração média dos elétrons entre as colisões.

---

<sup>41</sup> Se  $\ell$  é o livre percurso médio do elétron (= distância média entre duas colisões) e  $v$  a velocidade média, o tempo de relaxação ou tempo entre duas colisões é definido por  $\tau = \ell/v$  (TIEN e LIENHARD, 1971)

Na condição de equilíbrio, não há variação da velocidade,  $dv/dt = 0$ , e, portanto,  $v = \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{k_B}{m_e} \right) \cdot \nabla T \cdot \tau$ . Cada elétron transporta a energia  $\varepsilon_e = 3 \cdot k_B \cdot T / 2$ , de modo que a corrente de energia térmica,  $I_{calor}$ , é dada por:

$$I_{calor} = N_{e^-} \cdot v \cdot \varepsilon_e = \left( \frac{3}{2} \right)^2 \cdot N_{e^-} \cdot \frac{k_B^2}{m_e} \cdot T \cdot \tau \cdot \nabla T \quad (2.3.4.2)$$

onde  $N_{e^-}$  é a densidade de elétrons livres (em elétrons/m<sup>3</sup>). Se  $v$  é dada em (m/s) e  $\varepsilon_e$  em (J/elétron livre) a unidade de  $I_{calor}$  é (W/m<sup>2</sup>), como fluxo de calor.

A contribuição de condutividade térmica eletrônica,  $k_e$ , é expressa como (LEVY, 1968, TIEN e LIENHARD, 1971):

$$k_e = \frac{I_{calor}}{\nabla T} = \left( \frac{3}{2} \right)^2 \cdot N_{e^-} \cdot \frac{k_B^2}{m_e} \cdot T \cdot \tau \quad (2.3.4.3)$$

Em analogia com as relações da eletricidade, a força que atua sobre um elétron livre de um material submetido a um campo elétrico externo  $E$  ou a um gradiente do potencial elétrico  $\nabla V_E$  é dada por  $f_e = e \cdot E = -e \cdot \nabla V_E$ , onde  $e$  representa a carga do elétron.

A equação de movimento, similar a equação 2.3.4.1, é expressa como:

$$m_e \cdot \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = f_e = e \cdot E \quad (2.3.4.4)$$

Mesmo sob ação de um campo elétrico externo, a velocidade do elétron é controlada pelas colisões, de modo que  $v$  e  $\tau$  permanecem como definidos anteriormente e, na condição de equilíbrio  $dv/dt = 0$  e  $v = e \cdot E \cdot \tau / m_e$ .

A densidade de fluxo de elétrons  $i$ , em unidades de carga/(área x tempo), de um material submetido a um campo elétrico  $E$  ou a um gradiente do potencial elétrico  $\nabla V_E$  é dada por:

$$i = \sigma \cdot \nabla V_E = -\sigma \cdot E \quad (2.3.4.5)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica, que em termos de parâmetros microscópicos é expressa como (LEVY, 1968):

$$\sigma = \frac{N_{e^-} \cdot e \cdot v}{E} = \frac{N_{e^-} \cdot e^2 \cdot \tau}{m_e} \quad (2.3.4.6)$$

Uma expressão simples e útil é obtida pela razão entre as equações 2.3.4.3 e 2.3.4.6:

$$\frac{k_e}{\sigma} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \cdot T$$

onde fica estabelecido que a razão entre a condutividade térmica eletrônica e a condutividade elétrica é proporcional a temperatura. Considerações mais precisas da energia térmica do elétron livre no sólido, em termos da distribuição de Fermi-Dirac, mostram que na realidade (KITTEL, 1996):

$$\frac{k_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \cdot T \quad (2.3.4.7)$$

que é a lei de Wiedemann-Franz<sup>42</sup> para metais em temperaturas não muito baixas. Outro resultado importante na história da teoria dos metais é dado pelo número de Lorentz<sup>42</sup>  $L$ :

$$L = \frac{1}{T} \frac{k_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad (2.3.4.8)$$

onde, teoricamente,  $L = 2,45 \times 10^{-8}$  watt-ohm/grau<sup>2</sup>, valor que, segundo KITTEL (1996), se ajusta bem aos resultados experimentais.

Conforme H.J. Goldsmith, *apud* HAGRMAN (1994), a componente eletrônica da condutividade térmica do UO<sub>2</sub> é resultante de pares de elétrons e buracos eletrônicos. Em temperaturas acima de 2000 K, a energia térmica é suficiente para a geração significativa destes pares. A expressão desta componente é dada por:

$$k_e = 2 \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \cdot T \cdot \left( \sigma + \frac{2 \cdot \sigma_e \cdot \sigma_h}{\sigma} \cdot \left( \frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T} + 2 \right)^2 \right) \quad (2.3.4.9)$$

onde

$k_e$  é a contribuição eletrônica na condutividade térmica ( $W/m.K$ );

$k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K é constante de Boltzman;

$e = 1,6 \times 10^{-19}$  coul é a carga do elétron;

$\sigma = \sigma_e + \sigma_h$ , onde  $\sigma_e$  e  $\sigma_h$  são as contribuições dos elétrons e dos buracos eletrônicos para a condutividade elétrica, em  $1/ohm.m$ ;

$E_g$  é o lapso de energia entre as bandas de valência e de condução, em J, e

$T$  é a temperatura em K.

---

<sup>42</sup> Wiedemann-Franz demonstraram que a razão  $k/\sigma$  é aproximadamente a mesma para a maioria dos metais na mesma temperatura. Lorentz demonstrou ainda que varia proporcionalmente com a temperatura absoluta (ZEMANSKY, 1968)

As medidas de condutividade elétrica do  $UO_2$ , em temperaturas acima de 1400 K, realizadas por Bates, Hinman e Kawada, *apud* (HAGRMAN, 1994), são reduzidas pela expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_g/2 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.3.4.10)$$

com  $\sigma_0 = 3,569 \times 10^7 / \text{ohm} \cdot \text{m}$  e  $E_g = 3,688 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

A inserção da equação 2.3.4.10 na equação 2.3.4.9 permite obter:

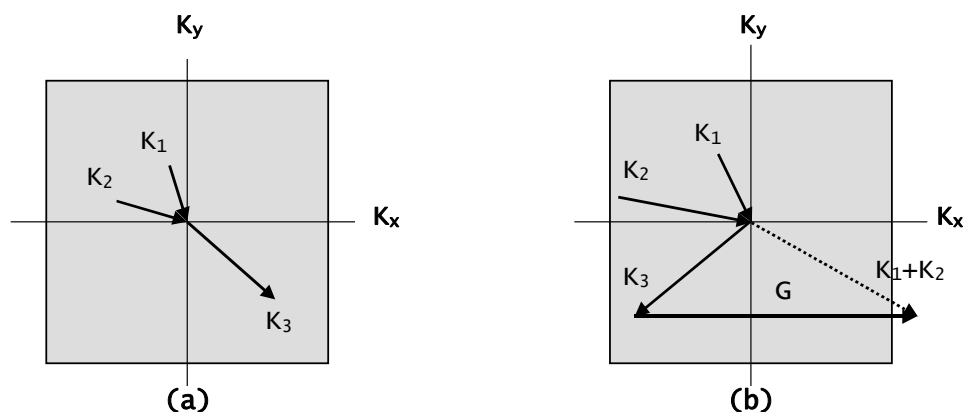
$$k_e = 2 \cdot \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot \sigma_0 \cdot T \cdot e^{-(E_g/2 \cdot k_B \cdot T)} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot f_{he}}{(1 + f_{he})^2} \cdot \left( \frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T} + 2 \right)^2 \right) \quad (2.3.4.11)$$

onde  $f_{he} = \sigma_h / \sigma_e$  é o parâmetro a ser determinado a partir do ajuste aos dados experimentais de condutividade térmica.

#### 2.3.4.2 Condutividade Térmica de Rede

A teoria de vibrações de rede harmônicas, apresentada na seção 2.2.4, supõe uma energia potencial em termos de variação quadrática dos deslocamentos interatômicos. As conseqüências desta teoria são (KITTEL, 1996): (a) duas ondas de rede não interagem, ou seja, uma onda simples não decai ou muda de forma com o tempo; (b) não existe expansão térmica; (c) as constantes elásticas adiabática e isotérmica são iguais; (d) as constantes elásticas são independentes da pressão e temperatura, e (e) a capacidade térmica torna-se constante em temperaturas elevadas  $T > \theta_D$ .

Em cristais reais nenhuma destas conseqüências é precisamente satisfeita. Os desvios podem ser atribuídos à desconsideração de termos inarmônicos nos deslocamentos atômicos. A experiência demonstra que os efeitos inarmônicos entre dois fônons de frequências  $\nu_1$  e  $\nu_2$  produzem, de fato, um terceiro fônon de frequência  $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$  (processo 3-fônon). Em termos físicos a presença de um fônon provoca uma deformação elástica periódica que, por meio da interação harmônica, modula a constante elástica do cristal no tempo e no espaço (conforme a superposição de ondas da seção 2.2.5). Um segundo fônon, interagindo com a modulação da constante elástica, é assimilado para a produção de um terceiro fônon, como ilustrado na Figura 2.3.5 (KITTEL, 1996).



(a) processo N (normal):  $K_1 + K_2 = K_3$ ,  
 (b) processo U (*umklapp*):  $K_1 + K_2 = K_3 + G$   
 Figura 2.3.5 - Colisões de fônons em uma rede quadrada bidimensional Fonte: (KITTEL, 1996)

Os elementos quadrados nesta figura representam a primeira zona de Brillouin no espaço  $K$  dos fônons<sup>43</sup>. Esta zona contém todos os valores independentes possíveis dos vetores de onda de fônons. Os vetores  $K$  com a ponta no centro da zona representam os fônons absorvidos no processo de colisão, o vetor com origem no centro da zona representa o fônôn emitido no processo de colisão. No processo U - Figura 2.3.5(b), o sentido da componente  $x$  de fluxo do fônôn é invertida. O vetor de rede recíproca  $G$ , paralelo ao eixo  $K_x$ , tem o comprimento de  $2\pi/a$ , onde  $a$  é a constante de rede do cristal. Nos processos N e U, a energia é conservada, de modo que para as frequências tem-se  $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$ , mas o momento só é conservado no processo N (KITTEL, 1996).

A Figura 2.3.6 mostra a identidade de onda curta e onda longa em uma rede. Em virtude do deslocamento da onda estar definido somente nos pontos de rede, a propagação de uma onda curta fora da 1ª zona de Brillouin ( $\lambda_2$ ) é idêntica a uma onda longa ( $\lambda_1$ ), dentro da 1ª zona. A periodicidade da rede em  $G = 2\pi/a$  resulta na possibilidade de espalhamento com reversão da direção de propagação da onda: nesta figura a onda ( $\lambda_1$ ) pode ser vista como a componente de uma onda, que sofre uma interação *umklapp* no ponto X, e a onda ( $\lambda_2$ ) corresponde às mudanças produzidas na frequência e no sentido de propagação.

<sup>43</sup> Considerando os comprimentos de onda da Figura 2.2.7, o valor máximo do vetor de onda é  $K_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a$  e o valor mínimo é dado por  $K_{\min} = 2\pi/\lambda_{\max} = \pi/L$ . A zona  $-\pi/a \leq K \leq +\pi/a$ , de largura  $G = 2\pi/a$  contém todos os valores independentes possíveis dos vetores de onda.

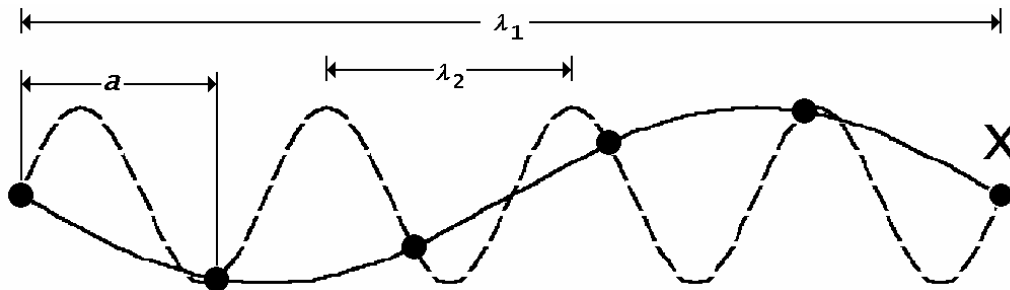


Figura 2.3.6 - Identidade entre onda curta e onda longa  
 Fonte: (LEVY, 1968)

O transporte de calor em sólidos cristalinos está relacionado com o fluxo de fônons. Este por sua vez é causado pelo gradiente de temperatura. O aumento da temperatura significa maior concentração de fônons. Os fônons são espalhados por outros fônons e imperfeições do cristal, os fônons têm a velocidade do som e, portanto, poder-se-ia supor que a condução de calor também ocorresse com esta velocidade. Entretanto, efeitos inarmônicos (afastamentos da lei de Hooke) presentes na rede cristalina resultam no espalhamento dos fônons e limitam a velocidade da condução de calor nos sólidos (WERT e THOMSON, 1964).

Na Figura 2.3.5(a) vê-se que o processo N não muda a direção do fluxo de energia e que o momento do cristal é conservado. Os processos N não introduzem resistência térmica, mas afetam o transporte de calor indiretamente, pois convertem fônons de baixa frequência (= grande comprimento de onda), com pequena chance de espalhamento, em fônons de alta frequência (= pequeno comprimento de onda), para os quais é elevada a possibilidade de espalhamento (BODZENTA, 1999). Os processos U, por outro lado, alteram a direção do fluxo e este fato contribui para a resistividade térmica do material (BLAKEMORE, 1969). Em sólidos policristalinos, os espalhamentos resultantes de processos *umklapp* (= com alteração de momento), responsáveis pela resistividade térmica dos materiais, são constituídos por: (a) espalhamento *umklapp* fônon-fônon; (b) espalhamento fônon-limites do cristal; (c) espalhamento fônon-defeitos pontuais; (d) espalhamento fônon-defeitos extensos; e (e) espalhamento fônon-deslocações. Os espalhamentos (b) a (e) são genericamente chamados de espalhamentos geométricos.

Os obstáculos mais importantes para uma onda são aqueles de dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda. Assim, os defeitos pontuais são centros espalhadores de onda na região de temperatura intermediárias ou altas, os defeitos mais extensos, deslocações, por exemplo, são importantes somente em temperaturas

intermediárias e, finalmente, os limites de contorno de grão e dimensões externas da amostra são significativos em temperaturas baixas. Ressalta-se, entretanto, que a resistividade térmica não aumenta linearmente com a concentração de defeitos.

Não é suficiente ter meios para limitar o livre percurso médio, mas são necessários, ainda, os meios para o estabelecimento da distribuição de equilíbrio térmico local dos fônons. Per si, a interação de fônons com uma imperfeição estática ou um limite do cristal não promove o equilíbrio térmico, pois tais colisões não alteram a energia do fônons. Na interação de fônons no processo N (normal – Figura 2.3.5(a)) não há perda de energia e nem alteração de momento. No processo U (*umklapp* – Figura 2.3.5(b)) não há perda de energia mas sim alteração de momento. A alteração do momento permite alcançar o equilíbrio térmico local dos fônons, de forma similar ao transporte de calor pelas moléculas de um gás. Em temperaturas média e alta ( $T > \theta_D$ ), uma parte significativa das colisões entre fônons ocorre dentro do processo U (KITTEL, 1996).

A partir da teoria cinética dos gases é obtida a seguinte expressão para a condutividade térmica (KITTEL, 1996):

$$k = \frac{1}{3} \cdot c \cdot v_p \cdot \ell \quad (2.3.4.12)$$

onde  $c$  é o calor específico por unidade de volume,  $v_p$  é a velocidade média das partículas e  $\ell$  é o livre percurso médio das partículas entre duas colisões. Este resultado foi inicialmente aplicado por Debye para descrever a condutividade térmica em sólidos dielétricos, com  $c$  sendo o calor específico,  $v_p$  sendo a velocidade e  $\ell$  sendo o livre percurso médio dos fônons.

O calor nos sólidos é conduzido por meio de vários elementos transportadores: elétrons, ondas de rede (fônons), excitações magnéticas e, em alguns casos, radiação eletromagnética. A condutividade térmica total é composta, aditivamente, pelas contribuições de cada tipo de transportador, de modo que:

$$k = \frac{1}{3} \sum_i c_i \cdot v_i \cdot \ell_i \quad (2.3.4.13)$$

onde o subscrito  $i$  denota o tipo de elemento transportador,  $c_i$  é a contribuição de cada elemento para o calor específico por unidade de volume,  $v_i$  é a velocidade do elemento transportador (considerado como uma partícula e que, no caso de ondas, é a velocidade de grupo) e  $\ell_i$  é o livre percurso médio adequadamente definido para as interações de cada elemento transportador (TOULOUKIAN, 1970a).



Enquanto os elétrons livres são os mais importantes transportadores de energia nos metais, freqüentemente contribuindo mais que as vibrações de rede, as vibrações de rede são os transportadores mais importantes, quando não únicos, em cristais isolantes. Em materiais semicondutores e em temperaturas elevadas, os elétrons podem se tornar transportadores importantes de energia e ainda limitar o livre percurso médio das ondas de rede por meio das interações fônon-elétron (TOULOUKIAN et al., 1970a).

### Transporte por Ondas de Rede (Fônons)

As vibrações térmicas dos átomos em um cristal perfeito podem ser descritas em termos de oscilações harmônicas de cada átomo no entorno de sua posição de equilíbrio. Embora esta descrição simples possa ser suficiente para muitos propósitos, ela não considera as interdependências de oscilações dos átomos vizinhos ou da transferência de energia vibracional de um átomo para o próximo. A melhor descrição considera as vibrações térmicas como originárias da superposição de ondas progressivas (ondas de rede) que são modos normais (longitudinal e transversais) do cristal, que se propagam em grupo (velocidade de grupo) e, portanto, são os elementos transportadores de energia térmica.

Estas ondas ocupam um espectro de freqüências. Em baixas freqüências ou grandes comprimentos de onda, comportam-se como ondas elásticas em um meio contínuo; em maiores freqüências ou pequenos comprimentos de onda, a estrutura de átomos da rede cristalina resulta em efeitos de dispersão ou afastamento do comportamento linear na relação entre  $\omega$  e  $K$ .

No caso das ondas de rede, a equação 2.3.4.13 é dada por:

$$k = \frac{1}{3} \sum_j c_j \cdot v_g \cdot l_j \quad (2.3.4.14)$$

ou

$$k = \frac{1}{3} \sum_j \frac{c_j \cdot l_j^2}{\tau_j} \quad (2.3.4.15)$$

onde  $c_j$  é a contribuição das ondas de rede  $j$  para o calor específico por unidade de volume,  $v_g$  é a velocidade de grupo das ondas  $j$ ,  $l_j$  é o livre percurso médio e  $\tau_j = l_j/v_g$  é o chamado tempo de relaxação das ondas  $j$ . Quando o comprimento de onda,  $\lambda$ , é grande em comparação com o espaçamento interatômico, a freqüência  $\nu$  é uma função linear do vetor de onda  $K$  ( $=2\pi/\lambda$ ), e a velocidade

de grupo, conforme equação 2.2.6.9, é  $v_g = \frac{v}{(1/\lambda)} = \frac{\omega}{K} = \text{constante}$  (= velocidade de propagação do som no sólido). Esta condição é dada pela porção linear dos modos acústicos nas figuras 2.2.8 e 10. Em frequências maiores ou comprimentos de ondas curtos, a estrutura de átomos conduz à dispersão, ou seja, ao afastamento da relação linear entre a frequência  $\nu$  e o vetor de onda  $K$ . Neste caso, a velocidade apropriada para descrever o transporte de energia na equação 2.3.4.14 é a velocidade de grupo  $v_g(\nu) = \frac{d\nu}{d(1/\lambda)} = \frac{d\omega}{dK} \neq \text{constante}$  (TOULOUKIAN et al., 1970a).

As ondas de rede dos modos óticos descrevem os movimentos relativos de átomos na célula unitária. Estas ondas têm velocidades de grupo pequenas e contribuem relativamente menos para o transporte de energia do que as ondas dos modos acústicos.

Uma variedade de processos pode limitar o livre percurso médio dos fônons  $\ell$  e, por conseguinte, restringir os valores da condutividade térmica e da dissipação de energia a partir de ondas elásticas térmicas. Os processos principais nesta limitação são os espalhamentos por imperfeições cristalinas (espalhamentos geométricos) e por outros fônons. Se mais de um processo  $i$  está operativo, o valor efetivo de  $1/\ell_j$ , para as ondas  $j$ , é determinado pela adição dos valores  $1/\ell_i$  de cada processo, o que corresponde aproximadamente a aditividade das resistências térmicas:

$$\frac{1}{\ell_j} = \sum_i \frac{1}{\ell_i} \quad (2.3.4.16)$$

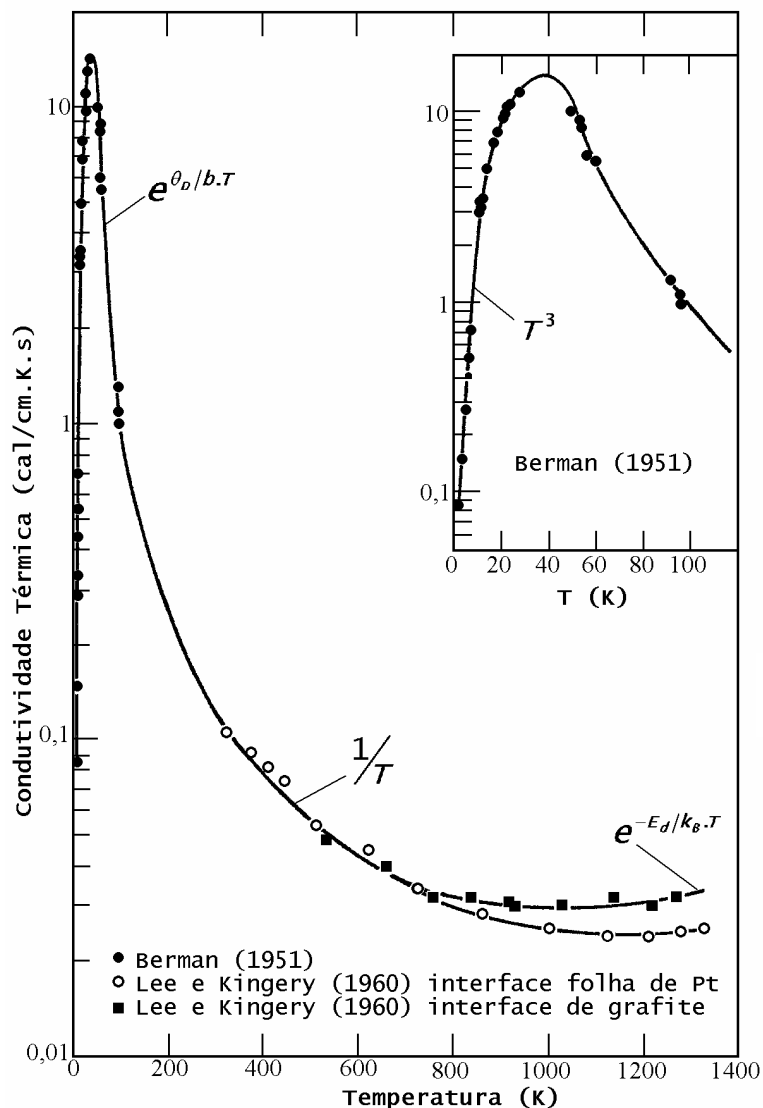
O mais fundamental destes processos é a interação *umklapp* fônon-fônon. Em temperaturas baixas, o livre percurso médio deste processo  $\ell_u$  torna-se grande ( $1/\ell_u$  pequeno), de modo que outros efeitos ( $1/\ell_i$  maiores) passam a ser dominantes. Contudo, para a maioria dos materiais cerâmicos à temperatura ambiente ou acima, a interação fônon-fônon e o espalhamento resultante de imperfeições da rede são os processos de maior importância (KINGERY, 1976).

Para um monocristal em temperaturas muito baixas, o livre percurso médio do fônon é determinado pelos limites dimensionais do cristal, de modo que (TOULOUKIAN et al., 1970a):

$$k(T) = \frac{1}{3} c(T) v_g L \quad (2.3.4.17)$$

onde  $L$  é da ordem da menor dimensão linear da amostra.

Esta equação mostra que, na faixa de temperaturas muito baixas, a dependência da condutividade térmica com a temperatura é controlada pela dependência do calor específico com a temperatura. Este resultado é mostrado na Figura 2.3.7 pela região de dependência  $T^3$ . Em agregados policristalinos, o percurso médio do fônon,  $L$ , pode não ser determinado pelas dimensões externas da amostra, mas sim pelo tamanho dos grãos, da ordem de dezenas de microns. O resultado no policristal é a redução da condutividade térmica e a extensão da região da dependência  $k(T) \propto c(T) \propto T^3$  para temperaturas maiores que no caso do monocristal.



Fonte: (KINGERY et al., 1976)

Figura 2.3.7 - Condutividade térmica de um monocristal de alumina

Em temperaturas abaixo da temperatura de Debye, as vibrações da rede não podem ser representadas como vibrações independentes de átomos individuais (modelo de Einstein), mas é essencial a representação destas vibrações em termos de uma superposição de

ondas de rede (modelo de Debye). A resistência térmica (= inverso da condutividade térmica) é gerada predominantemente por processos *umklapp*. Desde que as ondas térmicas importantes têm frequências baixas (vetores de onda pequenos e comprimentos de onda longos), os processos U ocorrem somente como um resultado da interação ocasional com uma onda de alta frequência, de modo que a onda resultante tenha o vetor de onda alterado e redirecionado, como ilustrado na Figura 2.3.5(b). A probabilidade de existência deste fônon de alta frequência reduz-se exponencialmente na medida em que a temperatura é reduzida, de modo que menor concentração deste fônon significa menos interações, menor resistividade térmica e, por fim, maior condutividade térmica. Portanto, a dependência da condutividade térmica com a temperatura é expressa pela relação exponencial, mostrada na Figura 2.3.7:

$$k(T) \propto e^{\theta_D/b.T} \quad (2.3.4.18)$$

onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye e  $b$  é um fator dependente da estrutura do cristal (TOULOUKIAN et al., 1970a)

O comportamento exponencial da condutividade térmica é interrompido quando o livre percurso médio alcança dimensões macroscópicas. Neste ponto  $k$  alcança um máximo e, na redução subsequente da temperatura, a condutividade é controlada somente pelo calor específico, como expresso pela equação 2.3.4.17. Esta transição da dependência da condutividade térmica na região de baixas temperaturas está destacada na Figura 2.3.7.

O máximo da condutividade térmica é particularmente sensível a todos os tipos de imperfeições cristalinas. A condutividade térmica neste ponto pode até mesmo ser reduzida por efeito da variação de massa resultante da distribuição isotópica natural.

A Figura 2.3.7 mostra então que, em temperaturas baixas onde o livre percurso médio tem a dimensão da amostra; os efeitos de limites geométricos predominam e a condutividade reduz-se a zero a 0 K, acompanhando a variação do calor específico. Para um determinado valor de temperatura, a condutividade térmica alcança um máximo e a interação fônon-fônon conduz ao comportamento da forma  $k \sim \exp(\theta_D/b.T)$ . Esta dependência exponencial da temperatura muda para um comportamento da forma  $k \sim 1/T$  na medida em que a temperatura aumenta para níveis acima da temperatura de Debye. Em temperaturas suficientemente elevadas, o livre percurso médio decresce para valores próximos do espaçamento de rede e a condutividade térmica atinge um valor independente da temperatura.

Em temperaturas ainda maiores, a condutividade térmica é aumentada por processos dependentes de defeitos de rede e eletrônicos,  $\exp(-E_d/k_B \cdot T)$ .

A correlação semi-empírica, normalmente, ajustada às medidas experimentais de condutividade térmica tem a forma geral:

$$k_{(1-p)} = f(p) \cdot k_o \quad (2.3.4.19)$$

$$k_o = f_1(T) + f_2(T) \quad (2.3.4.20)$$

onde:

$k_{(1-p)}$  = condutividade térmica do sólido com porosidade  $p$ ;

$k_o$  = condutividade térmica do sólido com porosidade  $p_o$  de referência (usualmente,  $1-p = 100\%$  ou  $95\%DT$ );

$f(p)$  = fator de correção do efeito da porosidade;

$f_1(T) = 1/(a_0 + a_1 \cdot T)$  ou  $1/(a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2)$  = componente de rede dos processos ativos no espalhamento de fônons em temperaturas intermediárias e altas (normalmente  $T > 0$  °C);

$a_0$  = constante de ajuste positiva, associada com o livre percurso médio dos fônons em uma temperatura de referência;

$a_1$  = constante de ajuste positiva, associada com dependência linear da temperatura no espalhamento de fônons;

$a_2$  = constante de ajuste positiva, associada com dependência da temperatura do espalhamento secundário de fônons; e

$f_2(T)$  = componente de alta temperatura associada com o desvio da condutividade térmica em relação à componente de rede.

Na modelagem dos dados de condutividade térmica por diversos autores, a componente  $f_2(T)$  assume formas que representam a energia radiante,  $f_2(T) \sim T^3$ , ou de defeitos de rede,  $f_2(T) \sim \exp(-E_d/k_B \cdot T)$ .

O fator de correção da porosidade é expresso, usualmente, pela equação de Loeb ou de Maxwell-Eucken, respectivamente na forma de (HAGRMAN, 1994):

$$f(p) = \frac{k_{1-p}}{k_o} = 1 - \alpha_p \cdot p \quad (2.3.4.21)$$

$$f(p) = \frac{k_{1-p}}{k_o} = \frac{1 - p}{1 - \beta_p \cdot p} \quad (2.3.4.22)$$

onde  $p$  é a fração volumétrica de poros,  $\alpha_p$  e  $\beta_p$  são parâmetros de ajuste para o efeito da porosidade e, eventualmente, considerados linearmente dependentes da temperatura.

Na revisão de dados do UO<sub>2</sub>, RONCHI et al. (1999) expressaram a condutividade térmica como:

$$k_{95\%DT} = \frac{1}{a_0 + a_1.T} + \frac{b_0}{T^{5/2}} \cdot e^{-b_1/T} \quad (2.3.4.23)$$

onde o segundo termo a direita da equação foi associado com a contribuição de pequenos polarons<sup>44</sup> ambipolar.

Na modelagem da condutividade térmica do UO<sub>2</sub> pelo MATPRO (HAGRMAN, 1994) é usado o formato:

$$k_{(1-p)} = \left( \frac{\rho\%}{1 + (6,5 - 0,00469.T') \cdot (1 - \rho\%)} \right) \cdot \left( \frac{c_v}{(a_0 + a_1.T'') \cdot (1 + 3 \cdot \varepsilon_\alpha)} \right) + 5,2997 \times 10^{-3} \cdot T \cdot e^{(-13358/T)} \cdot \left( 1 + 0,169 \cdot \left( \frac{13358}{T} + 2 \right)^2 \right) \quad (2.3.4.24)$$

onde

$k_{(1-p)}$  é a condutividade térmica em (W/m.K) para a porosidade  $p$ ;

$\rho\%$  é a fração da densidade teórica  $\rho_g/\rho_{DT} = 1 - p$ , conforme equação 2.3.1.11 e onde  $p$  é a fração de porosidade;

$c_v$  é a contribuição dos fônons para o calor específico a volume constante (J/kg.K);

$\varepsilon_\alpha$  é a deformação térmica linear para temperaturas acima de 300 K;

$T$  é a temperatura do UO<sub>2</sub> (K);

$f(\rho\%, T') = \frac{\rho\%}{1 + (6,5 - 0,00469.T') \cdot (1 - \rho\%)}$  é fator de correção da porosidade, definido para temperaturas,  $T'$ , menores que 1364 K; igual a 1 (= sem efeito da porosidade) para temperaturas maiores que 1834 K, e valores interpolados na faixa de 1364 a 1834 K;

$f_1(c_v, \varepsilon_\alpha, T'') = \frac{c_v}{(a_0 + a_1.T'') \cdot (1 + 3 \cdot \varepsilon_\alpha)}$  é o termo de condutividade térmica de rede, definida para temperaturas do UO<sub>2</sub>,  $T''$ , menores que 1800 K, com  $T'' = 2050$  K para temperaturas maiores que 2300 K, e valores interpolados na faixa de 1800 a 2300 K;

$a_0 = 0,339 + 12,6 \cdot |2 - O/M|$ , em (m.s/kg), é o fator para a contribuição dos defeitos pontuais no livre percurso médio dos

<sup>44</sup> Um elétron de condução em uma rede elástica e deformável atrai os íons positivos e repele os íons negativos de forma similar à polarização da Figura 2.2.18. O polaron é formado pelo elétron e o campo de deformação a ele associado (KITTEL, 1996).

fônons na rede, e onde  $|2 - O/M|$  é o valor absoluto do desvio da estequiometria;

$a_1 = 0,06867$ , em (m.s/kg.K), é o fator para a contribuição, dependente da temperatura, dos espalhamentos fônon-fônon no livre percurso médio dos fônons na rede; e

$$f_2(\tau) = 5,2997 \times 10^{-3} \cdot \tau \cdot e^{(-13358/\tau)} \cdot \left( 1 + 0,169 \cdot \left( \frac{13358}{\tau} + 2 \right)^2 \right) \quad \text{representa a}$$

contribuição eletrônica (pares de buracos e elétrons) e é válida para a faixa de 90 a 100% da densidade teórica.

Em relação a base de dados do  $UO_2$  estequiométrico, o desvio padrão da equação 2.3.4.23 é de 0,2 w/m.K.

### 2.3.4.3 Difusividade Térmica

Em um processo de condução de calor em que a temperatura não seja constante, a taxa de variação com o tempo depende da razão da condutividade térmica  $k$  e a capacidade térmica por unidade de volume  $\rho \cdot c_p$ . Esta razão é denominada difusividade térmica:

$$\delta = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (2.3.4.25)$$

Basicamente, a difusividade térmica apresenta uma dependência com a temperatura e a porosidade similar a da condutividade térmica, na faixa de temperaturas intermediárias e altas.

### 3 METODOLOGIA E MATERIAIS

O desenvolvimento proposto no presente trabalho é aplicado aos materiais  $UO_2$  e  $Al_2O_3$ . O óxido de urânio,  $UO_2$ , foi selecionado por ser o material de uso em varetas combustíveis de reatores nucleares, onde são marcantes as condições de gradiente e de transiente. A alumina,  $Al_2O_3$ , é um material cerâmico que pode ser manipulado sem a necessidade de medidas de radioproteção e é utilizado como isolamento térmico nas extremidades da coluna combustível. Entretanto, para fins de validação do modelo de variações relativos, outros materiais são também utilizados.

A quantidade de medidas das propriedades atualmente existentes para a alumina e a urânia permite um tratamento estatístico apropriado destas medidas. O ajuste de formas funcionais a estes dados pressupõem que as medidas já realizadas apresentem uma dispersão no entorno dos valores reais ou mais prováveis das propriedades térmicas. Esta dispersão conteria contribuições aleatórias dos processos de medida e, eventualmente, tendências resultantes das técnicas utilizadas. As formas funcionais contínuas e de integração analítica são as mais convenientes. Alguns autores da literatura aberta têm preferido a forma polinomial, que são contínuas e de integração simples (FINK, 2000). Teoricamente, contudo, a forma funcional, para a dependência da propriedade térmica com a temperatura, deve considerar as contribuições de cada processo físico. De fato, como afirmado por BROWNING et al. (1983), a forma funcional deve conter as contribuições dos principais processos físicos. Entretanto, devido às complexidades dos sólidos cristalinos, dificilmente conterá todos os processos atuantes.

No Guia de Avaliação de Dados do NIST estão relacionadas as quatro práticas e os respectivos objetivos, que se inserem em quatro estágios do processo de avaliação de dados e que foram adaptados para o presente trabalho:



<i>Prática</i>	<i>Objetivo</i>
<b>Pesquisa e Coleta de Dados</b> ▪ pesquisas inicial, progressiva e regressiva	Acesso aos dados disponíveis
<b>Avaliação Básica</b> ▪ identificação, descrição e comparação	Comparação e transposição das medidas experimentais para uma referência comum
<b>Análise Relacional</b> ▪ avaliação cruzada	Verificação da consistência
<b>Modelamento</b> ▪ análise de regressão de formas funcionais baseada em princípios fundamentais	Redução dos dados a modelos confiáveis e consistentes na forma de expressões matemáticas analíticas e integráveis

A metodologia aplicada no presente trabalho está resumida no fluxograma da Figura 1.6. Cada atividade deste fluxograma vincula-se diretamente com os objetivos acima apresentados. Resumidamente a metodologia é descrita como:

**Análise da Teoria** (incluindo os fundamentos da equação de condução de calor): é realizada a pesquisa inicial de fontes temáticas (livros, relatórios e periódicos) disponíveis na Biblioteca do CDTN/CNEN e, por meio de palavras chaves, em bases eletrônicas de dados e informações da CAPES e outras de livre acesso pela Internet, bem como via pesquisa avançada do sistema Google. São realizadas pesquisas progressivas em fontes que se mostram apropriadas, tais como sítios de universidades, e pesquisas regressivas a partir de referências da documentação analisada. O texto básico é sumariado e são determinadas as necessidades para a pesquisa e coleta de dados das propriedades físicas e térmicas de interesse.

**Pesquisa e Coleta de Dados:** Pesquisas inicial, progressiva e regressiva são conduzidas de forma similar às realizadas na revisão da teoria. Os dados são coletados a partir de equações, tabelas e gráficos presentes nas fontes acessadas. Os gráficos são digitalizados e os pontos experimentais e escalas são lidos, em coordenadas de pixel, com o programa Corel Photo Paint. Posteriormente, os dados são convertidos para a escala apropriada em Planilha do Microsoft Excel. Quando possível, as leituras obtidas são comparadas com leituras similares realizadas e

registradas em bancos de dados de instituições de pesquisa, com por exemplo o INSC-Matprop do ANL ([www.insc.anl.gov/matprop](http://www.insc.anl.gov/matprop)). Mesmo considerando as limitações da recuperação de dados a partir de gráficos, as comparações realizadas apresentaram desvios insignificantes (menores que 1%) nos valores lidos. As referências primárias de dados de propriedades térmicas utilizadas neste trabalho são aquelas citadas no banco de dados INSC-Matprop do ANL, TOULOUKIAN (1970a, 1970b), FINK (2000), a base de dados MATWEB ([www.matweb.com](http://www.matweb.com)) e a relação de fontes do Anexo V.

**Análise e Redução dos Dados:** no ajuste dos funcionais teóricos aos dados experimentais é utilizado o programa computacional especializado Table Curve 3D. A técnica de ajuste por mínimos quadrados é aplicada em escala normal das grandezas e, eventualmente, em escala logarítmica. As adequações dos modelos são avaliadas em termos dos coeficientes de correlação. A análise de consistência (avaliação cruzadas dos modelos) é verificada em Planilha Excel com o critério de menor somatório para mínimos quadrados aplicados aos desvios relativos.

**Cálculos de Evolução da Temperatura:** estes cálculos são realizados com a programação das expressões em planilhas do Microsoft Excel e no programa computacional Table Curve 3D.

#### 4 MODELAGEM E APLICAÇÃO

Resolver a equação de condução de calor, a partir da transformação baseada nas propriedades térmicas equivale a resolver, dentro do sistema, a relação entre as propriedades térmicas (equação 1.7):

$$k = \delta \cdot \rho \cdot c_p \quad (4.1.1)$$

que, em termos do balanço de energia na condição de equilíbrio, corresponde a:

$$\int_{T_r}^T k \cdot dT = \int_{T_r}^T \delta \cdot \rho \cdot c_p \cdot dT \quad (4.1.2)$$

A variação da entalpia de um sólido cristalino é dada pela integral do calor específico (equação 2.2.1.13), ou seja:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (4.1.3)$$

A substituição da relação entre o calor específico a pressão constante,  $c_p$ , e o calor específico a volume constante,  $c_v$ , permite expressar a variação da entalpia como (equação 2.2.1.14):

$$\Delta H = \int \left( c_v + \frac{T \cdot \nu \cdot \gamma^2}{\kappa} \right) \cdot dT = \Delta U_v + \Delta U_\alpha \quad (4.1.4)$$

onde  $\Delta U_v = \int c_v \cdot dT$  é a variação da energia interna, associada com a vibração harmônica dos átomos na rede cristalina, e  $\Delta U_\alpha = \int \frac{T \cdot \nu \cdot \gamma^2}{\kappa} \cdot dT$  é a contribuição da expansão térmica, que resulta da vibração inarmônica destes átomos (BROWNING, 1981).

Conforme BROWNING (1981), a variação total da entalpia é constituída pela soma de variações individuais da energia interna:

$$\Delta H = \sum_i \Delta U_i \quad (4.1.5)$$

onde  $i$  representa as componentes dos fônons de rede harmônicos, dos fônons de rede inarmônicos, dos defeitos de rede e dos defeitos eletrônicos. A partir da propriedade aditiva para as variações da energia interna resulta a composição do calor específico expressa na forma da equação 1.8:

$$c_p(T) = c_v(T) + c_\alpha(T) + c_d(T) \quad (4.1.6)$$

onde  $c_i = (\partial \Delta U_i / \partial T)_p$  e  $\Delta U_i$  é a variação da energia interna, por unidade de volume, resultante do processo  $i$ .

Em sua grande maioria, os defeitos de rede são modelados por uma expressão analítica exponencial:  $\Delta U_d = A \cdot \exp(-h_d/k_B \cdot T)$ , como exposto na seção 2.2.8. O termo  $\Delta U_\alpha$ , associado com a expansão térmica, pode ser aproximado por uma relação linear entre o coeficiente de expansão térmica e o calor específico a volume constante de cristais iônicos, conforme exposto na seção 2.2.7.

A capacidade térmica a volume constante, que permitiria determinar a componente  $\Delta U_v$ , é modelada pela equação 2.3.3.4

$$C_v = \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v = k_B \cdot \int \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dN_v = k_B \cdot \int \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot g(\nu) \cdot d\nu \quad (4.1.7)$$

com  $x = h \cdot \nu / k_B \cdot T$  e  $g(\nu)$  é a distribuição de frequências.

O modelo de Einstein, com  $g(\nu) = \text{constante}$ , resulta em uma expressão analítica mas com limitações em temperaturas baixas e médias. O modelo de Debye, com  $g(\nu) = \nu^2$ , resulta em uma integral sem solução analítica. Assim, o modelo de variacionais relativos, desenvolvido e proposto abaixo, é uma expressão para o calor específico que permite resolver analiticamente a integral da equação 4.1.7 bem como a relação entre outras variáveis termodinâmicas.

#### 4.1 Modelo dos Variacionais Relativos

O modelo dos variacionais relativos é proposto neste trabalho para o ajuste e a redução de dados de propriedades térmicas dos sólidos. A motivação principal deste desenvolvimento é a obtenção de expressões analíticas para as propriedades térmicas dos sólidos, em particular da componente vibracional do calor específico, uma vez que o modelo de Einstein é limitado na representação dos dados experimentais em temperaturas baixas e o modelo de Debye não é analítico na faixa de temperaturas média e alta. Um modelo analítico amplia as possibilidades de análise da consistência dos dados experimentais disponíveis na literatura.

Conforme seção 2.3.3.1, a distribuição de frequências no modelo de Debye é dada por:

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \cdot \nu^2 = \frac{9 \cdot N}{\nu_m} \cdot z^2 \quad (4.1.8)$$

onde  $z = \nu / \nu_m$  define a grandeza termodinâmica reduzida, uma vez que a frequência máxima permitida no sistema é  $\nu_m$ . Similarmente, a distribuição de frequências normalizadas  $G_n(\nu)$  é definida por:

$$G_n(\nu) = \frac{g(\nu)}{9N/\nu_m} = z^2 \quad (4.1.9)$$

No modelo de variacionais relativos, as variáveis são expressas na forma reduzida.

#### 4.1.1 Calor Específico

Uma observação experimental importante, sobre o calor específico dos materiais, é a convergência para o valor de  $3.R$  ( $= 3.N_A.k_B \approx 5,96 \text{ cal/mol.K}$ ) estabelecido pela lei de Dulong-Petit e demonstrado por Boltzmann por meio de considerações termodinâmicas clássicas. Esta convergência foi apontada na Figura 2.3.2 para o calor específico do  $Al_2O_3$  e  $NaCl$ . O comportamento de convergência é observado também para o coeficiente de expansão térmica, como mostrado na mesma Figura. A expectativa de variação linear da deformação térmica com a temperatura, que resulte no coeficiente de expansão térmica constante, é apontada pela equação 2.3.3.10.

Portanto, a dependência do calor específico com a temperatura, proveniente das vibrações harmônicas da rede cristalina, pode ser estabelecida como:

$$\frac{c_v}{3.R} = F(T) \quad \begin{array}{l} = 1 \\ 0 < F(T) < 1 \\ = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{para } T > \theta \\ \text{para } 0 < T \leq \theta \\ \text{para } T = 0 \end{array} \quad (4.1.10)$$

que, como é demonstrado nesta seção, corresponde a uma função de distribuição normalizada, com  $c_v$  representando a variação do calor específico entre as temperaturas de  $0$  e  $T$ ,  $3.R$  representando a variação máxima possível e com  $\theta$  sendo o alcance da convergência.

Os modelos de Einstein e de Debye, que representam o componente de vibração da rede para o calor específico dos sólidos, convergem para o limite  $3.R$ , estabelecido por Dulong-Petit. A diferença principal entre os dois modelos é dada pela dependência com a temperatura na região de temperaturas baixas e médias. O modelo de Einstein, com uma dependência exponencial na faixa de temperaturas baixa e média, foi pioneiro em estabelecer uma variação do calor específico com a temperatura. O modelo de Debye resulta em uma solução numérica, para esta dependência na faixa de temperaturas médias e baixas, e uma aproximação analítica, lei  $T^3$ , na faixa de temperaturas próximas a  $0 \text{ K}$ .

A hipótese, admitida no modelo de Einstein, dos átomos vibrarem independentemente com a mesma frequência corresponde uma aproximação ao modo de vibração ótico, como indicado pelos

resultados da Figura 2.2.11 com as distribuições de frequências aproximadamente constantes para os modos LO e TO. Este fato justifica o ajuste do modelo de Einstein aos dados de temperaturas elevadas. No modelo de Debye, a hipótese do sólido como um meio contínuo corresponde à propagação de ondas com grandes comprimentos de onda (= baixas temperaturas) em relação ao parâmetro de rede. Esta descrição corresponde à propagação de ondas acústicas que são as principais transportadoras de energia na comparação com as ondas óticas. Deste fato resulta o melhor ajuste do modelo de Debye aos dados experimentais quando comparado com o ajuste do modelo de Einstein. Contudo, enquanto o modelo de Einstein é analítico e integrável, o modelo de Debye é uma integral numérica que, também, apresenta limitações na faixa de temperaturas intermediárias. Esta limitação surge quando os comprimentos de onda já não são tão longos. Finalmente, é difícil admitir que os espectros das Figuras 2.2.12 a 2.2.15 sejam descritos pela frequência única do modelo de Einstein, mesmo que esta frequência seja a média da distribuição, ou ainda pela variação quadrática de frequências do modelo de Debye.

No entorno do ponto de equilíbrio, o átomo vibra com frequências e amplitudes que dependem das interações com os vizinhos mais próximos. Estas vibrações são quânticas e orientadas no espaço de modo a minimizar a energia interna. Estas observações introduzem a variação discreta ou quântica para as grandezas envolvidas. A presença de variáveis discretas é enfatizada pela representação de pontos nas curvas de dispersão teóricas das Figuras 2.2.8 e 2.2.10. Os picos de frequências agudos das Figuras 2.2.12 a 2.2.15 são obtidos em função da densidade de osciladores ativados e/ou da proximidade ou degenerescência dos modos. Estes picos agudos representam distribuições com máximos definidos e variâncias pequenas. Considerando o conjunto de substâncias nestas Figuras, a forma e o alcance dos espectros destacam os efeitos das ligações atômicas, das estruturas cristalinas e da temperatura.

Como uma distribuição cumulativa de variáveis discretas, o calor específico é obtido pela consideração dos modos de vibração:

$$\frac{C_v}{3 \cdot R} = \sum_{j=1}^{N_{mv}} \frac{C_{vj}}{3 \cdot R} = \sum_{j=1}^{N_{mv}} a_j \cdot F(x, b_j, c_j) \quad (4.1.11)$$

onde o somatório corresponde a determinação do calor específico a partir dos  $N_{mv}$  modos de vibração predominantes, tais como os picos que compõem os espectros das Figuras 2.2.12 a 2.2.15, e:

$a_i$  é a contribuição máxima (fração) do modo de vibração  $i$  para a variação  $3.R$  do calor específico;

$F(x, b_i, c_i)$  é a distribuição do modo de vibração  $i$ , em termos da variável  $x$  (amplitude, frequência, distância de separação interatômica, temperatura, etc.).

A distribuição é definida por valores de referência  $b_i$ , desvio padrão ou média  $c_i$  e assume valores:

$$\begin{aligned} F(x, b_i, c_i) &= 1 && \text{para } x > \theta_i \\ 0 < F(x, b_i, c_i) &< 1 && \text{para } 0 < x \leq \theta_i \\ F(x, b_i, c_i) &= 0 && \text{para } x = 0 \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

onde  $\theta_i$  é um valor característico de convergência da função  $F$ , de forma que na condição limite, como de temperaturas elevadas, são válidas as relações

$$c_v = \sum_{i=1}^{N_{mv}} c_{vi} = 3.R \cdot \sum_{i=1}^{N_{mv}} a_i = 3.R \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^{N_{mv}} a_i = 1 \quad (4.1.13)$$

ou seja,  $a_i$  é a fração de cada modo de vibração  $i$  no contexto da máxima variação,  $3.R$ , possível para o cristal.

A Figura 4.1.1 ilustra o calor específico de um sólido idealizado com dois modos de vibração. Na figura, a variável  $x$  representa, por exemplo, a temperatura. O modo 1 é ativado já para pequenos valores da temperatura  $x$ , enquanto o modo 2 é excitado a partir de um dado valor de temperatura. As contribuições dos modos  $i$  e o calor específico total são dados por:

$$\frac{c_{v1}}{3.R} = a_1.F_1 = a_1.F(x, b_1, c_1)$$

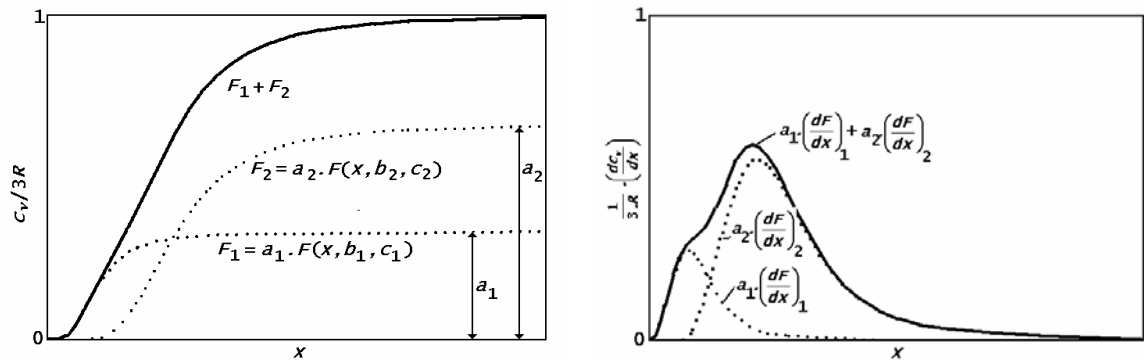
$$\frac{c_{v2}}{3.R} = a_2.F_2 = a_2.F(x, b_2, c_2)$$

$$\frac{c_v}{3.R} = \frac{c_{v1}}{3.R} + \frac{c_{v2}}{3.R} = a_1.F_1 + a_2.F_2$$

onde  $F_1$  e  $F_2$  são as distribuições dos modos 1 e 2, respectivamente.

Em temperaturas elevadas é alcançada a convergência  $F(x, b_1, c_1) = F(x, b_2, c_2) = 1$  e  $c_v/3.R = (c_{v1} + c_{v2})/3.R = a_1 + a_2 = 1$ . Ou seja,  $c_{v1} = a_1 \cdot 3.R$  e  $c_{v2} = a_2 \cdot 3.R$ , e  $a_1$  e  $a_2$  são portanto as frações máximas de contribuição dos modos 1 e 2, respectivamente, dentro da máxima variação  $3.R$  do sólido. A Figura 4.1.1(a) corresponde aos comportamentos do calor específico ou mesmo da deformação térmica ilustrado na Figura 2.3.2. Considerando que a temperatura esteja correlacionada com a frequência de vibração, a

Figura 4.1.1(b) corresponde ao espectro dos dois modos de vibração. O pico do modo 2 pode ser correlacionado com o modo de vibração ótico e o pico 1 com o modo de vibração acústico deste cristal. A Figura 4.1.1(b), portanto, corresponde aos espectros de frequências como os mostrados nas Figuras 2.2.12 a 2.2.15. Em um cristal real, várias curvas tipo 1 (acústica) e tipo 2 (ótica) podem estar presentes de acordo com o número de átomos por célula primitiva e conforme as direções cristalográficas.



(a) Calor específico

(b) Espectro dos modos de vibração

Figura 4.1.1 - Calor específico com 2 modos de vibração

O número de vibrações de rede ou fônons do cristal cresce com o aumento da temperatura. Este aumento da quantidade de fônons representa o aumento da energia interna do cristal. Como o número de átomos de um dado cristal é fixo, no modelo aqui proposto, a variação da energia é associada com o valor absoluto da variação do volume de ocupação do átomo, que resulte da variação em sua amplitude de vibração e da variação da frequência de vibração.

A distribuição  $F$  proposta neste trabalho tem a forma geral:

$$F_x^+ = \frac{y^3}{1 + y^3} \quad \text{para } y \geq 0 \quad (4.1.14)$$

$$F_x^+ = 0 \quad \text{para } y < 0 \quad (4.1.15)$$

ou sua forma complementar

$$F_x^- = \frac{1}{1 + y^3} \quad \text{para } y \leq 0 \quad (4.1.16)$$

$$F_x^- = 0 \quad \text{para } y > 0 \quad (4.1.17)$$

onde  $y = (x - b)/c$  é a variável reduzida da grandeza  $x$  em consideração, tal como amplitude, frequência, separação interatômica ou temperatura;  $c$  representa o desvio padrão ou a média da distribuição,  $b$  representa o valor de referência mínimo de  $x$  na distribuição  $F_x^+$  e o valor de referência máximo de  $x$  na distribuição  $F_x^-$ . Estas funções são ilustradas na Figura 4.1.2(a).



Para fins de automação, a variável  $y$  é redefinida em termos de valores absolutos  $y = |x - b|/c$  e a forma mais apropriada,  $F_x^+$  ou  $F_x^-$ , resulta se  $b$  é uma referência ou limite superior ou inferior.

As derivadas das duas distribuições estão mostradas na Figura 4.1.2(b) e são dadas pela mesma expressão:

$$\frac{dF_x^\pm}{dx} = \frac{3}{c} \left( \frac{y}{1 + y^3} \right)^2 \quad (4.1.18)$$

As integrações das distribuições, que, para o calor específico de vibração, representam a variação da energia interna  $\Delta U_v$ , tem a forma mostrada na Figura 4.1.2(c) e são expressões analíticas dadas por:

$$\int_b^z F_x^+ . dx = c \cdot \left( y - \frac{1}{6} \cdot \ln \left( \frac{(y + 1)^2}{y^2 - y + 1} \right) - \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left( \arctan \left( \frac{2 \cdot y - 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \right) \Bigg|_0^{\frac{z-b}{c}} \quad (4.1.19)$$

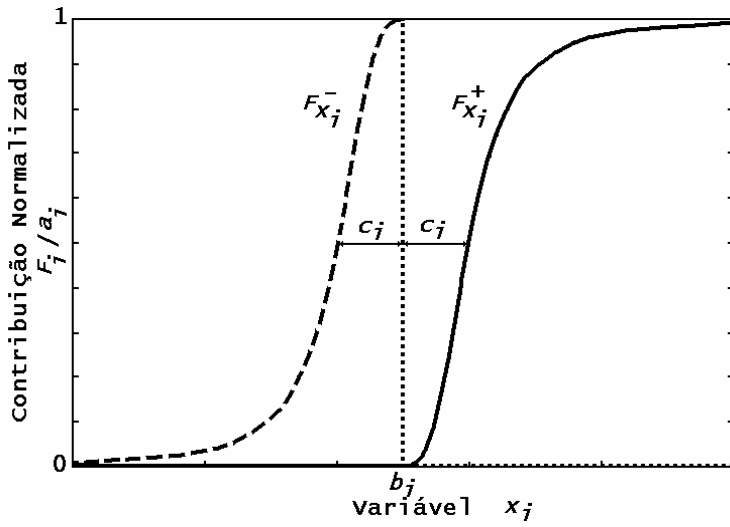
$$\int_z^b F_x^- . dx = c \cdot \left( \frac{1}{6} \cdot \ln \left( \frac{(y + 1)^2}{y^2 - y + 1} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left( \arctan \left( \frac{2 \cdot y - 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \right) \Bigg|_{\frac{z-b}{c}}^0 \quad (4.1.20)$$

Nas Figuras 4.1.2(a) e (b) é destacado o parâmetro  $c$  como valor médio da distribuição  $F$ . As equações 4.1.14 e 4.1.16 bem como Tabela 4.1 mostram que valor de 1/2, para  $F$  ou para  $y^3$ , é apropriado na identificação de referenciais médios e máximos :

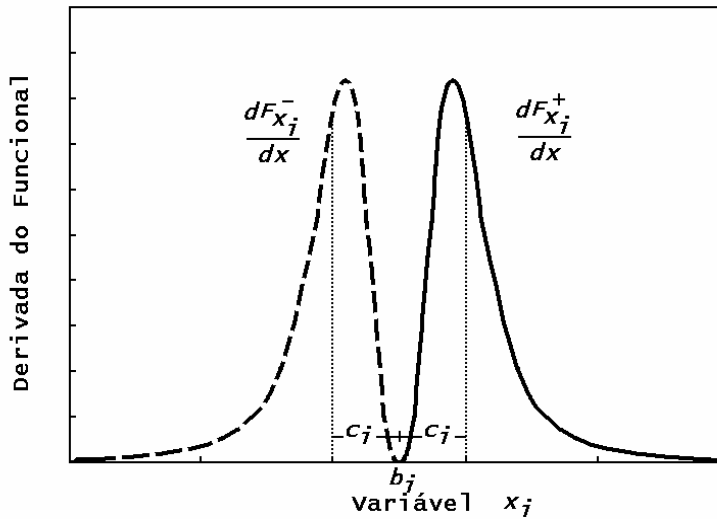
Tabela 4.1 - Pontos médio e de máximo das distribuições

$F$	$y^3$	$x$
1/3	1/2	$x_M = b \pm c \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{1/3}$
1/2	1	$\bar{x} = b \pm c$

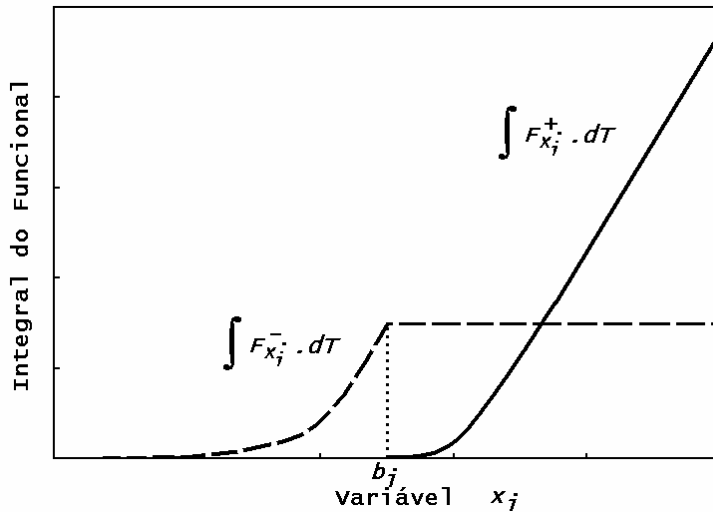
onde  $x_M$  são os pontos de máximo, para as derivadas das distribuições, e  $\bar{x}$  são os pontos médios para  $F^+$  e  $F^-$ . Conhecendo-se  $c$  e em relação ao ponto de referência  $b$ , sabe-se exatamente onde estão localizados os pontos  $x_M$  ou  $\bar{x}$ , que correspondem a metade da variação de  $y^3$  e  $F$ . Em função do comportamento assintótico não se conhece em que ponto  $x$  ocorre a convergência ( $F = 1$ ). Neste fato reside a importância de  $x_M$  ou  $\bar{x}$ .



(a) Função  $F$



(b) Derivação de  $F$



(c) Integração de  $F$

Figura 4.1.2 - Função, derivada e integral das distribuições  $F$  da variável reduzida  $y_i = \frac{x_i - b_i}{c_i}$

De modo a permitir o tratamento automatizado de dados e a considerar os limites de aplicação de  $F_x^+$  e  $F_x^-$ , estas funções são multiplicadas por funções de forma,  $f^+$  e  $f^-$ , que permanecem invariáveis tanto no processo de integração como de derivação:

$$f^+ = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{|x - b|}{x - b} \right) = 0 \text{ para } x < b \quad \text{para } F_x^+ \quad (4.1.21)$$

$$= 1 \text{ para } x > b$$

$$f^- = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{|x - b|}{x - b} \right) = 0 \text{ para } x > b \quad \text{para } F_x^- \quad (4.1.22)$$

$$= 1 \text{ para } x < b$$

Finalmente, o modelo é generalizado para a consideração da aglutinação ou características comuns, tais como um número de processos  $N$  (modos de vibração, expansão térmica, defeitos de rede) predominantes na determinação da variação da propriedade  $C$ :

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_M} = F_x^\pm = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta C_i}{\Delta C_M} \cdot f_i^\pm \cdot F_{xi}^\pm = \sum_{i=1}^N a_i \cdot f_i^\pm \cdot F_{xi}^\pm \quad (4.1.23)$$

onde

$\Delta C$  é a variação da propriedade  $C$  em função da variação da grandeza  $x$  no cristal;

$\Delta C_M$  é a variação máxima possível da propriedade  $C$ ;

$F_x^\pm$  é a função de distribuição associada com a variação total da energia interna de vibração do cristal, para a variação da grandeza  $x$  no cristal (equivalente à resultante da soma de  $F_1$  e  $F_2$  na Figura 4.1.1);

$a_i = \Delta C_i / \Delta C_M$  é a contribuição máxima do modo de vibração  $i$  para a variação total  $\Delta C_M$  da propriedade do cristal;

$F_{xi}^\pm$  é a função cumulativa associada com a contribuição para a energia interna do modo de vibração  $i$  na condição termodinâmica  $x$  do cristal (equivalente a  $F_1$  e  $F_2$  na Figura 4.1.1)

Em termos da capacidade térmica esta generalização significa reescrever a equação 2.2.1.16 como:

$$C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \sum_{i=1}^N C_{pi} = \Delta C_M \cdot F_x^\pm = \Delta C_M \cdot \sum_{i=1}^N a_i \cdot f_i^\pm \cdot F_{xi}^\pm \quad (4.1.24)$$

onde  $N$  representa processos de vibração associados com fônons harmônicos, inarmônicos, defeitos de rede e eletrônicos.

#### 4.1.2 Fundamentação do Modelo

Os fundamentos do modelo estão apresentados nesta seção em termos da expansão térmica. Entretanto, como ressaltado ao final da seção, a função de distribuição desenvolvida tem um caráter geral e aplicação onde sejam observadas as condições de:

- (1) um número elevado de eventos ocorrendo no tempo e no espaço;
- (2) o número de eventos em uma região é independente do número de eventos de outra região;
- (3) a probabilidade do número de eventos em uma região é a mesma que a probabilidade de outra região, desde que variáveis termodinâmicas fundamentais como volume e temperatura sejam as mesmas.

Estas condições são satisfeitas pela interação de átomos em um sólido cristalino e a modelagem apropriada desta interação é aplicável, entre outras, na avaliação do calor específico, dilatação térmica, defeitos de rede, etc.

A definição da expansão térmica volumétrica,  $\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{d\varepsilon_\gamma}{dT} = \gamma$ , permite expressar a variação do volume, em relação a um volume de referência  $V_r$ , como:

$$V = V_r \cdot \exp\left(\int_{T_r}^T \gamma \cdot dT\right) = V_r \cdot \exp(\varepsilon_\gamma) = V_r \cdot \exp\left(\frac{\Delta V}{V_r}\right) \quad (4.1.25)$$

onde é usada também a definição da deformação térmica  $\varepsilon_\gamma = \int_{T_r}^T \gamma \cdot dT = \frac{V - V_r}{V_r} = \frac{\Delta V}{V_r}$ .

A condição de pequenos valores para  $\varepsilon_\gamma$  permite a aproximação  $e^x \approx 1 + x$  de modo que:

$$V = V_r \cdot \left(1 + \exp\left(\int_{T_r}^T \gamma \cdot dT\right)\right) = V_r \cdot (1 + \varepsilon_\gamma) = V_r \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V_r}\right) \quad (4.1.26)$$

Entretanto, a definição, dada pela equação 2.3.2.2, refere-se à variação do volume em relação ao volume momentâneo,  $(dV/V)$ , e não em relação ao volume referencial,  $(dV/V_r)$ , de modo que:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta V}{V_r \cdot (1 + \varepsilon_\gamma)} = \frac{\varepsilon_\gamma}{1 + \varepsilon_\gamma} = \frac{\int_{T_r}^T \gamma \cdot dT}{\left(1 + \int_{T_r}^T \gamma \cdot dT\right)} \quad (4.1.27)$$

ou

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{\Delta V}{V_r}}{\left(1 + \frac{\Delta V}{V_r}\right)} \quad (4.1.28)$$

Esta equação, similar a equação 4.1.14, expressa o variacional relativo momentâneo do volume ( $\Delta V/V$ ) em termos do variacional relativo referencial ( $\Delta V/V_r$ ). Em função desta relação, tem-se a denominação de modelo dos variacionais relativos.

A título de indicação de propriedades, esta relação é rescrita na forma de uma distribuição binomial:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta V}{V_r} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta V}{V_r}\right) = \varepsilon_y \cdot e^{-\varepsilon_y} = \left(\int \gamma \cdot dT\right) e^{-\int \gamma \cdot dT} \quad (4.1.29)$$

onde é utilizada a aproximação  $\frac{1}{1+x} \approx e^{-x}$  para  $x$  pequeno.

A distribuição binomial é aplicada na representação da atividade radioativa,  $dA/dt = -\lambda \cdot A = -\lambda \cdot A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ , onde  $\lambda$  é a constante de decaimento. O número médio de decaimentos, crescente com o tempo  $t$ , é dado por  $\bar{A} = A_0 \cdot F(t) = A_0 \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$ , onde  $F(t)$  é a probabilidade de decaimento e varia de 0 a 1 para  $0 < t < \infty$ . A variância neste caso é dada por  $\sigma^2 = \bar{A} \cdot e^{-\lambda \cdot t}$  que, para  $\lambda \cdot t \ll 1$ , se reduz a  $\sigma^2 = \bar{A}$ , ou seja a variância da distribuição é igual a sua média (distribuição de Poisson). O decaimento radioativo é um processo que atende as condições (1) a (3) do início desta seção.

A Figura 4.1.3(a) mostra a evolução volumétrica contínua e crescente de um material,  $(V \times T)$ , com coeficiente expansão térmica volumétrica sempre positivo e que, em temperaturas mais altas, converge para uma dependência linear. A Figura 4.1.3(b) mostra a evolução do respectivo coeficiente de expansão volumétrica,  $(\gamma \times T)$ , e, finalmente, a Figura 4.1.3(c) apresenta variação deste coeficiente com a temperatura,  $(d\gamma/dT \times T)$ . Os posicionamentos de pontos  $(T_0, V_0)$ ,  $(T_1, V_1)$ , ...,  $(T_n, V_n)$  são indicados e, com base neles, apresenta-se abaixo os conceitos utilizados no presente modelo.

A variação total do volume entre os pontos  $(T_0, V_0)$  e  $(T_n, V_n)$  pode ser dividida em um número  $n$  de incrementos, de modo que:

$$V_n - V_0 = \sum_{i=1}^n w_i = \sum_{i=1}^n (V_i - V_{i-1}) = \text{total} \quad (4.1.30)$$

e a variação relativa seja dada por:

$$\frac{V_n - V_0}{V_n - V_0} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i - V_{i-1}}{V_n - V_0} \right) = \sum_{i=1}^n a_i = 1 = \text{total relativo} \quad (4.1.31)$$

onde  $a_i$  é a contribuição parcial de cada incremento de volume  $i$  em relação à variação total.

Outra propriedade importante deste conjunto de pontos é dado pelo produtório das razões entre os volumes

$$\frac{V_n}{V_0} = \frac{V_n}{V_{n-1}} \frac{V_{n-1}}{V_{n-2}} \dots \frac{V_2}{V_1} \frac{V_1}{V_0} = \prod_{i=1}^n \frac{V_i}{V_{i-1}} \quad (4.1.32)$$

que, com base na relação  $\frac{V_n - V_0}{V_0} = \frac{V_n}{V_0} - 1$ , é rescrita como:

$$\frac{1}{V_0} \sum_{i=1}^n (V_i - V_{i-1}) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{V_i}{V_{i-1}} \right) - 1 \quad (4.1.33)$$

A equação 4.1.33 relaciona o somatório de incrementos relativos de volumes e o produto das razões entre estes volumes. A convergência do somatório,  $[= (V_n - V_0)/V_0]$ , significa a convergência da série de produtos,  $(= V_n/V_0)$ , independentemente do número  $n$  de subdivisões (KORN e KORN, 1968). Esta propriedade resulta da variação monotônica crescente entre  $(V \times T)$ . Em consequência, os resultados válidos para o conjunto, como um todo, são também válidos para qualquer parte dele, ou seja, as equações 4.1.25 a 4.1.32 aplicam-se à variação total do volume em um dado intervalo de temperatura bem como para qualquer subintervalo. Esta constatação é similar à atividade específica de um decaimento radioativo medido a partir de uma amostra grande ou de parte dela.

Conforme equação 4.1.31, a soma parcial das contribuições relativas de um ponto intermediário de referência  $r$  ( $r$  entre 1 e  $n$ ) é expressa como:

$$\frac{V_r - V_0}{V_n - V_0} = \sum_{i=1}^r a_i = \frac{\sum_{i=1}^r (V_i - V_{i-1})}{\sum_{i=1}^n (V_i - V_{i-1})} = \frac{\text{parcial}}{\text{total}} \quad (4.1.34)$$

que, para o intervalo em consideração, resulta em:

$$0 \leq \frac{V_r - V_0}{V_n - V_0} \leq 1 \quad (4.1.35)$$

onde  $0 = (V_r - V_0)/(V_n - V_0)$  corresponde ao ponto referencial posicionado em  $V_0$ , ou seja  $V_r = V_1 \rightarrow V_0$ . No outro extremo  $(V_r - V_0)/(V_n - V_0) = 1$  corresponde a  $V_r = V_n$ .

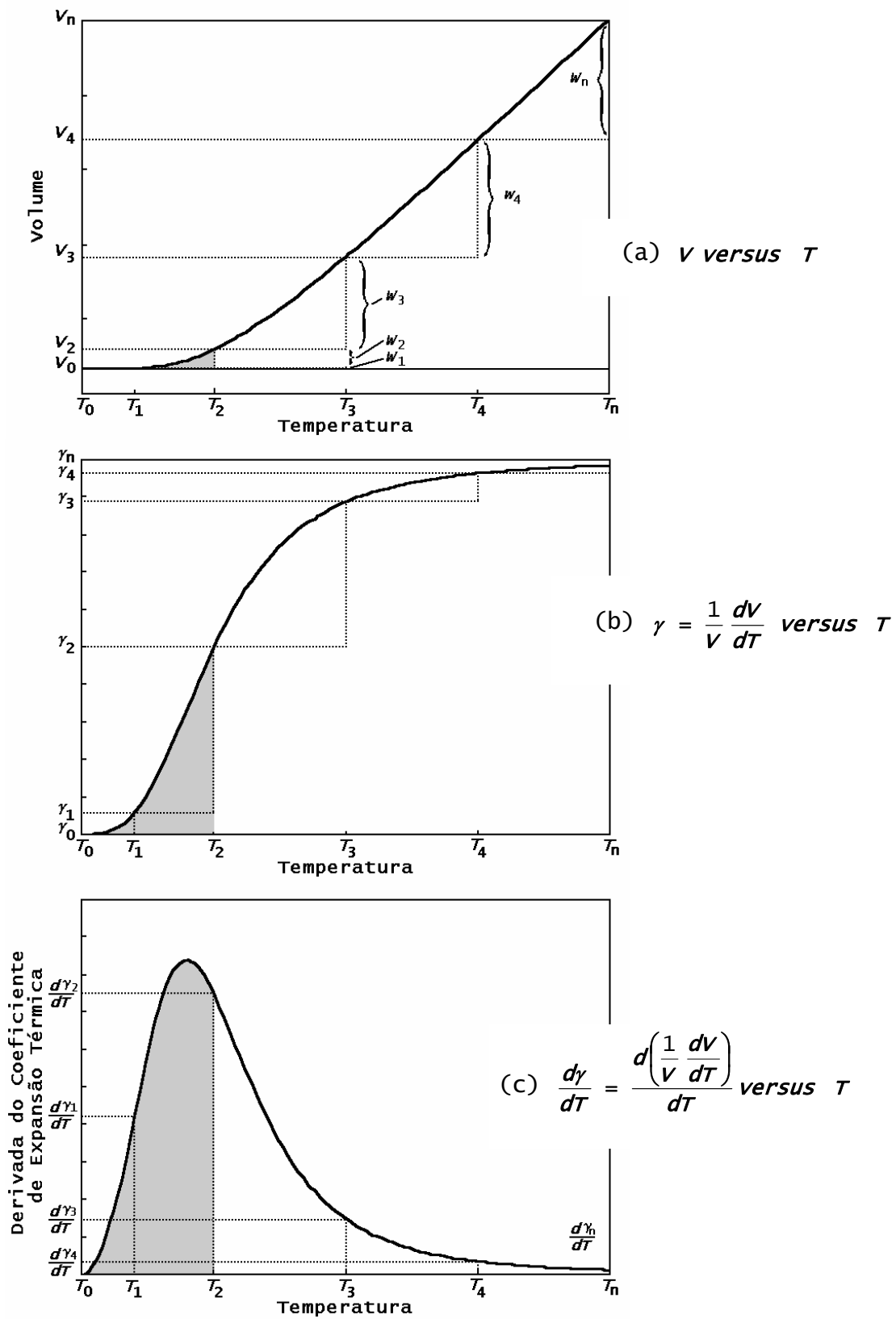


Figura 4.1.3 - Curvas da expansão térmica volumétrica

Considerando a referência  $r$ , a razão dos volumes fornece:

$$\frac{V_n}{V_r} = 1 + \frac{V_n - V_r}{V_r} = 1 + \frac{(V_n - V_0) - (V_r - V_0)}{V_r} = 1 + \frac{\text{todo - parte}}{V_r}$$

$$\frac{V_n}{V_r} = 1 + \frac{(V_n - V_0) \left( 1 - \left( \frac{V_r - V_0}{V_n - V_0} \right) \right)}{V_r} = 1 + \frac{(V_n - V_0) \left( 1 - \sum_{i=1}^r a_i \right)}{V_r} = 1 + p_r$$

e, portanto,

$$p_r = \frac{1}{V_r} \cdot (V_n - V_0) \cdot \left( 1 - \sum_{i=1}^r a_i \right) \quad (4.1.36)$$

onde  $(V_n - V_0) \left( 1 - \sum_{i=1}^r a_i \right)$  expressa o incremento necessário para ir de  $V_r$  a  $V_n$  e  $p_r$  é a contribuição necessária, expressa em relação ao volume referencial  $V_r$ .

A contribuição até o ponto referencial  $r$  é dada por:

$$\frac{V_r - V_0}{V_r} = \frac{(V_n - V_0) \cdot \sum_{i=1}^r a_i}{V_r} = 1 - p_r \quad (4.1.37)$$

Considerando, portanto, o ponto de referência  $(T_r, V_r)$  e em relação ao ponto alvo  $(T_n, V_n)$  pode se escrever:

$$\frac{V_n - V_r}{V_n} = 1 - \frac{V_r}{V_n} = p_n \quad (4.1.38)$$

que pode ser lida da seguinte forma: referenciada ao volume atual  $V_n$  e a partir de  $V_r$ , a contribuição relativa  $p_n$ , que foi necessária, é igual a condição atual  $V_n/V_n = 1$  menos a condição de partida  $V_r/V_n = 1 - p_n$ .

Por outro lado e para o mesmo conjunto de pontos tem-se:

$$\frac{V_n - V_r}{V_r} = \frac{V_n}{V_r} - 1 = p_r \quad (4.1.39)$$

que pode ser lida da seguinte forma: referenciada ao volume atual  $V_r$  e para alcançar  $V_n$ , a contribuição relativa  $p_r$ , que será necessária, é igual a condição almejada  $V_n/V_r = 1 + p_r$  menos a condição atual  $V_r/V_r = 1$ .

Correspondendo exatamente à expressão 4.1.28, a relação entre as contribuições relativas  $p_n$  e  $p_r$  é expressa como:

$$p_n = \left( \frac{p_r}{1 + p_r} \right) \quad \text{e} \quad p_r = \left( \frac{p_n}{1 - p_n} \right) \quad (4.1.40)$$

ou ainda

$$(1 + p_r)(1 - p_n) = 1 \quad (4.1.41)$$



A argumentação apresentada introduz a variação total do volume dividida nos grupos de variação já ocorrida e a variação por ocorrer, tal como o decaimento radioativo é dividido nos grupos de átomos já decaídos e os átomos por decair de um total de átomos da amostra. Nos dois casos, o comportamento é governado por variações pequenas,  $e^{-\gamma \cdot \Delta T}$  e  $e^{-\lambda \cdot t}$ , pois o coeficiente de expansão térmica e a constante de decaimento são, normalmente, grandezas pequenas. A argumentação utilizada aplica-se igualmente para a variação do coeficiente de expansão térmica, no sentido de que a curva da Figura 4.1.3(b), sendo normalizada pela variação máxima do coeficiente de expansão térmica  $\gamma_n$ , representa a distribuição de valores relativos possíveis de  $\gamma$ , ou seja, a função  $F$  da equação 4.1.12. Por sua vez, a curva da Figura 4.1.3(c) representa a variação momentânea normalizada deste coeficiente térmico.

O variacional relativo referencial é dado por:

$$\frac{V - V_r}{V_r} = \frac{V}{V_r} - 1 = p_r = \varepsilon_\gamma = \int_{T_r}^T \alpha \cdot dT \quad (4.1.42)$$

que mostra a deformação térmica volumétrica como a variável  $p_r$  do modelo de variacionais relativos.

Com base na Tabela 4.1, o ponto de referência é selecionado de acordo com parâmetros conhecidos, tal como o ponto médio que, na curva de distribuição cumulativa, representa 50% da variação máxima do coeficiente de expansão térmica volumétrica. Enquanto o ponto de 50% está bem determinado, o ponto de 100% não é bem determinado, pois resulta da convergência assintótica. A temperatura  $T_2$  (= limite da área sombreada) nas Figuras 4.1.3 identifica o ponto referencial. Na Figura 4.1.3(a) isto significa que até o ponto  $(T_2, V_2)$  já ocorreu metade da variação total do coeficiente de expansão térmica, que permitirá entrar no regime de dependência linear entre a variação do volume e a variação de temperatura. Na região de dependência linear  $\Delta V/\Delta T = \gamma = \text{constante}$ , de modo que  $d\gamma/dT = 0$ . O 50% de variação é evidente na Figura 4.1.3(b). A Figura 4.1.3(c) mostra que, como indicado na Tabela 4.1, a média  $T_2$  não é o ponto de máximo da distribuição.

A hipótese básica do presente modelo é a variação da energia interna proporcional à variação absoluta do volume do cristal. Por sua vez, a variação absoluta de volume do cristal depende das variações na amplitude e na frequência de vibração dos átomos. A amplitude de vibração relaciona-se, por meio de relações estabelecidas, com a distância de separação atômica, a frequência

de vibração e, via expansão térmica, com a temperatura. Desta forma, uma vez estabelecida a forma funcional para a dependência entre a energia interna e a amplitude de vibração, fica também estabelecida a dependência desta energia com as demais grandezas.

A amplitude de oscilação é uma grandeza linear que, conforme o modelo de 3 osciladores harmônicos independentes, pode variar segundo 3 direções ortogonais. Considerando os 3 osciladores por átomo da rede, várias opções de amplitudes são estabelecidas para a partição quântica de uma dada quantidade de energia. Cada opção é unidirecional e corresponde a uma dada amplitude de um dos osciladores no entorno do ponto de equilíbrio. Cada opção representa também uma dada distância de separação entre o átomo e seu(s) vizinho(s) na direção em consideração. O conjunto de todas as possibilidades constitui as distribuições de estados de energias, amplitudes e distâncias de separação para os átomos.

Do ponto de vista clássico, a energia do átomo, por unidade de volume e considerando-o como um oscilador harmônico simples, é obtida a partir das equações 2.2.4.14 e 2.2.4.15:

$$E_v = \frac{E_T}{V_c/N} = \frac{k_m \cdot A^2}{2 \cdot V_c/N} \quad (4.1.43)$$

e

$$E_v = \frac{E_T}{V_c/N} = \frac{m \cdot (\omega \cdot A)^2}{2 \cdot V_c/N} \quad (4.1.44)$$

onde  $E_T$  é a energia total do oscilador,  $V_c$  é o volume do cristal,  $N$  representa o número de átomos nele contido,  $V_c/N$  é o volume por átomo,  $k_m$  é uma constante do acoplamento atômico,  $m$  é a massa,  $\omega$  ( $= 2 \cdot \pi \cdot \nu$ ) e  $A$  são, respectivamente, valores máximos da frequência angular e a amplitude da vibração.

A partir da equação 4.1.44, a variação relativa da energia<sup>45</sup>, em termos das variações relativas da frequência e da amplitude, é expressa como:

$$\frac{dE_v}{E_v} = 2 \left( \frac{d\omega}{\omega} + \frac{dA}{A} \right) \quad (4.1.45)$$

Esta expressão do movimento harmônico apresenta alguns aspectos importantes para o modelo ora em desenvolvimento:

---

<sup>45</sup> A variação relativa de uma grandeza, que neste trabalho denominaremos também como variacional relativo, é bastante comum em definições de diversas propriedades físicas e térmicas. Por exemplo, a deformação e expansão térmica lineares são definidas pela expressão:  $d\ell/\ell = d\varepsilon = \alpha \cdot dT$ , onde  $\ell$  é uma grandeza dimensional linear.

- a) Em uma condição de equilíbrio ( $dE_v/E_v = 0$ ), tem-se  $d\omega/\omega = -dA/A$  que introduz a possibilidade termodinâmica de variação relativa da frequência por meio da variação relativa contrária da amplitude;
- b) Em condição de aumento da temperatura ou energia ( $dE_v/E_v > 0$ ) ocorrem 3 possibilidades:
- b1) ( $d\omega/\omega > 0$ ) e ( $dA/A > 0$ ) onde a variação relativa da frequência e a variação relativa da amplitude crescem positivamente e seus crescimentos contribuem, percentualmente, para a variação relativa total da energia (100%);
- b2) ( $d\omega/\omega < 0$ ), ( $dA/A > 0$ ) e  $|dA/A| > |d\omega/\omega|$  onde a variação relativa da frequência diminui e a variação relativa da amplitude cresce positivamente de modo a produzir a variação positiva da energia ( $dE_v/E_v > 0$ );
- b3) ( $d\omega/\omega > 0$ ), ( $dA/A < 0$ ) e  $|dA/A| < |d\omega/\omega|$  onde a variação relativa da amplitude diminui e a variação relativa da frequência cresce positivamente de modo a produzir o aumento da energia.

#### 4.1.3 Distribuição da Separação Atômica

Considere o cristal da Figura 4.1.4, de volume  $V_c$  e contendo  $N$  átomos que, à temperatura  $T$ , oscilam no entorno da separação média  $R_o$ . Admite-se também que a interação atômica acompanha o potencial apresentado na figura, onde  $R_m$  representa a distância mínima da separação interatômica e  $R_o$  é a separação média. São ainda supostos que a energia, a separação interatômica e a amplitude de oscilação dos átomos estejam sujeitas uma distribuição termodinâmica, como realçado pela intensidade de tons cinza nas curvas de temperaturas  $T$  e  $T_o$ , com  $T > T_o$ . A maior área da distribuição de tons cinza para  $T$ , significa maior número de vibrações de rede ou fônons (pacotes de energia). O número de átomos ou osciladores não muda e, conseqüentemente, o aumento da energia representa a excitação ou ativação de modos de vibração.

Por simplicidade, considere o cristal contendo  $N_A$  átomos e na forma de um cubo de arestas  $L$ , de modo que o sólido tenha o volume  $V_c = L^3$ . O volume aparente de cada átomo  $V_o$  é dado por:

$$V_o = \frac{V_c}{N_A} = \frac{L^3}{N_A} = \left( \frac{L}{N_A^{1/3}} \right)^3 = R_o^3 \quad (4.1.46)$$

tal que  $V_c = L^3 = N_A \cdot R_o^3 = N_A \cdot V_o$ .

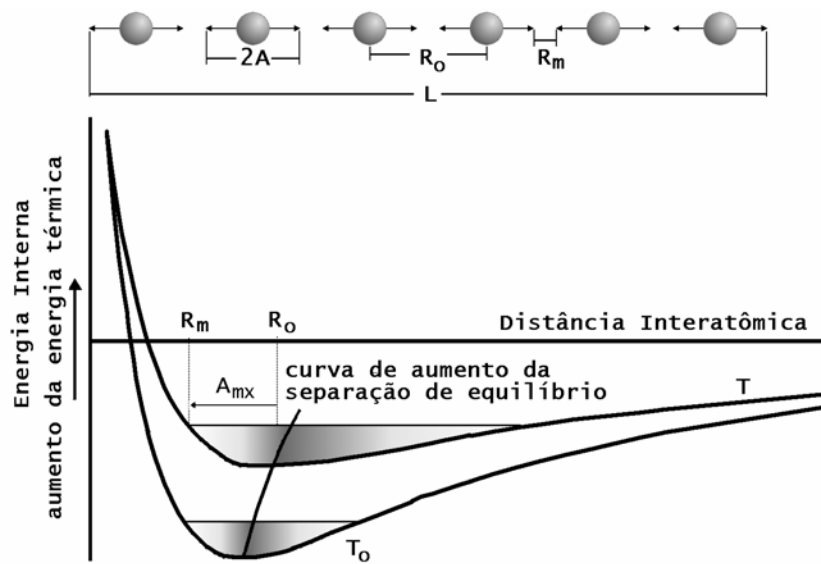


Figura 4.1.4 - Potencial da ligação interatômica

A Figura 4.1.5 ilustra o modelo da oscilação de um átomo dentro de uma célula cúbica de lados  $R_0$  e com amplitudes  $A$  orientadas segundo os espaços livres intersticiais. O volume aparente  $V_0$  é constituído pelo volume físico do átomo  $V_i$  e pelo volume de vibração,  $V_A$ .

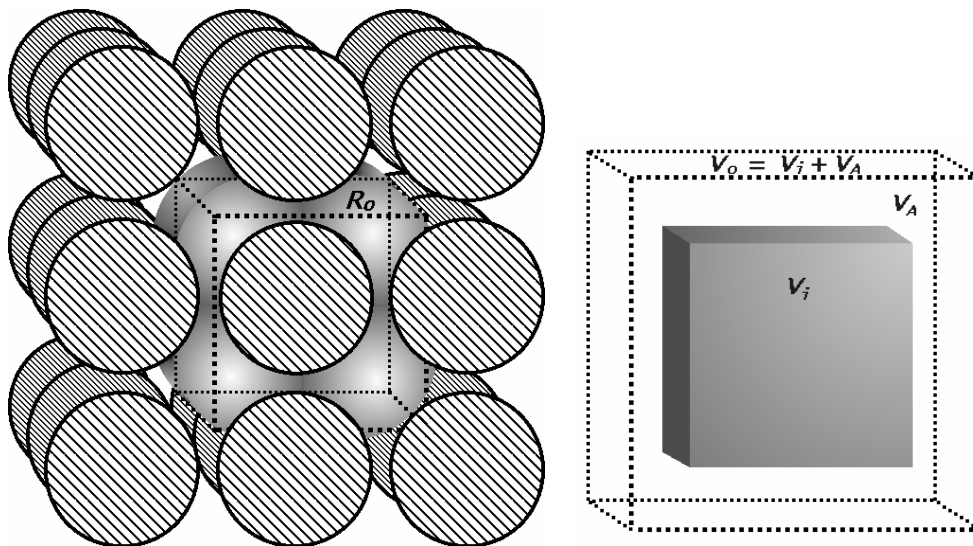


Figura 4.1.5 - Oscilações na rede e volumes equivalentes

A dimensão física linear do átomo,  $r$ , e a amplitude equivalente para a vibração,  $A$ , são dados por:

$$r = V_i^{1/3} \quad \text{e} \quad A = V_A^{1/3} \quad (4.1.47)$$

A relação entre o volume de vibração do átomo e o volume aparente é o fator  $f_A$  dado por:

$$f_A = \frac{V_A}{V_o} = \left( \frac{A}{R_o} \right)^3 \quad (4.1.48)$$

onde a amplitude e a separação média são determinadas pela energia interna do cristal.

Assim, supondo que a amplitude média de oscilação e a separação média aparente estão sujeitas à mesma variação com a temperatura fica estabelecida a relação entre o volume do cristal e a amplitude de oscilação,  $V_o = A^3/f_A$ , e a variação relativa:

$$\frac{dV_o}{V_o} = 3 \cdot \frac{dA}{A} \quad (4.1.49)$$

onde o fator 3 resulta da dependência cúbica entre o volume (tridimensional) e a amplitude (unidimensional).

Mesmo sob a condição de temperatura ou energia constante ( $dE = 0$ ), os átomos interagem entre si e subsiste uma condição dinâmica de variação da amplitude e da frequência de vibração, sem alteração dos valores médios das respectivas distribuições. Na Figura 4.1.4, a maior densidade de átomos no entorno da separação média é representada pelos tons cinza escuro. Em relação a separação média  $R_o$ , o afastamento instantâneo do átomo  $i$  é expresso como  $A_i = |R_i - R_o|$ , que corresponde a amplitude de vibração momentânea  $A_i$ . A variação relativa é definida em relação a amplitude máxima,  $A_{mx} = R_o - R_m$ , e com referência a separação mínima entre átomos,  $R_m$ :

$$y_i = \frac{(R_i - R_m)}{(R_o - R_m)} = \frac{\Delta R_{im}}{A_{mx}}$$

onde  $A_{mx} = R_o - R_m$  é a amplitude máxima de referência para os átomos no intervalo  $R_m$  e  $R_o$ .

Admite-se que as energias e amplitudes de vibração sejam descritas pela distribuição na forma de:

$$F^+ = f^+ \cdot \frac{y_i^3}{(1 + y_i^3)} \quad (4.1.50)$$

onde  $y_i = (R_i - R_m)/A_{mx}$  é a variação momentânea em relação a amplitude máxima de oscilação no intervalo  $R_m$  a  $R_o$  e a função de forma  $f^+$  é dada por  $f^+ = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{|R_i - R_m|}{R_i - R_m} \right) = 0$  para  $R_i < R_m$  e  $f^+ = 1$  para  $R_i > R_m$ .

Em relação a equação 4.1.14 e a Figura 4.1.2(a), tem-se que:  $R_m = b$  é a posição de referência e separação mínima da ligação interatômica por efeito da vibração; e  $A_{mx} = c = R_o - R_m$  é a amplitude máxima do intervalo de referência.

A equação 4.1.50 descreve as distribuições de energia de vibração para os átomos nas condições representadas nas curvas  $T$  e  $T_o$  da Figura 4.1.4: em  $R = R_m$ ,  $F^+ = 0$  e, em  $R = R_o$ ,  $F^+ = 1/2$ , de modo que a separação média  $R_o$  corresponde a  $\bar{x}$  na Tabela 4.1. Este resultado é representado na Figura 4.1.6 para as curvas  $T_o$  e  $T$ . Os aumentos da separação e amplitude médias entre as distribuições  $T_o$  e  $T$  representam a expansão térmica por aumento da temperatura.

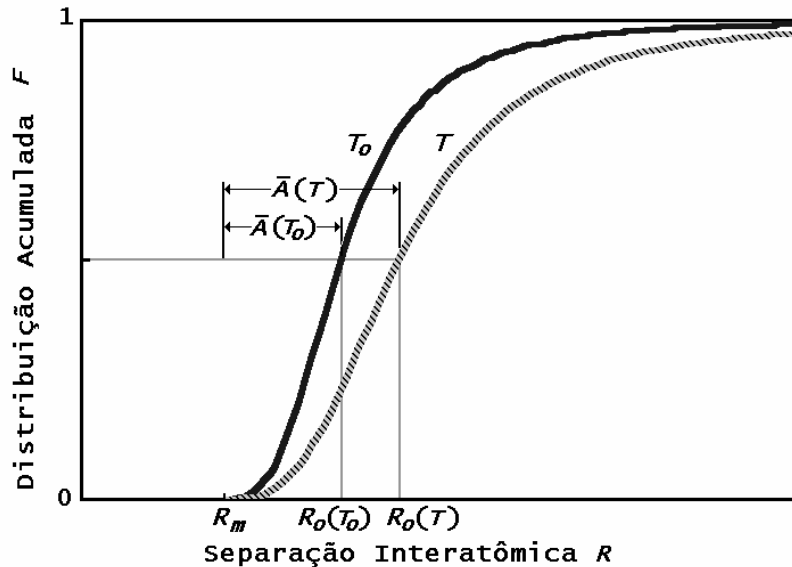


Figura 4.1.6 - Distribuições de separação e amplitude em temperaturas diferentes

Considerando a distribuição dos átomos no entorno de  $R_o$  nas curvas  $T_o$  e  $T$  da Figura 4.1.4, a separação média dos átomos é dada por:

$$R_o = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} R_i = R_m + \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} |R_i - R_m| = R_m + \bar{A} \quad (4.1.51)$$

onde

$$\bar{A} = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} |R_i - R_o| = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} A_i. \quad (4.1.52)$$

Para a distribuição de amplitudes, a variância é dada por:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} (R_i - R_o)^2 = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} A_i^2 = \bar{A} \quad (4.1.53)$$

Estes resultados mostram que  $\bar{A}$  é a média e a variância da distribuição de amplitudes, como para uma distribuição de Poisson. Mostram ainda que a distância entre a separação mínima  $R_m$  e a separação média  $R_o$  corresponde à média da distribuição. No modelo dos variacionais relativos, conforme equações 4.1.14 a 4.1.17, são necessários o ponto de referência  $b$ , por exemplo  $b = R_m$ , e a variação de referência  $c$ , igual a  $A_{mx} = \bar{A}$ , que definem a distribuição  $F$ . No caso da componente de vibração do calor específico, a variação de referência é o limite  $3.R$  da lei de Dulong-Petit.

A fração de ocupação volumétrica, que resulta da vibração dos átomos é, portanto, dada pela relação:

$$f_A = \frac{V_A}{V_o} = \left( \frac{\bar{A}}{R_o} \right)^3 \quad (4.1.54)$$

onde estão relacionadas as grandezas lineares do cristal: a separação de equilíbrio  $R_o$  ( $L = N_A \cdot R_o$ ) e, conforme equação 4.1.56, a amplitude média de vibração dos átomos,  $\bar{A}$ .

A função de distribuição dada pela equação 4.1.50 é geral e aplica-se a outras variações de grandezas termodinâmicas. No caso da energia de ligação interatômica, a variável  $y$  é definida como  $y = |R_i - R_m| / (R_o - R_m)$  ou como o variacional relativo tem-se:

$$y = \frac{|R_i - R_m|}{R_m} \bigg/ \frac{R_o - R_m}{R_m} = \frac{|\Delta R_{im}| / R_m}{\Delta R_{om} / R_m} \quad (4.1.55)$$

O significado de  $y$  maior que 1, pode ser esclarecido a partir desta definição. O conjunto de referência, para o qual os dados são conhecidos (ponto de referência,  $R_m$ , média,  $R_o$ , e desvio padrão,  $R_o - R_m$ ), é constituído por átomos do intervalo  $R_m$  a  $R_o$ . Para os átomos deste subconjunto, as distâncias de separação em relação aos átomos vizinhos variam entre  $R_m$  e  $R_o$  e as amplitudes variam entre  $\bar{A}$  e 0. No intervalo  $R_m$  a  $R_o$ , a grandeza  $y$  varia de 0 a 1 e a distribuição  $F(y)$  varia de 0 a 1/2, ou seja, os átomos do **conjunto de referência** estão contidos no intervalo  $R_m$  a  $R_o$  e eles carregam metade da energia de rede do conjunto total de átomos.

Para o conjunto complementar, os valores  $y > 1$  e  $0,5 < F \leq 1$  significam que: (a) as distâncias de separação ( $R_i - R_m$ ) no conjunto, ( $R_i > R_o$ ), são sempre maiores que a distância de separação máxima do conjunto de referência, ( $R_o - R_m$ ) e (b) na medida em que distâncias  $R_i - R_m$  crescentes são alcançadas, mais portadores de energia (= átomos) são integralizados pela função  $F$  que tende portanto para o valor limite de 1.

### Distribuição da Energia Térmica

A expansão térmica das grandezas dimensionais lineares é expressa como:  $\frac{\Delta l}{l_r} = \frac{l - l_r}{l_r} = \bar{\alpha} \cdot (T - T_r)$ , ou seja a variação relativa da dimensão é proporcional à variação de temperatura, que também pode ser expressa em termos relativos. Em analogia com o resultado da equação 4.1.55 a expressão para a dependência com a temperatura é dado por:

$$y = \left( \frac{|\Delta T|}{c_T} \right) = \left( \frac{|T - b_T|}{c_T} \right) \quad (4.1.56)$$

onde  $b_T$  e  $c_T$  são valores referenciais de temperatura.

A variação da energia proporcional à variação volume, resulta na dependência cúbica das grandezas lineares e dos parâmetros a eles diretamente proporcionais, como expresso pela lei  $T^3$  de Debye, para a dependência da energia interna por unidade de volume com a temperatura.

### Distribuição para as Singularidades

No desenvolvimento do modelo foi obtida ainda uma expressão para componentes singulares do calor específico, como por exemplo a transição magnética mostrada na Figura 2.2.21 ou os picos dos modos de vibração das Figuras 2.2.12 a 2.2.15. As transições deste tipo são abruptas em uma dada temperatura e a contribuição para o calor específico está restrita a uma faixa de temperatura, que é chamada de domínio. Dentro do modelo, a transição magnética é representada pelo funcional:

$$F_x^- = F_v^- = f_x^- \cdot a_x \cdot \left( 1 - \frac{\left( \frac{|T - b_x|}{c_x} \right)^3}{1 + \left( \frac{|T - b_x|}{c_x} \right)^3} \right) = f_x^- \cdot a_x \cdot \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{|T - b_x|}{c_x} \right)^3} \right)$$



e

$$f_x^- = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{|T - b_x|}{T - b_x} \right)$$

onde  $f_x^-$  representa um fator de forma que assume valores 0 e 1 para  $T > b_x$  e  $T < b_x$ , respectivamente, e  $F_x^- = F_v^-$  significa que a transição magnética ( $x$ ) é também uma alteração dos modos de vibração do cristal ( $v$ ).

Na Figura 4.1.2, fazendo  $x_j = T$  (temperatura), a função  $F_x^-$  é representada por  $F_{x_j}^-$ . De outra forma, fazendo  $x_j = h\nu$ ,  $F_{x_j}^-$  e/ou  $F_{x_j}^+$  representam os picos de frequência das Figuras 2.2.12 a 2.2.15, como será demonstrado na Seção 4.1.5. Na Figura 4.1.2a é destacada a representação da transição abrupta de  $F_x^-$  na condição de  $T = b_x$  ( $= b_j$  na Figura) e a excitação do modo de vibração  $F_{v_j}^+$  a partir de uma condição  $T = b_j$ , que resulte de modos óticos de vibração ilustrados nas Figuras 2.2.10 e 2.2.11. No presente modelo, a condição  $b_j = 0$  representa o modo acústico de vibração enquanto a condição  $b_j > 0$  representa o modo ótico de vibração.

#### 4.1.4 Modelagem para o Calor Específico

A componente harmônica do calor específico é dada por:

$$\frac{c_v}{3 \cdot R} = \frac{1}{3 \cdot R} \sum_{i=1}^{N_{mv}} c_{vi} = \sum_{i=1}^{N_{mv}} F_{vi}^+ = \sum_{i=1}^{N_{mv}} f_i^+ \cdot a_i \cdot \frac{y_i^3}{1 + y_i^3} \quad (4.1.57)$$

com  $y_i = |T - b_j|/c_i$  e onde  $b_j$  é a temperatura característica de excitação do modo de vibração  $i$  e  $c_i$  representa o alcance ou domínio do modo de vibração.

O termo alcance está associado com os valores do funcional  $F_{v_j}^+$  normalizado:  $\frac{F_{v_j}^+(T = b_j)}{a_j} = 0$  e  $\frac{F_{v_j}^+(T = b_j + c_j)}{a_j} = \frac{1}{2}$ . Ou seja,  $T = b_j$  representa o início do modo de vibração e  $T = b_j + c_j$  é o ponto onde a distribuição  $F_{v_j}^+$  alcança 50% de sua variação total.

A segunda hipótese básica exige que a partir de uma dada temperatura  $c_v = 3 \cdot R$ , ou seja  $\sum_{i=1}^{N_{mv}} a_i = \sum_{i=1}^{N_{mv}} F_{vi}^+ = \sum_{i=1}^{N_{mv}} \frac{c_{vi}}{3 \cdot R} = 1$ .

As componentes singulares, como a transição de ordem-desordem magnética, entre outras por ventura existentes, são representadas pela expressão:

$$\frac{c_{v\chi}}{3.R} = F_{\chi}^{-} = f_{\chi}^{-} \cdot a_{\chi} \cdot \frac{1}{1 + y_{\chi}^3}$$

com  $y_{\chi} = |T - b_{\chi}|/c_{\chi}$  e onde  $a_{\chi}$  é a fração, em relação a  $3.R$ , que represente a contribuição da singularidade para o calor específico,  $b_{\chi}$  é a temperatura característica de transição do processo singular  $\chi$  e  $c_{\chi}$  representa o alcance deste processo.

#### 4.1.5 Deconvolução do Espectro de Espalhamento de Nêutrons

Na forma similar a equação 4.1.57 e com a variável  $y_j = |v - b_j|/c_j$ , os espectros das Figuras 2.2.12 a 2.2.15 foram decompostos em  $N_v$  picos de vibração, que resultam dos principais modos de vibração e da aglutinação deles, por degenerescência. Na deconvolução destes espectros a função de distribuição dos estados de energia presentes é determinada pela equação:

$$g(v) = \frac{1}{3R} \frac{dc_v}{dv} = 3 \cdot \sum_j \frac{a_j}{c_j} \cdot \left( \frac{\left( \frac{v - b_j}{c_j} \right)^2}{1 + \left( \frac{v - b_j}{c_j} \right)^3} \right) \quad (4.1.58)$$

Os resultados completos da deconvolução do conjunto de estruturas, ligações e substâncias das Figuras 2.2.12 a 2.2.15 são apresentados no Anexo IV. As Figuras 4.1.7 e 4.1.8 mostram os resultados dos ajustes aos espectros do  $Al_2O_3$  e  $UO_2$ . Com praticamente os mesmos coeficientes de correlação e desvios padrões,  $R = 0,9955$  e  $\sigma = \pm 0,005$  meV para o  $Al_2O_3$ , e  $R = 0,9950$  e  $\sigma = \pm 0,004$  meV para o  $UO_2$ , ambos espectros puderam ser representados, respectivamente, com 8 e 9 picos.

A energia interna de vibração harmônica converge para o valor de  $3.R = 3.N_A \cdot k_B = 5,96$  cal/mol.K ( $\equiv 1,56 \times 10^{+23}$  meV/mol.K). Grande parte dos materiais estão próximos ou alcançam este limite à temperatura ambiente, o que em termos de energia por átomo representa  $2.k_B.T = 2.8,62 \times 10^{-3} \left( \frac{meV}{\text{átomo.K}} \right) \cdot 300(K) = 51,7 \frac{meV}{\text{átomo}}$ .

Uma distribuição acústica ( $b=0$ ) centrada no valor de 51,7 meV/átomo tem portanto, a forma.

$$F(h\nu) = \frac{(h\nu/51,7)^3}{1 + (h\nu/51,7)^3} \quad (4.1.59)$$

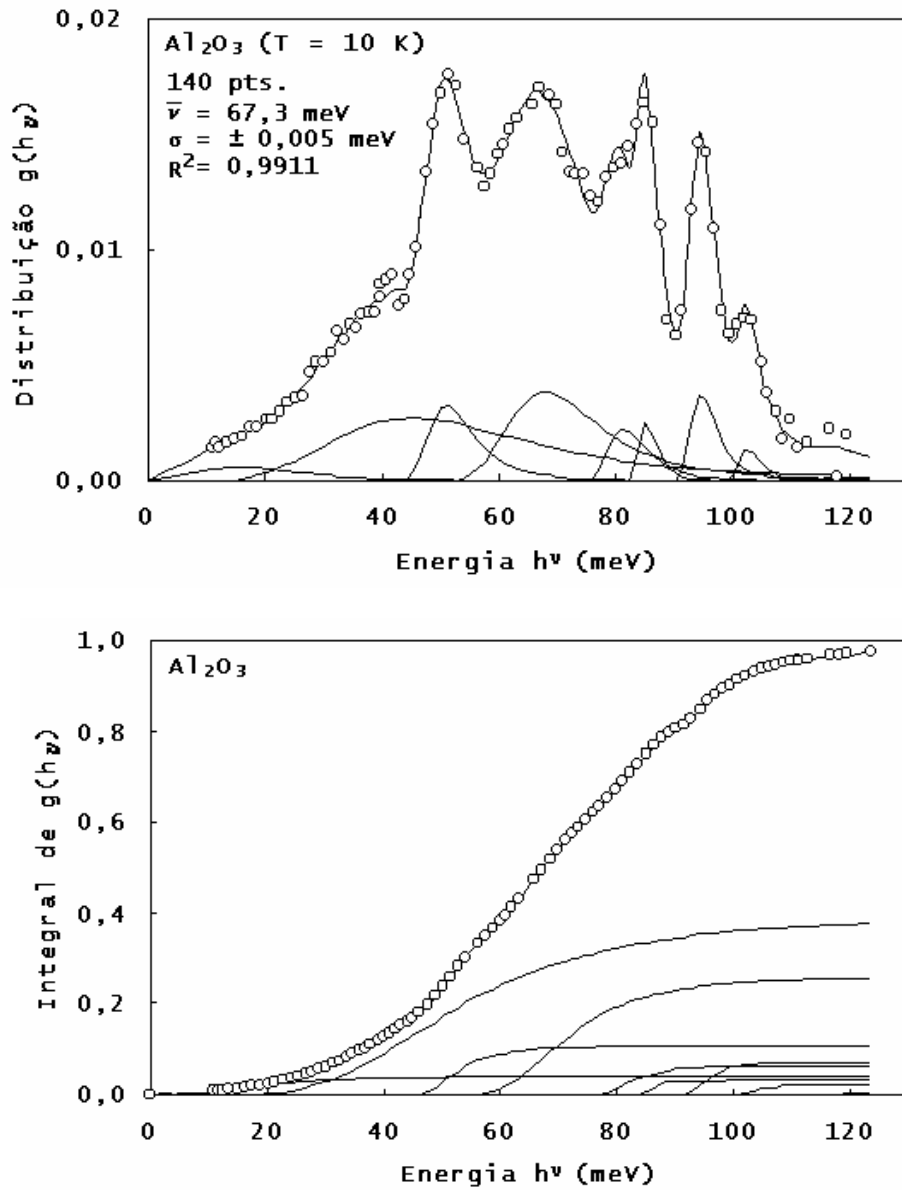


Figura 4.1.7 - Deconvolução e integração do espectro do  $\text{Al}_2\text{O}_3$

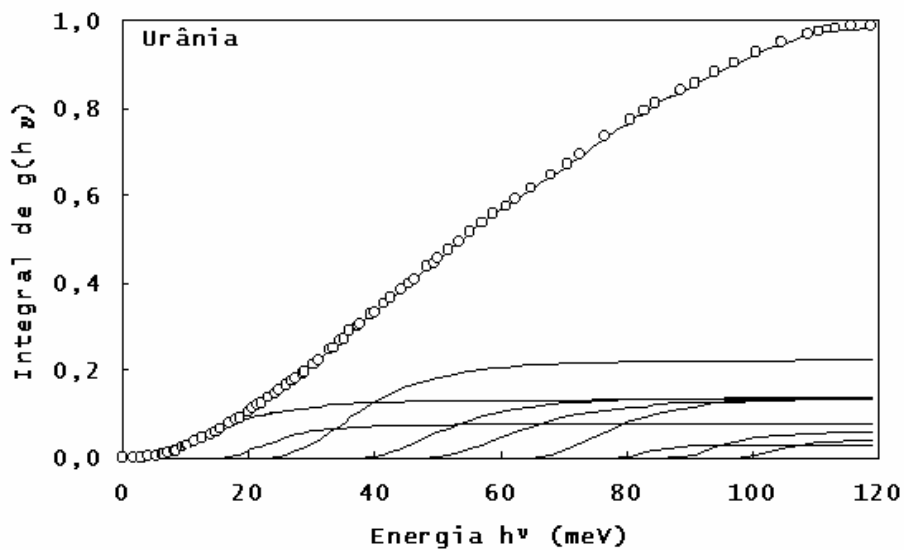
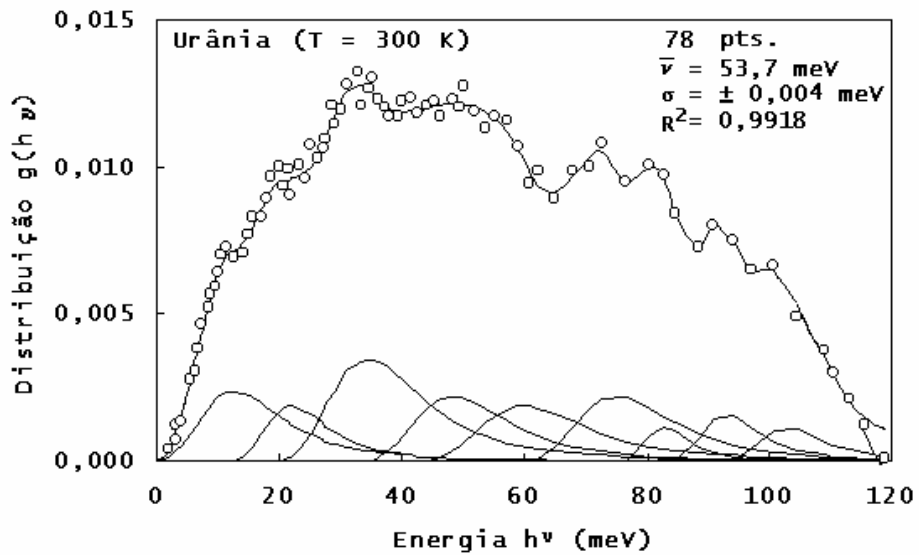
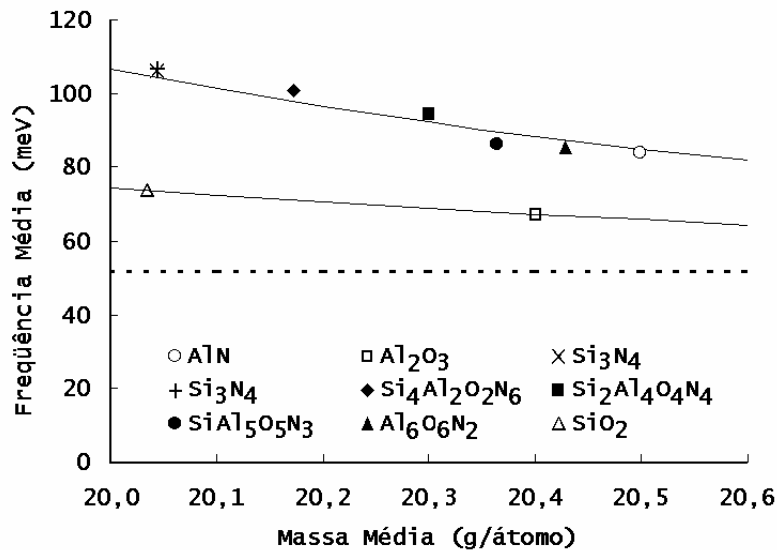
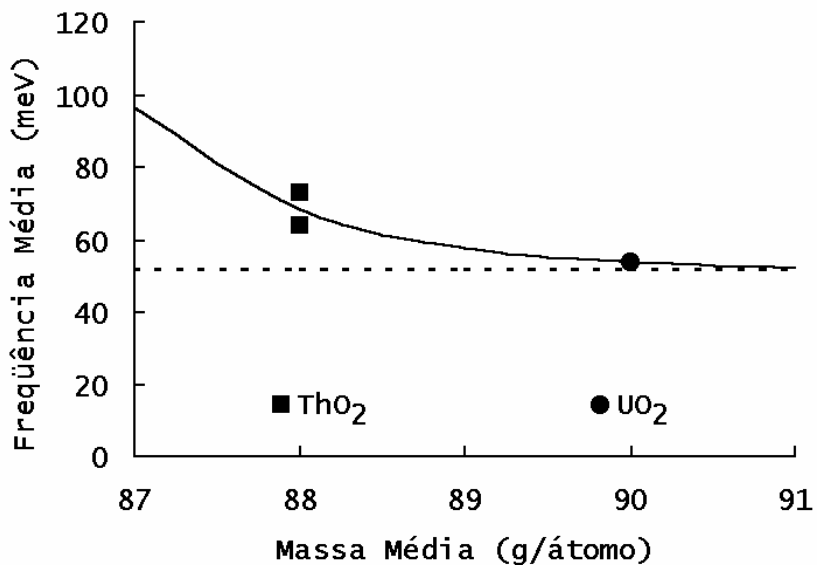


Figura 4.1.8 - Deconvolução e integração do espectro do  $UO_2$

As frequências médias das distribuições, conforme os ajustes do Anexo IV, são apresentadas nas Figuras 4.1.9 em função da massa média do átomo (= peso molecular/número de átomos na célula unitária) e, como esperado a partir da relação do oscilador harmônico,  $(\omega \cdot A = \sqrt{2 \cdot E_T / m})$ , a variação da frequência é inversa à variação de massa do átomo. Nesta figura o limite de 51,7 meV/átomo é indicado pela linha pontilhada.



(a) resultados de temperaturas  $8 K < T < 15 K$



(b) resultados de temperatura ambiente  $T = 300 K$

Figura 4.1.9 - Efeito da massa na frequência média

A Figura 4.1.10 mostra as distribuições cumulativas de frequências do ThO<sub>2</sub> em várias temperaturas e a distribuição de referência dada pela equação 4.1.59. À temperatura ambiente, o calor específico do ThO<sub>2</sub> ainda não alcançou o valor limite de  $3.R$ . Em 778 K a distribuição de frequências, com média 53,8 meV, se superpõe à distribuição de referência (51,7 meV). Em 1278 K, a frequência média volta a crescer, provavelmente, por efeito de outros mecanismos de crescimento do calor específico. O UO<sub>2</sub> apresenta o valor de 53,7 meV a 300 K. O efeito da temperatura na redução das frequências médias das distribuições é mostrado na Figura 4.1.11.

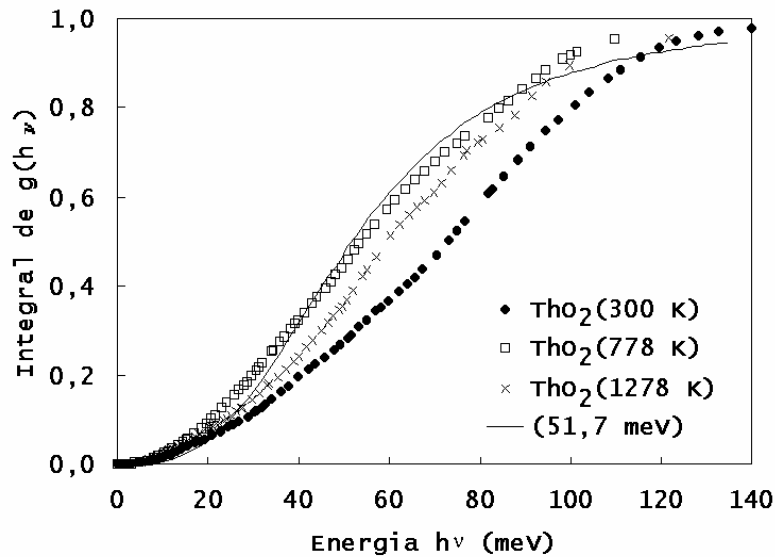


Figura 4.1.10 - Efeito da temperatura nas distribuições do ThO<sub>2</sub>

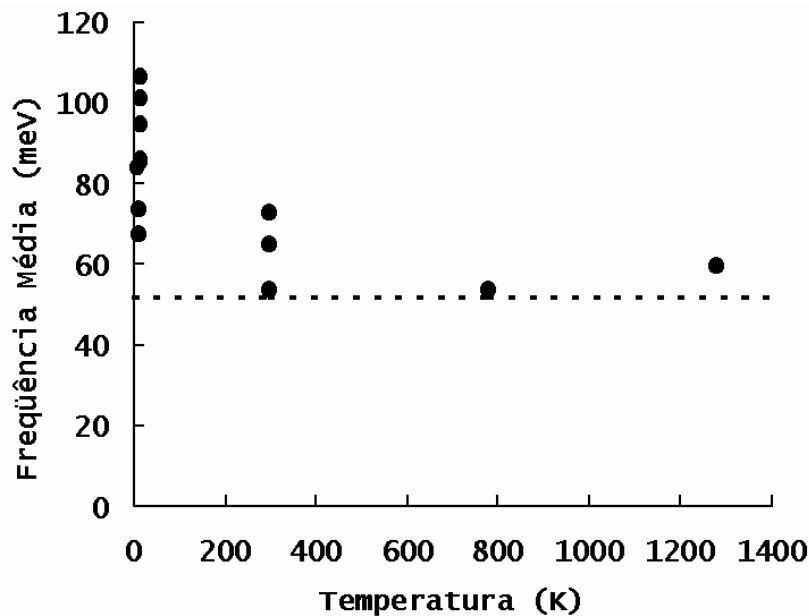


Figura 4.1.11 - Redução da freqüência por efeito da temperatura

Alguns aspectos são demonstrados, de forma inédita, a partir destes resultados:

- a) em temperaturas baixas, a energia de vibração é contida em vibrações de maiores freqüências e menores amplitudes, como esperado pelo modelo desenvolvido;
- b) em temperaturas mais elevadas, o aumento da separação média permite o maior crescimento da amplitude média de vibração e a convergência da freqüência para o limite de 51,7 meV. A energia de vibração do oscilador  $E_T = m \cdot (\omega \cdot A)^2 / 2$  cresce como resultado do aumento da amplitude, como ilustrado na Figura 4.1.6.

#### 4.1.6 Ajuste ao Modelo de Debye

A hipótese do modelo de Debye, onde o sólido cristalino é representado como um meio contínuo e percorrido por ondas longitudinais e transversais, resulta na integral da equação abaixo, sem solução analítica. O ajuste do modelo de variacionais relativos aos pontos calculados para a integral de Debye permite expressá-la em termos de quatro componentes na forma de:

$$\frac{C_v}{3R} = 3 \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dx = \sum_{i=1}^4 \frac{a_i \cdot \left(\frac{T}{c_i \cdot \theta_D}\right)^3}{1 + \left(\frac{T}{c_i \cdot \theta_D}\right)^3} \quad (4.1.60)$$

onde  $a_i$  e  $c_i$  são coeficientes de ajuste, mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Coeficientes de ajuste ao modelo de Debye

$i$	1	2	3	4
$a_i$	0,70989	0,24154	0,04343	0,00538
$c_i$	4,882	2,451	1	0,2784

A comparação do ajuste é mostrada na Figura 4.1.12, onde também é mostrado o ajuste do modelo de Einstein (equação 2.3.3.5) ao pontos de Debye.

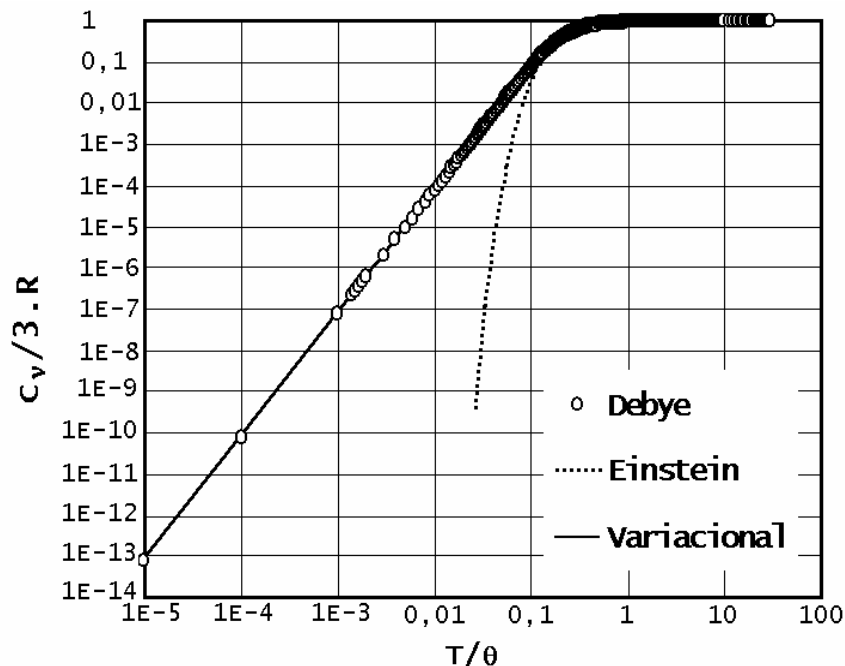


Figura 4.1.12 - Comparação dos modelos dos Variacionais, Debye e Einstein

O coeficiente de correlação é de 1 para o ajuste de 1026 pontos, na faixa de  $10^{-5} \leq T/\theta_D \leq 20$ . Ou seja, em termos do modelo

de variações relativos, o modelo de Debye para o calor específico dos sólidos cristalinos é descrito por 4 modos de vibração acústicos ( $b_i = 0$ ). Os coeficientes  $a_i$  representam as contribuições de cada modo, respectivamente, 71%, 24%, 4,3% e 0,5%. O modelo de Debye se ajusta bem aos resultados experimentais de calor específico dos materiais em temperaturas baixas, enquanto o modelo de Einstein representa adequadamente somente os dados em temperaturas elevadas (= modos óticos).

## 4.2 Modelagem das Propriedades Físicas e Térmicas

### 4.2.1 Parâmetro de Rede e Massa Específica

A maioria das estruturas simples de óxidos metálicos pode ser montada com base no empacotamento quase fechado de íons de oxigênio e os interstícios disponíveis preenchidos, parcial ou totalmente, com cátions (KINGERY et al., 1976). Como parâmetro referencial, a massa específica teórica de um óxido cerâmico pressupõe o arranjo ordenado de um número inteiro  $z$  de unidades  $A_nO_m$  na célula unitária, como exemplificado nas Figuras 4.2.1 para os óxidos  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> e U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

A alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tem um peso molecular de  $M_{Al_2O_3} = 101,961$  g/mol. A fase simples estável e dominante desse óxido é denominada alumina alfa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ocorre na estrutura cristalina do corundum (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ). A  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma célula unitária com os íons de oxigênio em um arranjo próximo ao de empacotamento hexagonal fechado. Neste arranjo os íons de alumínio ocupam os interstícios octaédricos (MUNRO, 1997, KELLY e GROVES, 1970). A representação esquemática da estrutura é mostrada na Figura 4.2.1(a), onde a seqüência de planos de empacotamento A-B-A-B-A-B-A dos íons de oxigênio são intercalados por planos de seqüência a-b-c-a-b-c dos íons de alumínio. Em cada plano do alumínio, os íons ocupam somente 2/3 das posições octaédricas disponíveis. De modo a manter a neutralidade elétrica, existem quatro íons Al<sup>3+</sup> para cada seis íons O<sup>2-</sup>. No plano a falta o íon de alumínio da posição octaédrica 1, no plano b falta o íon de alumínio da posição octaédrica 2 e, finalmente, no plano c falta o íon de alumínio da posição octaédrica 3. A seqüência de empilhamento sem repetição é dada por A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c. A célula unitária hexagonal tem, portanto, a altura de seis camadas de oxigênio e contem  $z = 6$  unidades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



No  $UO_2$ , o limite de solubilidade do oxigênio é bastante baixo de modo que o desvio da estequiometria resulta, normalmente, na precipitação da fase  $U_4O_9$ . O interesse por esta fase no presente trabalho é proveniente desta possibilidade. A célula unitária do  $UO_2$  é cúbica (estrutura da fluorita) e contém 4 moléculas de  $UO_2$ . Idealmente, a fase  $U_4O_9$ , também cúbica, corresponde a inserção de um íon de urânio na posição central da célula unitária.

### Massa Específica e Parâmetro de Rede

A massa específica é a propriedade física diretamente relacionada com a estrutura cristalina ou o parâmetro de rede, que, por sua vez, define a célula unitária do sólido cristalino. O íon  $Al^{3+}$  forma ligações que resultam em estruturas com 4, 5 ou 6 vizinhos mais próximos, o chamado número de coordenação. O raio do íon na estrutura depende da valência e do número de coordenação. No caso do íon de urânio, as estruturas ou fases, que podem ser formadas, resultam de valências de +3, +4, +5 e +6, com número de coordenação possíveis de 2, 4, 6, 7, 8, 9 e 12 (SHANON, 1976).

### $UO_2$ e $U_4O_9$

Na estrutura ideal mostrada na Figura 4.2.1 (b), o parâmetro de rede do  $UO_2$  é expresso como:

$$a_r = \frac{\text{diagonal}}{\sqrt{3}} = \frac{4(\bar{r}_{U_0} + \bar{r}_{O_0})}{\sqrt{3}} \quad (4.2.1)$$

ou seja, a diagonal é constituída pelo diâmetro de 2 átomos de oxigênio ( $4 \cdot \bar{r}_{O_0}$ ), um segmento central vazio equivalente 1 átomo de urânio ( $2 \cdot \bar{r}_{U_0}$ ) e as extremidades com segmentos de 1/2 átomo de urânio ( $2 \cdot \bar{r}_{U_0}$ ). O parâmetro de rede, definido por 2 átomos  $O^{2-}$ , estabelece o raio médio do oxigênio como:

$$\bar{r}_{O_0} = \frac{a_r}{4} \quad (4.2.2)$$

e, portanto, o raio iônico do urânio, como o complemento nas extremidades da diagonal da célula, é dado por:

$$\bar{r}_{U_0} = \frac{(\sqrt{3} - 1)}{4} \cdot a_r = (\sqrt{3} - 1) \cdot \bar{r}_{O_0} \quad (4.2.3)$$

ou seja, a célula unitária do  $UO_2$  contém 8 íons inteiros de oxigênio;  $8 \times (1/8) = 1$  íon de urânio nos cantos do cubo,  $6 \times (1/2) = 3$  íons de urânio no centro das faces do cubo, totalizando a proporção de 4 átomos  $U^{4+}$  para 8 átomos  $O^{2-}$ , i.e., 4 moléculas de  $UO_2$  na célula unitária.

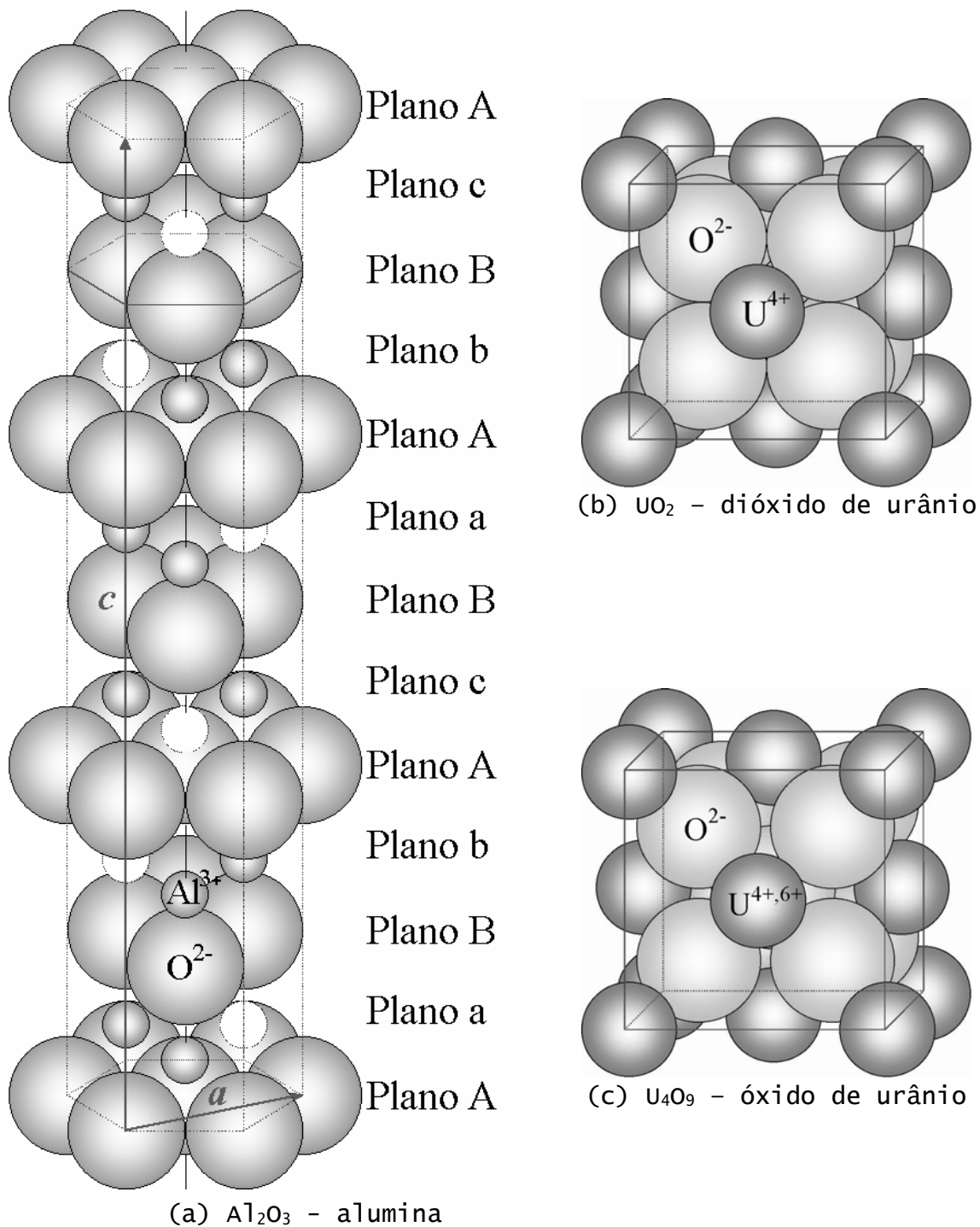


Figura 4.2.1 - Estruturas ideais do (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{UO}_2$  e (c)  $\text{U}_4\text{O}_9$

A estrutura ideal do  $\text{UO}_{2,25}$  ( $\text{U}_4\text{O}_9$ ), admitindo-se um átomo intersticial de oxigênio,  $\text{O}_i$ , na posição  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , contém na diagonal 6 raios de íons de oxigênio e 2 raios de íons de urânio. O raio médio do oxigênio no  $\text{UO}_{2,25}$ ,  $\bar{r}_{\text{O}_{0,25}}$ , se relaciona com o raio do oxigênio no  $\text{UO}_2$ ,  $\bar{r}_{\text{O}_0}$ , por meio da expressão empírica:

$$\bar{r}_{O_{0,25}} = \frac{(6 \cdot \bar{r}_{O_0} + 2 \cdot \bar{r}_{U_0})/\sqrt{3}}{2 \cdot (2 + 0,25)} = \frac{8}{9} \cdot \frac{(1 + \sqrt{3}/2)}{\sqrt{3}} \cdot \bar{r}_{O_0} \approx 0,96 \cdot \bar{r}_{O_0} \quad (4.2.4)$$

A variação do raio iônico do oxigênio,  $\Delta \bar{r}_O$ , até a condição do  $U_4O_9$  é representada pela expressão:

$$\Delta \bar{r}_O = (\bar{r}_{O_{0,25}} - \bar{r}_{O_0}) \quad (4.2.5)$$

$$\Delta \bar{r}_O = \left( \frac{6 \cdot \bar{r}_{O_0} + 2 \cdot \bar{r}_{U_0}}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot (2 + 0,25)} - \bar{r}_{O_0} \right) = \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \bar{r}_{O_0} \approx -0,04 \cdot \bar{r}_{O_0} \quad (4.2.6)$$

e a variação correspondente do raio iônico do urânio  $\Delta \bar{r}_U$  é então:

$$\Delta \bar{r}_U = (\bar{r}_{U_{0,25}} - \bar{r}_{U_0}) \quad (4.2.7)$$

$$\Delta \bar{r}_U = (\sqrt{3} - 1)(\bar{r}_{O_{0,25}} - \bar{r}_{O_0}) = (\sqrt{3} - 1) \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \bar{r}_{O_0} \approx -0,03 \cdot \bar{r}_{O_0} \quad (4.2.8)$$

Considerando o acréscimo de 0,25 átomo, em relação aos 2 já existentes na definição do parâmetro de rede do  $UO_2$ , o parâmetro de rede do  $U_4O_9$  é dado por:

$$a_{0,25} = a_r \cdot \left( 1 + \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \cdot \frac{0,25}{2} \right) \quad (4.2.9)$$

onde fica evidenciada a contração da rede, para a variação entre o  $UO_2$  e o  $U_4O_9$ , uma vez que  $5\sqrt{3} \cong 8,66$ .

Na estrutura ideal do  $UO_{2+x}$ , tendo por base a inserção do excesso de oxigênio intersticial em posições  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , a variação do parâmetro de rede com o desvio da estequiometria,  $x$ , é dada pela expressão empírica:

$$\frac{1}{a_r} \frac{da_x}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \cdot (\sqrt{3} - 1 + 8 \cdot x) \quad (4.2.10)$$

que representa a variação relativa linear do parâmetro de rede de acordo com a variação da diagonal da célula unitária. O termo

$\frac{1}{2\sqrt{3}} (\sqrt{3} - 1 + 8 \cdot x)$  representa a contribuição linear, com base na

diagonal da célula, em relação aos dois átomos iniciais de definição do parâmetro de rede. Portanto, o parâmetro de rede do  $UO_{2+x}$  em função do desvio da estequiometria é aproximado pela expressão polinomial:

$$a_x = a_r \cdot \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \cdot \left( \sqrt{3} - 1 + \frac{x}{0,25} \right) \cdot \frac{x}{2} \right) \quad (4.2.11)$$

Em termos da variação dos raios iônicos, esta relação é transformada em:

$$a_x = a_r + \Delta a_x = a_r + \frac{2 \cdot x}{\sqrt{3}} \left( \Delta r_U + \Delta r_O \cdot \frac{x}{0,25} \right) \quad (4.2.12)$$

Esta equação é uma aproximação empírica, com base na geometria cristalina, e não considera a variação do raio iônico por efeito da variação da carga eletrônica. A consideração do efeito das cargas eletrônicas é realizada para a variação do raio iônico do urânio, na forma da equação 4.2.7. De acordo com OHMACHI et al. (1981) e com base na estrutura cristalina, o raio iônico do urânio com número de coordenação 8 é dado por:

$$\begin{aligned} r_{U^{4+}} &= (\sqrt{3} - 1) \frac{a_r}{4} = 0,1001 \text{ nm} \\ r_{U^{5+}} &= 0,088 \text{ nm} \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

de modo que o raio catiônico no  $U_4O_9$  é aproximado por

$$r_{U^{4,5+}} = \frac{1}{2} (r_{U^{4+}} + r_{U^{5+}}) \quad (4.2.14)$$

e a redução do raio catiônico é, então, dada por:

$$\Delta \bar{r}_U = (\bar{r}_{U_{0,25}} - \bar{r}_{U_0}) = r_{U^{4,5+}} - r_{U^{4+}} = \frac{1}{2} (r_{U^{5+}} - r_{U^{4+}}) \approx -0,12 \text{ nm} \quad (4.2.15)$$

Em termos de dois coeficientes ajustáveis, a equação 4.2.12 se reduz a:

$$a_x = a_r \left( 1 + \left( \frac{8 - 5\sqrt{3}}{9\sqrt{3}} \right) \cdot \frac{2 \cdot x^2}{\sqrt{3}} \right) + \left( \frac{\sqrt{3} - 1}{\sqrt{3}} \right) \left( \bar{r}_{U^{5+}} - \frac{(\sqrt{3} - 1) \cdot a_0}{4} \right) \cdot x \quad (4.2.16)$$

onde  $a_r$  e  $\bar{r}_{U^{5+}}$  são determinadas com base nos dados experimentais.

A equação 4.2.10 expressa a variação relativa do parâmetro de rede com a estequiometria. Na hipótese de que cada átomo de oxigênio intersticial gera um rearranjo das amplitudes de vibração, o modelo do variacional relativo resulta em:

$$\frac{a_x - a_r}{a_r} = \frac{a_{0,25} - a_r}{a_r} \cdot \frac{(x/c_x)^3}{1 + (x/c_x)^3} \quad (4.2.17)$$

onde  $a_r$ ,  $a_{0,25}$  e  $c_x$  são as constantes ajustáveis do modelo.

Na Figura 4.2.2 são mostrados os ajustes obtidos com a equação 4.2.11 (1 parâmetro ajustável), com a equação 4.2.16 (2 parâmetros ajustáveis) e com a equação 4.2.17 (3 parâmetros ajustáveis). Por meio de coeficientes de expansão térmica apropriados, os dados experimentais estão corrigidos para a condição de 293 K. As fontes dos dados experimentais são fornecidas no anexo V.

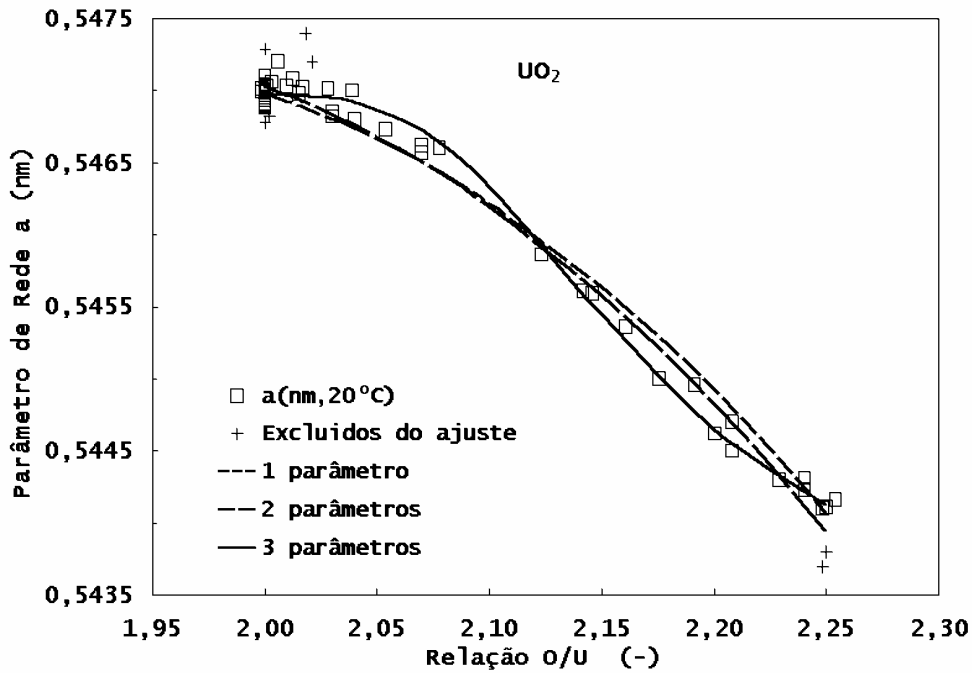


Figura 4.2.2 - Parâmetro de rede do  $UO_{2+x}$  em 293 K

A massa específica teórica do  $UO_{2+x}$  foi avaliada de acordo com as relações da Seção 2.3.1. Nesta avaliação foram utilizadas as massas atômicas de  $M_U = 238,05$  g/mol e  $M_O = 16,0$  g/mol e a equação 4.2.17 para a avaliação da constante de rede da célula unitária. O ajuste aos resultados é mostrado na Figura 4.2.3.

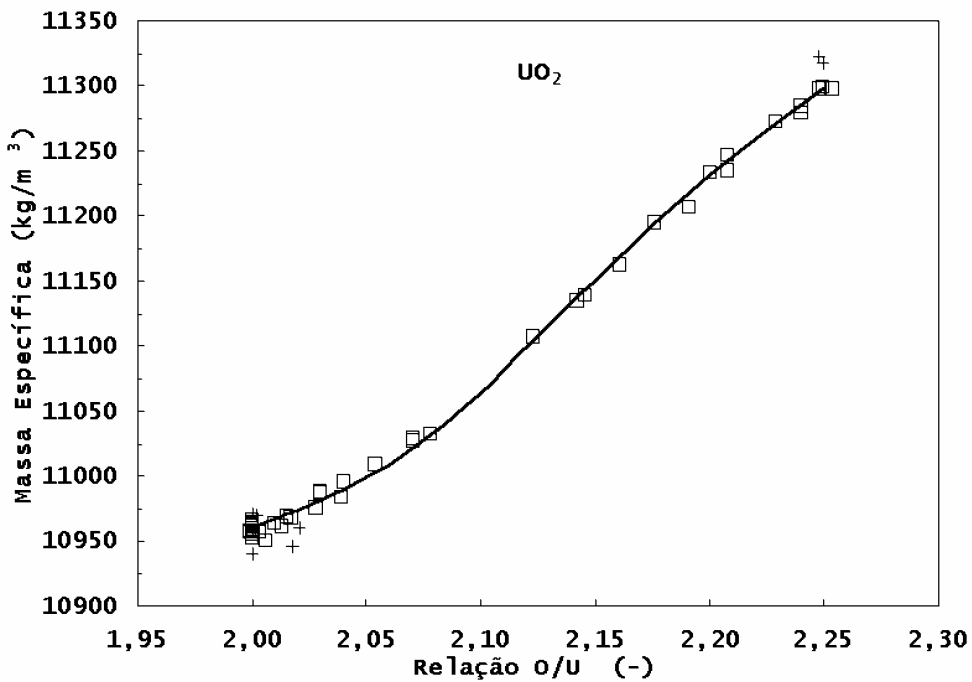


Figura 4.2.3 - Massa específica do  $UO_{2+x}$  em 293 K

As constantes de ajuste de cada equação aos dados experimentais, os respectivos erros padrões, o ajuste por intervalo de confiança de 95% e o coeficiente de correlação e o erro padrão de cada ajuste são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Estatística de ajuste ao parâmetro de rede do  $UO_{2+x}$

<b>Equação 4.2.11</b>	Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9931	
	Erro padrão do ajuste:		0,00018	
	Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
			Inferior	Superior
$a_r$ (nm)	0,54698	0,00002	0,54695	0,54702
<b>Equação 4.2.16</b>	Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9941	
	Erro padrão do ajuste:		0,00012	
	Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
			Inferior	Superior
$a_r$ (nm)	0,54702	0,00002	0,54698	0,54706
$\bar{r}_{U+5}$ (nm)	0,0873	0,0004	0,0864	0,0881
<b>Equação 4.2.17</b>	Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9966	
	Erro padrão do ajuste:		0,00009	
	Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
			Inferior	Superior
$a_r$ (nm)	0,54697	0,00002	0,54694	0,54700
$c_x$ (-)	0,1700	0,0050	0,1600	0,1800
$a_{0,25}$ (nm)	0,54327	0,00011	0,54304	0,54349
Total de pontos experimentais: 59 referenciados a 293,15 K				
Total de pontos experimentais utilizados: 52				

As massas específicas teóricas do  $UO_2$  e o  $U_4O_9$ , na condição de temperatura ambiente (293,15 K) e estimadas por intervalo de 95% de confiança, são respectivamente, de:

$$\begin{aligned} \rho_{100\%DT} &= 10960 \pm 11 \text{ kg/m}^3 \text{ para o } UO_2 \\ \rho_{100\%DT} &= 11296 \pm 12 \text{ kg/m}^3 \text{ para o } U_4O_9 \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

#### 4.2.2 Expansão Térmica

A contração da rede por efeito do desvio da estequiometria, entre o  $UO_2$  e o  $U_4O_9$ , é de 0,7% à temperatura ambiente. A maior contribuição para a deformação da rede provem da variação da temperatura. No contexto do modelo de variações relativos a deformação térmica do  $UO_2$  é representada pela expressão:

$$\varepsilon_{\alpha}(x, T) = \frac{\Delta T}{T_{ref}} = (1 + \varepsilon_x) \left( A \cdot c_T \left( y - \frac{1}{6} \cdot \ln \left( \frac{(y+1)^2}{y^2 - y + 1} \right) - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \arctan \left( \frac{2 \cdot y - 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \right) \right)_{T_{ref}/c_T}^{T/c_T} + B \cdot e^{-E_d/k_B \cdot T} \Big|_{T_{ref}}^T \quad (4.2.19)$$

onde  $c_T$ ,  $A$ ,  $B$  e  $E_d$  são constantes estimadas por meio do ajuste desta relação aos dados experimentais. Nesta equação, o termo  $1 + \varepsilon_x = \frac{a_x}{a_r}$ , da equação 4.2.17, é a deformação da rede resultante do desvio da estequiometria e, conforme valores da Tabela 4.3, está referenciada a 293 K.

Na Figura 4.2.4 é mostrado o ajuste da expressão 4.2.19 aos dados de deformação térmica do  $UO_{2\pm x}$ , para a temperatura de referência  $T_{ref} = 0$  K. A mudança de referencial na deformação térmica foi obtida, iterativamente, por meio da expressão geral:

$$\varepsilon_1(T) = \frac{\varepsilon_0(T) - \varepsilon_0(T_1)}{1 + \varepsilon_0(T_1)} \quad (4.2.20)$$

onde

$\varepsilon_1(T)$  é a deformação térmica para uma referência nova em  $T_1$ ;

$\varepsilon_0(T)$  é a deformação térmica para uma referência anterior em  $T_0$ ; e

$\varepsilon_0(T_1)$  é a deformação térmica entre  $T_0$  e  $T_1$ , com a referência em  $T_0$ .

A Figura 4.2.5 mostra os desvios percentuais, relativamente aos valores medidos, para a referência em 0 K. A uniformidade de desvios no entorno do valor 0 representa a adequação do modelo em toda a faixa de temperatura e de estequiometria. Nesta figura são mostradas ainda as curvas de  $\pm 3$  vezes o desvio padrão do ajuste, que na fase inicial do processo, são utilizadas como critério para o descarte de dados experimentais. Os pontos descartados são denotados pelo símbolo (+) nas figuras abaixo.

Com base na equação 4.2.19, o coeficiente de expansão térmica médio, entre 293 K e uma temperatura  $T$ , é expresso como

$$\bar{\alpha}_{293}(T) = \frac{(\Delta T/T)_{293}}{(T - 293,15)} = \frac{\varepsilon_{\alpha}}{(T - 293,15)} \quad (4.2.21)$$

onde  $(\Delta T/T)_{293}$  é a deformação térmica para a referência em 293 K.

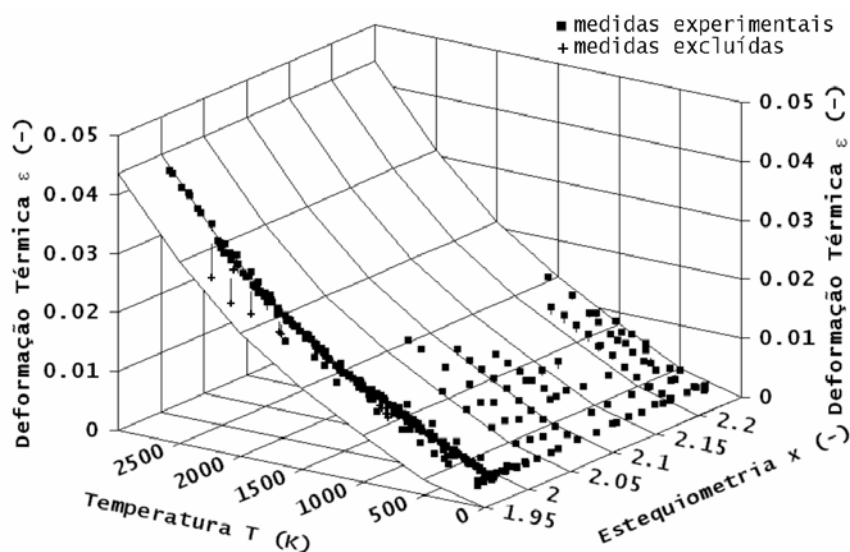


Figura 4.2.4 - Superfície da deformação térmica do  $UO_{2\pm x}$ .

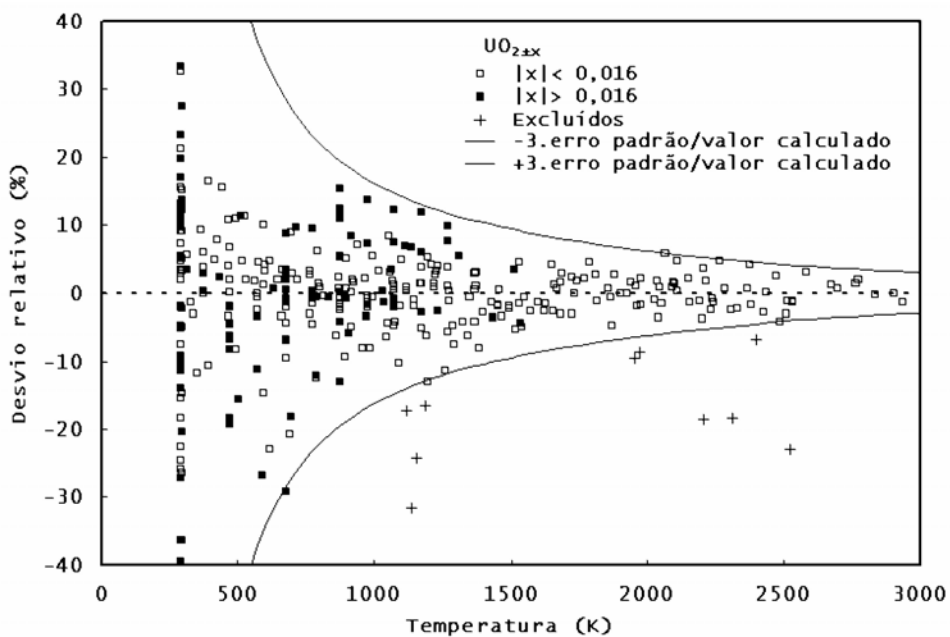


Figura 4.2.5 - Desvios no ajuste da deformação térmica do  $UO_{2\pm x}$ .

O ajuste da equação 4.2.19 aos dados experimentais permite obter a estimativa apropriada da deformação entre 0 K e 293 K,  $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{293}(\tau = 0 \text{ K})$ , que, conforme equação 4.2.20, corrige os dados para a referência em 0 K:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_0(\tau) = \frac{\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{293}(\tau) - \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{293}(0)}{1 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{293}(0)} \quad (4.2.22)$$



e o coeficiente de deformação térmica médio, referenciado a 0 K, é expresso simplesmente como:

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{1}{T} \left( \frac{\Delta l}{l} \right)_0 = \frac{\varepsilon_{\alpha_0}}{T} \quad (4.2.23)$$

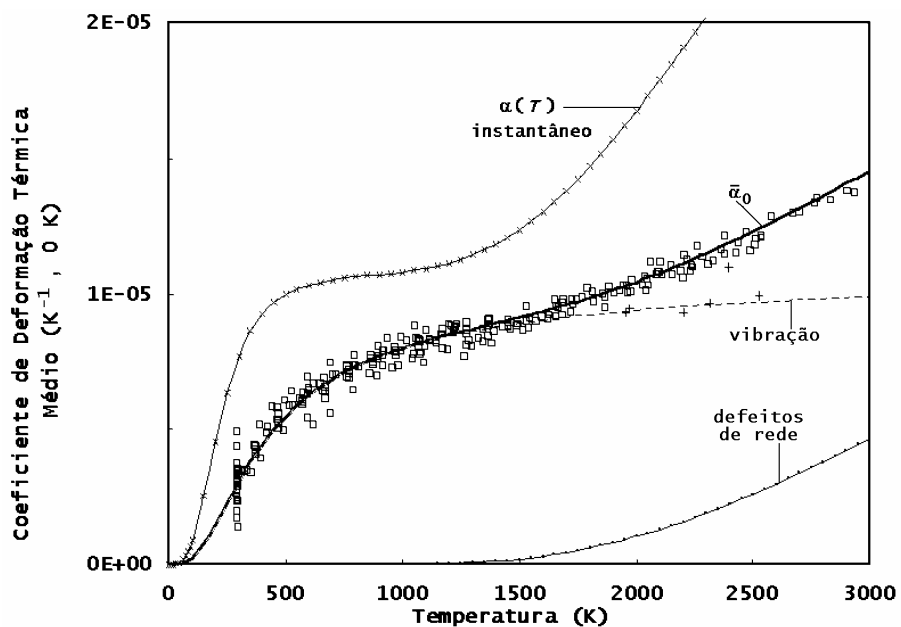
ou seja,  $\varepsilon_{\alpha_0} = \left( \frac{\Delta l}{l} \right)_0 = \bar{\alpha}_0 \cdot T$ .

O coeficiente de deformação térmica instantâneo,  $\alpha(T)$ , é dado pela diferenciação da equação 4.2.19:

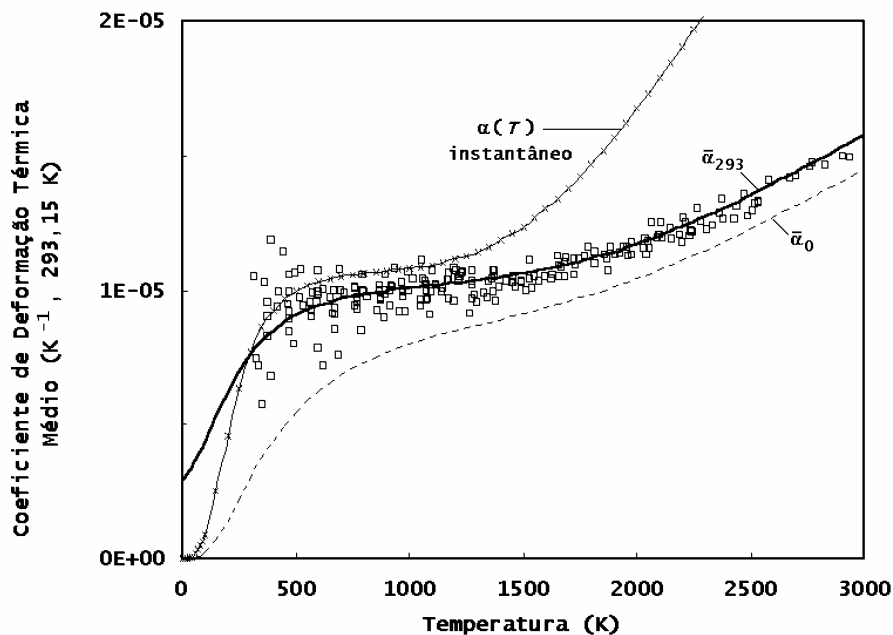
$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} = (1 + \varepsilon_x) \cdot \left( \frac{A \cdot (T/C)^3}{1 + (T/C)^3} + B \cdot \frac{E_d}{T^2} \cdot e^{-E_d/k_B \cdot T} \right) \quad (4.2.24)$$

onde são explicitadas a componente de vibração, conforme o modelo de variacionais relativos, e a componente dos defeitos de rede. Como os defeitos de rede introduzem alterações no modo vibração, um termo adicional na forma do modelo de variacionais relativos poderia ser utilizado em lugar termo exponencial. A forma exponencial foi mantida para fins de avaliação da energia  $E_d$ .

O ajuste de  $\bar{\alpha}_0(T)$  aos dados experimentais corrigidos para  $T_{ref} = 0 \text{ K}$  é mostrado na Figura 4.2.6(a) e a Tabela 4.4 resume a estatística de ajuste do modelo aos dados experimentais. Nesta Figura são mostradas ainda as componentes de vibração e de defeitos de rede e o coeficiente de expansão térmica instantâneo, conforme equação 4.2.24. A Figura 4.2.6(b), mostra os coeficientes de deformação térmica médio para a referência em 293 K e a curva  $\bar{\alpha}_{293}$ . A curva  $\bar{\alpha}_{293}$  está baseada nos parâmetros da Tabela 4.3, que foram estimados no ajuste para a referência em 0 K, e não constitui em si um novo ajuste aos dados experimentais referenciados a 293 K. A Figura 4.2.6(b) mostra, para fins de comparação, as curvas  $\bar{\alpha}_0(T)$  e  $\alpha(T)$ . É evidenciado que o valor instantâneo  $\alpha(T)$  se iguala ao valor médio  $\bar{\alpha}_{T_{ref}}(T)$  no ponto de referência (interseção das curvas), ou seja,  $\alpha(T = 0 \text{ K}) \equiv \bar{\alpha}_0$  ou ainda  $\alpha(T = 293,13 \text{ K}) \equiv \bar{\alpha}_{293}$ . Os resultados das figuras abaixo referem-se somente ao dados para estequiometria de  $|x| \leq 0,016$ .



(a) Resultado do ajuste para a referência em 0 K



(b) Resultados para a referência a 293 K

Figura 4.2.6 - Coeficiente de deformação térmica médio do  $UO_2$  nos referenciais de 0 K e 293,15 K

Dois aspectos importantes sobressaem destas figuras.

- Na medida em que  $(T - T_{ref})$  tende para zero, a dispersão experimental é amplificada. Vários pontos experimentais do entorno de 293,15 K não estão apresentados na Figura 4.2.6(b),
- O coeficiente de deformação térmica médio depende da temperatura de referência e, rigorosamente, no uso de uma tabela de valores, as dimensões devem ser corrigidas para a temperatura de referência.

Tabela 4.4 - Constantes de ajuste da deformação térmica do  $UO_{2+x}$

Equação 4.2.19	Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9988	
	Erro padrão do ajuste:		0,00043	
	Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior			Superior	
<i>c</i> (K)	223,1	6,1	211,2	235,1
<i>A</i> (%)	1,085E-05	1,1E-07	1,063E-05	1,107E-05
<i>B</i> (-)	5,862E+04	7,3E+03	4,430E+04	7,294E+04
<i>E<sub>d</sub></i> (J/K)	1,581E-19	5,3E-21	1,476E-19	1,686E-19

Total de pontos experimentais: 374

Total de pontos experimentais utilizados: 367

Relativos ao  $UO_2$  ( $-0,016 \leq x \leq 0,016$ ): 262

Relativos ao  $UO_{2+x}$  ( $0,016 < x \leq 0,254$ ): 105

Na Figura 4.2.7 são explicitadas as dependências da deformação térmica do  $UO_2$  com a temperatura, as contribuições da vibração de rede (variacional relativo) e dos defeitos de rede (exponencial) para a referência em 0 K.

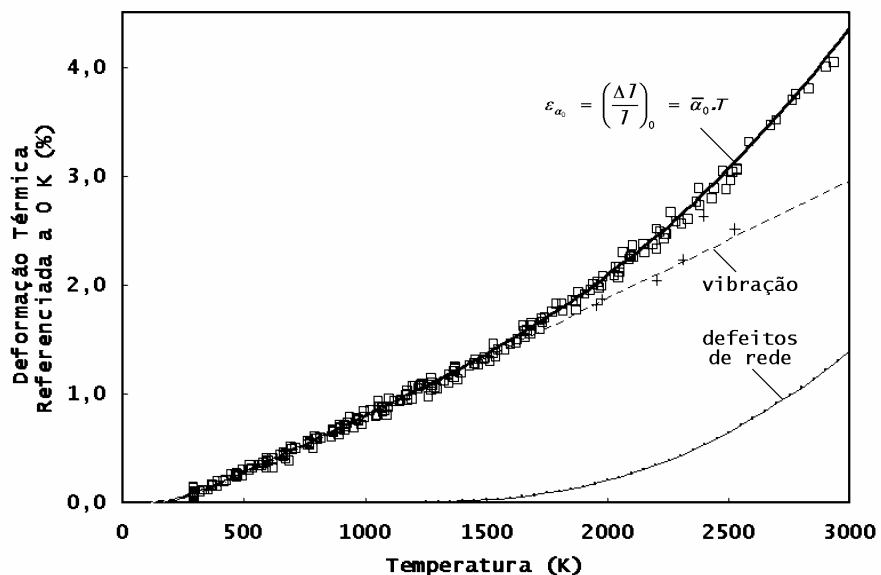


Figura 4.2.7 - Deformação térmica do  $UO_2$  referenciada a 0 K

Na Figura 4.2.8, o valor instantâneo é mostrado juntamente com as duas componentes que o ajuste do modelo aos dados experimentais permitiram explicitar, com um coeficiente de correlação de 0,9988. Semelhantemente à observação experimental de Dulong e Petit relacionada com a convergência do calor específico para o valor 3.R, o modelo do variacional relativo permite estabelecer um limite de convergência para a componente vibracional da expansão térmica,  $A = 1,09 \times 10^{-5} \%$ .

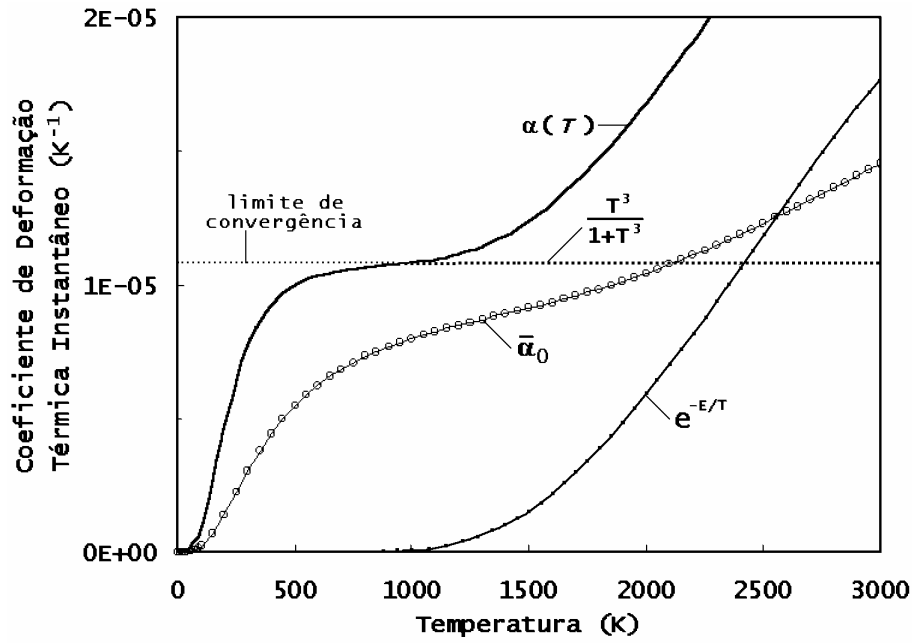


Figura 4.2.8 - Coeficiente de deformação térmica instantâneo do  $UO_2$ .

A massa específica teórica do  $UO_{2\pm x}$  em função da estequiometria e temperatura é dada pela equação:

$$\rho_{DT}(x, T) = \frac{4 \cdot M_{UO_{2\pm x}}}{N_A \cdot V_{célula}} = \frac{4 \cdot [M_U + (2 \pm x)M_O]}{N_A \cdot a_0^3 \{1 + \varepsilon_\alpha(x, T)\}^3} \quad (4.2.25)$$

onde o volume da célula unitária é definido em termos do parâmetro de rede  $a_r = a(x=0, T=0 \text{ K}) = 0,54647 \text{ nm}$  e da deformação térmica  $\varepsilon_\alpha(x, T)$  que, por meio da equação 4.2.19 e constantes ajustadas das Tabelas 4.3 e 4.4, cobrem a faixa de  $-0,16 \leq x \leq 0,25$  e  $0 \text{ K} \leq T \leq T_{fusão}$ . Os resultados relacionados com a densidade do  $UO_2$  são mostrados nas Figuras 4.2.9. O modelo, desenvolvido e representado pelas equações 4.2.19 e 4.2.25 para cálculo da massa específica, é comparado na Figura 4.2.10 com as expressões polinomiais ajustadas por RONCHI et al. e por FINK (2000) e com o modelo semi-empírico da base de dados MATPRO, conforme HAGRMAN et al (1994).

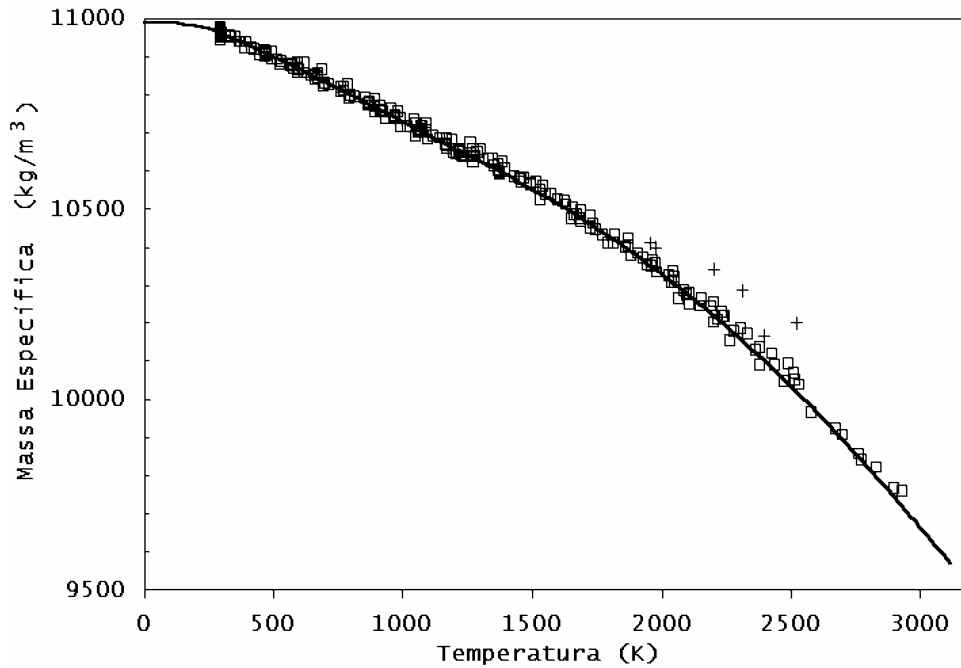


Figura 4.2.9 - Efeito da temperatura na massa específica do  $UO_2$ .

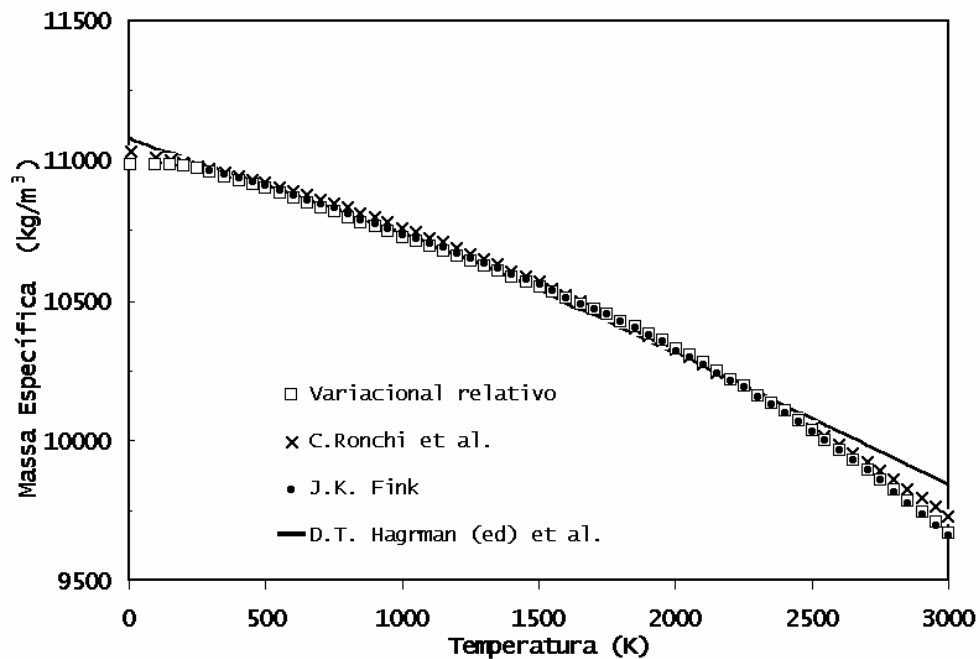


Figura 4.2.10 - Comparação com relações empíricas para a massa específica do  $UO_2$ .

#### 4.2.3 Ajuste aos Dados de Calor Específico e Entalpia

A hipótese do sólido cristalino, como um meio contínuo, do modelo de Debye percorrido por ondas longitudinais e transversais resulta na integral da equação abaixo, sem solução analítica.

$$\frac{c_v}{3R} = 3 \cdot \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dx$$

A proposta do presente trabalho é remover esta limitação com a aplicação do modelo de variacionais relativos, na forma da equação 4.1.24.

Inicialmente, o modelo de variacionais relativos foi aplicado aos 704 resultados experimentais de calor específico da alumina, mostrados na Figura 4.2.11. Os resultados de calor específico estão expressos em unidades de  $3 \cdot R/n$  onde  $n$  é a massa molecular média por átomos da célula unitária, ou seja, para a

$$\text{alumina} \quad n_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{5} = \frac{101,96128 \text{ g/mol}}{5 \text{ átomos/célula}} = 20,3923 \text{ g/átomo} \cdot \quad \text{Esta}$$

unidade permite expressar o calor específico dos materiais em termos da convergência unitária de Dulong-Petit. Para fins de ajuste aos dados foram utilizadas a seguintes correlações:

**Modelo 1:** duas componentes de variacionais relativos, uma acústica e outra ótica, e uma componente exponencial.

$$\frac{c_p}{3 \cdot R/n} = \frac{a_0 \cdot (T/T_0)^3}{\left(1 + (T/T_0)^3\right)} + \frac{a_1 \cdot f_{T_1}^+ \cdot \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3\right)} + a_2 \cdot \left(\frac{E_d}{k_B}\right) \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right)}{T^2} \quad (4.2.26)$$

**Modelo 2:** três componentes de variacionais relativos, uma acústica e duas óticas, com a mesma temperatura de excitação ( $T_1^*$ ).

$$\frac{c_p}{3 \cdot R/n} = \frac{a_0 \cdot (T/T_0)^3}{\left(1 + (T/T_0)^3\right)} + \frac{a_1 \cdot f_{T_1}^+ \cdot \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3\right)} + \frac{a_2 \cdot f_{T_1}^+ \cdot \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_2}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_2}\right)^3\right)} \quad (4.2.27)$$

**Modelo 3:** três componentes de variacionais relativos, uma acústica e duas óticas, com temperaturas de excitação ( $T^*$ ) diferenciadas e a terceira componente referenciada ao ponto de fusão  $T_{fusão} = 2327 \text{ K}$ .

$$\frac{c_p}{3 \cdot R/n} = \frac{a_0 \cdot (T/T_0)^3}{\left(1 + (T/T_0)^3\right)} + \frac{a_1 \cdot f_{T_1}^+ \cdot \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{(T - T_1^*)}{T_1}\right)^3\right)} + \frac{a_2 \cdot f_{T_2}^+ \cdot \left(\frac{(T_{fusão} - T + T_2^*)}{T_2}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{(T_{fusão} - T + T_2^*)}{T_2}\right)^3\right)} \quad (4.2.28)$$

De modo a determinar a temperatura média característica da alumina e a demonstrar a limitação para modelos de uma componente, foi utilizado um quarto modelo tendo por base a relação linear da equação 2.3.3.32:

$$\frac{C_p}{3.R/n} = \frac{a_0.(T/T_0)^3}{(1 + (T/T_0)^3)} .(1 + a_1.T) \quad (4.2.29)$$

A Tabela 4.5 resume a estatística de ajuste dos 3 primeiros modelos a 704 pontos experimentais. O modelo 3, de melhor ajuste, e suas componentes são mostradas na Figura 4.2.11. O modelo da equação 4.2.29 é também mostrado e destaca a limitação de uma componente em ajustar-se aos pontos experimentais na faixa de temperaturas intermediárias (200 a 500 K). Esta limitação é também observada na aplicação do modelo de Debye, de modo que a temperatura de Debye não é constante mas apresenta uma dependência com a temperatura. A temperatura característica conforme este modelo é de 218 K para a alumina, que corresponde a metade da variação possível para a componente de vibração harmônica, ou seja,

$$\frac{a_0.(218/218)^3}{(1 + (218/218)^3)} = \frac{a_0}{2} .$$

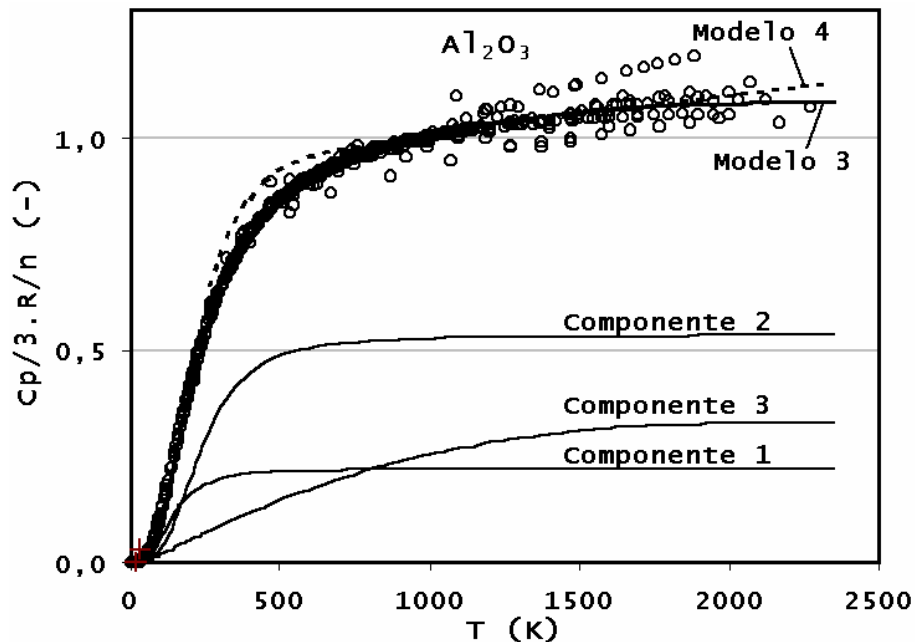


Figura 4.2.11 - Calor específico da alumina em temperaturas médias e altas.

Tabela 4.5 - Constantes de ajuste do calor específico da alumina

Modelo 1		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,99979	
		Erro padrão do ajuste:		0,03239	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_0$	(-)	18,0	4,1	10,0	26,1
$T_0$	(K)	125,5	7,2	111,3	139,6
$a_1$	(-)	137,1	3,1	131,0	143,3
$T_1$	(K)	198,5	2,9	192,8	204,3
$T_1^*$	(K)	14,8	0,8	13,3	16,2
$a_2$	(-)	1239,2	26,6	1186,9	1291,5
$E_d$ (J/K)		4,03E-20	5,77E-22	3,91E-20	4,14E-20

Modelo 2		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,99985	
		Erro padrão do ajuste:		0,02714	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_0$	(-)	0,1272	0,0252	0,0779	0,1766
$T_0$	(K)	120,1	8,1	104,3	135,9
$a_1$	(-)	0,5878	0,0242	0,5403	0,6352
$T_1$	(K)	179,2	3,0	173,4	185,0
$T_1^*$	(K)	17,0	0,7	15,6	18,3
$a_2$	(-)	0,3539	0,0070	0,3401	0,3677
$T_2$	(K)	524,5	9,8	505,3	543,7

Modelo 3		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,99989	
		Erro padrão do ajuste:		0,02282	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_0$	(-)	0,1677	0,0186	0,1311	0,2042
$T_0$	(K)	132,0	5,0	122,3	141,8
$a_1$	(-)	0,574	0,017	0,540	0,608
$T_1$	(K)	216,1	2,9	210,4	221,7
$T_1^*$	(K)	13,0	0,7	11,6	14,3
$a_2$	(-)	2,974	0,738	1,527	4,421
$T_2$	(K)	4551	418	3730	5372
$T_2^*$	(K)	56,1	0,6	55,0	57,3

Total de pontos experimentais: 704

Total de pontos experimentais utilizados: 702



A capacidade do modelo em representar os dados de temperaturas baixas é mostrada na Figura 4.2.12, onde são destacados também os dois pontos excluídos do ajuste.

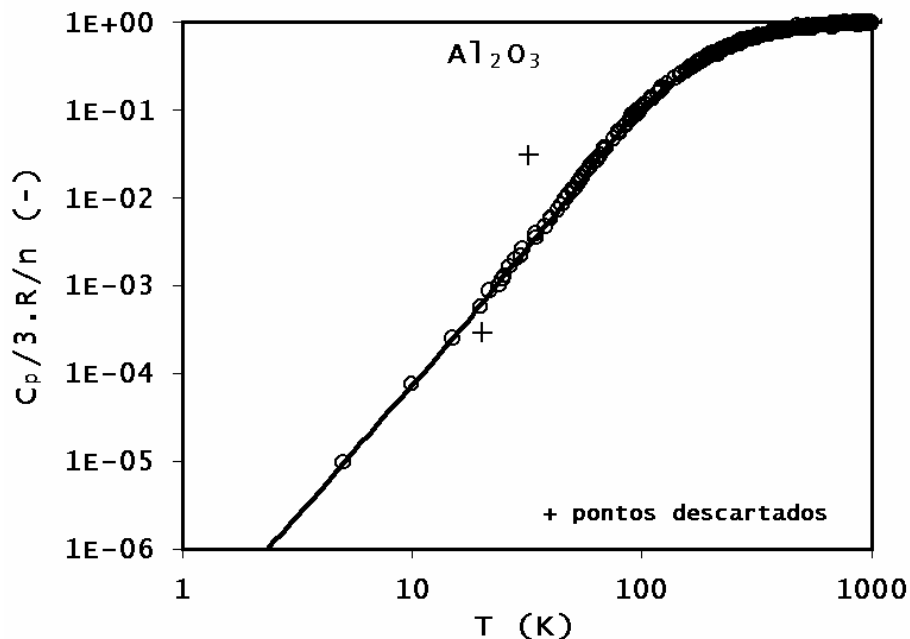


Figura 4.2.12 - Calor específico da alumina.

As componentes de variaçionais relativos são integráveis conforme relações 4.1.19 e 4.1.20. As integrais dos modelos 4.2.26 a 4.2.28 permitem estimar a variação da entalpia da alumina entre 0 K e o ponto de fusão a 2327 K. Os resultados da integração dos pontos experimentais do calor específico, pela regra do trapézio, e a integral do modelo 3 são mostrados na Figura 4.2.13.

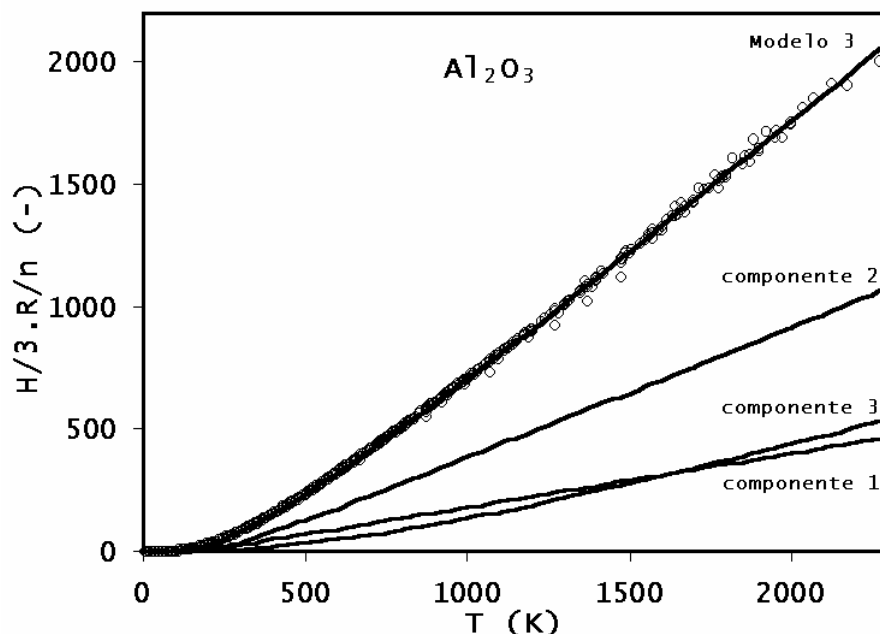


Figura 4.2.13 - Variação da entalpia da alumina.

A mesma sistemática foi aplicada ao dados de calor específico e de variação da entalpia do  $UO_2$ . A modelagem desta propriedade exige a adição de componentes adicionais para a representação da transição magnética, em 30,4 K, e a dissolução da fase  $U_4O_9$  em 351,4 K nos óxidos hiperestequiométricos. Excetuada a singularidade associada com a dissolução da fase  $U_4O_9$  próximo a 351 K, todos os demais dados do  $UO_{2\pm x}$  se superpõem quando reduzidos para a escala de  $3.R/n$ , com  $n_{UO_{2\pm x}} = \frac{M_U + (2 \pm x).M_O}{1 + (2 \pm x)}$ .

Para o ajuste da curva aos dados experimentais foi necessária a definição de domínio por meio das funções de forma. Assim, para  $B < A$ , a função

$$f_A^- \cdot f_B^+ = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{|T - A|}{T - A} \right) \cdot \left( 1 + \frac{|T - B|}{T - B} \right) = 1 \quad \text{para } B < T < A$$

$$= 0 \quad \text{para } T < B \text{ ou } T > A$$

define o domínio para  $T$  entre  $B$  e  $A$ .

O calor específico do  $UO_2$  é descrito por 7 componentes e 15 coeficientes de ajuste:

**Componente 1** para a modelagem da transição magnética em 30,4 K e o efeito residual de  $a_1^* \cdot 3R/n$  após esta temperatura. O valor 30,4 K resulta de determinações preliminares e é mantido fixo:

$$F_1 = f_{30,4}^- \cdot f_{T_1}^+ \cdot \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{[T - 30,4 - T_1^*]}{T_1} \right)^3} - \frac{1}{1 + \left( \frac{30,4}{T_1} \right)^3} \right) + f_{30,4}^+ \cdot a_1^*$$

**Componentes 2, 3 e 4** na forma de vibrações acústicas:

$$F_2 = a_2 \left( \frac{(T/T_2)^3}{1 + (T/T_2)^3} \right), \quad F_3 = a_3 \left( \frac{(T/T_3)^3}{1 + (T/T_3)^3} \right) \text{ e } F_4 = a_4 \left( \frac{(T/T_4)^3}{1 + (T/T_4)^3} \right)$$

**Componente 5** na forma de vibração ótica que pode ser associada ao desarranjo estrutural até o ponto de fusão em 3113 K:

$$F_5 = \frac{a_5}{4} f_{3113}^- \cdot f_{T_5}^+ \cdot \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{[T - 3113]}{T_5} \right)^3} - \frac{1}{1 + \left( \frac{T_5^* - 3113}{T_5} \right)^3} \right)$$

**Componentes 6 e 7** que são associadas com a dissolução da fase  $U_4O_9$  em 351,4 K

$$F_x = \frac{\left(\frac{|x|}{0,05}\right)^3}{\left(1 + \left(\frac{|x|}{0,05}\right)^3\right)}$$

para modelagem do desvio da estequiometria  $x$ ,

$$F_6 = \left( \frac{1}{1 + \left(\frac{[T - 351,4]}{12,8}\right)^3} - \frac{1}{1 + \left(\frac{351,4}{12,8}\right)^3} \right) e$$

$$F_7 = \frac{0.180}{2} \cdot F_x \cdot f_{274,4}^+ \cdot f_{351,4}^- \cdot \left( F_6 + \frac{1}{1 + \left(\frac{[T - 351,4]}{57}\right)^3} - \frac{1}{1 + \left(\frac{274,4 - 351,4}{57}\right)^3} \right)$$

A Figura 4.2.14(a) mostra a contribuição da componente 1 no pico de transição magnética do  $UO_2$  até 30,4 K, enquanto a Figura 4.2.14(b) mostra o efeito de dissolução do  $U_4O_9$  descrito pelas componentes 6 e 7.

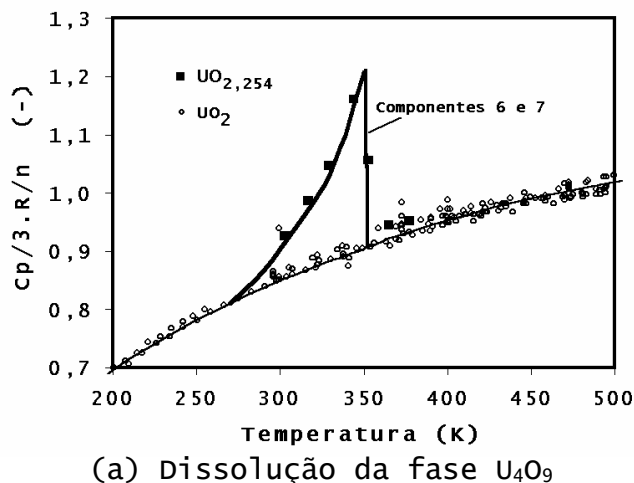
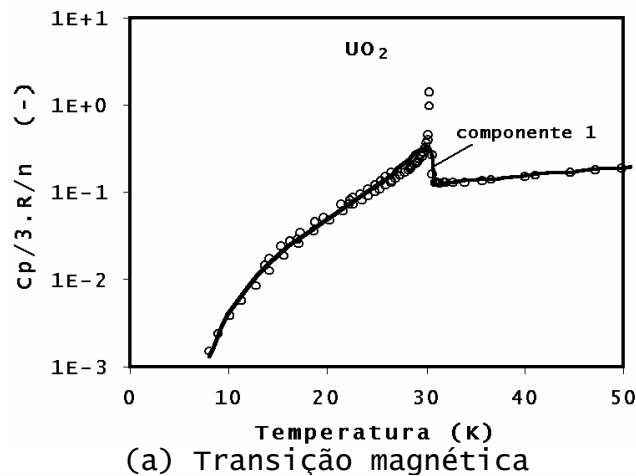


Figura 4.2.14 - Modelagem de singularidades do calor específico.

A Tabela 4.6 resume a estatística do ajuste aos dados de calor específico do  $UO_{2+x}$  e as Figuras 4.2.15 e 4.2.16 ilustram graficamente os resultados alcançados. Devido à pequena quantidade de pontos para o pico de dissolução, é grande a incerteza associada aos coeficientes das componentes 6 e 7 do modelo.

Tabela 4.6 - Constantes de ajuste do calor específico da urânio

Dados sem o pico de dissolução do $U_4O_9$		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9863	
		Erro padrão do ajuste:		0,1140	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$T_1$	(K)	6,61	0,15	6,31	6,90
$T_1^*$	(K)	8,55	0,23	8,10	8,99
$a_1^*$	(-)	0,073	0,007	0,058	0,087
$a_2$	(-)	0,1096	0,0215	0,0675	0,1518
$T_2$	(K)	36,7	2,3	32,1	41,3
$a_3$	(-)	0,5582	0,0551	0,4501	0,6664
$T_3$	(K)	122,1	10,9	100,7	143,5
$a_4$	(-)	0,3954	0,0600	0,2777	0,5132
$T_4$	(K)	362,1	37,8	287,9	436,3
$a_5$	(-)	1,235	0,049	1,139	1,331
$T_5$ e $T_5^*$	(K)	697,3	29,9	638,6	756,0

Ajuste ao pico de dissolução do $U_4O_9$		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9864	
		Erro padrão do ajuste:		0,1039	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_6$	(-)	0,1762	0,2033	-0,2228	0,5752
$T_6$	(K)	13,5	16,2	-18,2	45,2
$a_x^*$	(-)	0,05	0,06	-0,07	0,17
$T_7$	(K)	57,3	138,4	-214,3	328,9
$T_7^*$	(K)	273,9	75,5	125,7	422

Total de pontos experimentais: 1030

Total de pontos experimentais utilizados: 1011

Estequiometria  $x \leq 2,254$

De acordo com o modelo 3, a variação de entalpia da alumina entre 0 K e o ponto de fusão tem o valor de 2113,65 K.3.R/n = 2586 J/g, enquanto para o  $UO_2$  esta variação é de 4211,777 K.3.R/n = 1167 J/g. A razão da diferença reside no fato de que o átomo-grama do  $UO_2$  é praticamente 4 vezes maior que o átomo-grama do  $Al_2O_3$ .

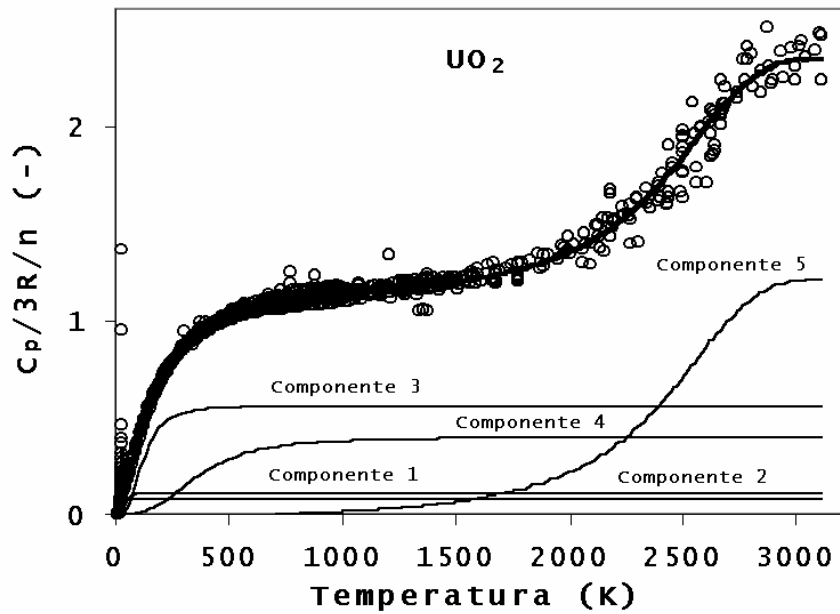


Figura 4.2.15 - calor específico do  $UO_2$ .

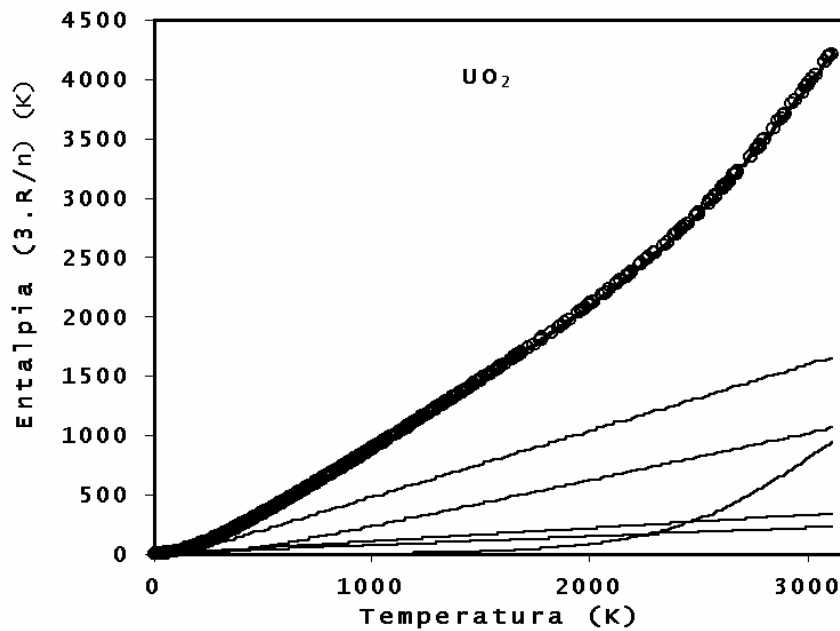


Figura 4.2.16 - Variação de entalpia do  $UO_2$ .

#### 4.2.4 Ajuste aos Dados de Condutividade Térmica e Integral

O modelo da condutividade térmica é baseado, principalmente, na forma de derivadas dos modelos de variaçionais e exponencial dos defeitos de rede. Para a alumina foi desenvolvido o modelo de 4 componentes dado por:

$$k = \sum_1^3 \frac{3 \cdot f_{pi} \cdot a_i}{g_{pi} \cdot T_i} \cdot \left( \frac{\left( \frac{T}{g_{pi} \cdot T_i} \right)}{1 + \left( \frac{T}{g_{pi} \cdot T_i} \right)^3} \right)^2 + a_4 \cdot (g_{p4} \cdot E) \cdot \frac{e^{-(g_{p4} \cdot E)/T}}{T^2} \quad (4.2.30)$$

onde  $f_{pi}$  e  $g_{pi}$  são funções lineares para a consideração dos efeitos da porosidade.

O comportamento simples da alumina permitiu que 3 componentes acústicas do modelo de variações relativos e uma componente exponencial descrevessem toda a dependência da condutividade para 685 pontos experimentais, temperaturas entre 0 K e o ponto de fusão e amostras com porosidades  $p$  de até 48,7% do volume. Cada componente atua em diferentes faixas de temperatura (domínios), de modo que diferentes funções  $f_{pi}$  e  $g_{pi}$  permitem modelar os efeitos da porosidade em função da temperatura, tal como também proposto no modelo da base MATPRO para a  $UO_2$  (equação 2.3.4.24). As diversas funções de efeito da porosidade são dadas por:

$$\begin{aligned} f_{p1} &= \frac{1 - p}{1 + a_{p1} \cdot p} & g_{p1} &= 1 \\ f_{p2} &= \frac{1}{1 + a_{p2} \cdot p} & g_{p2} &= 1 \\ f_{p3} &= \frac{1}{1 + a_{p3} \cdot p} & g_{p3} &= 1 + b_{p3} \cdot p \\ f_{p4} &= 1 & g_{p4} &= 1 + b_{p4} \cdot p \end{aligned}$$

com  $p$  sendo a porosidade em fração do volume do material.

Os resultados são apresentados na Tabela 4.7 e Figuras 4.2.17 e 4.2.18. Os dados de condutividade térmica da Figura 4.2.17 estão corrigidos para o material 100% denso.

A Figura 4.2.18 e a forma de derivadas da condutividade térmica mostra que a integral da condutividade térmica tem uma dependência com a temperatura que, em formato, se compara à dependência do calor específico e do coeficiente de expansão térmica, como ilustrado na Figura 2.3.2 para a alumina e o NaCl.

Tabela 4.7 - Constantes de ajuste da condutividade térmica da alumina

Alumina		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9912	
		Erro padrão do ajuste:		0,0975	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_1$	(-)	368,5	11,5	345,9	391,0
$a_{p1}$	(-)	18,6	1,1	16,4	20,7
$T_1$	(K)	85,2	1,2	82,9	87,5
$a_2$	(-)	125,0	2,0	121,2	128,8
$a_{p2}$	(-)	1,52	0,13	1,27	1,78
$T_2$	(K)	380,8	6,8	367,4	394,1
$a_3$	(-)	79,5	2,1	75,4	83,5
$a_{p3}$	(-)	0,125	0,041	0,044	0,205
$T_3$	(K)	983,2	25,0	934,0	1032,3
$b_{p3}$	(-)	2,93	0,18	2,59	3,28
$a_4$	(-)	950,7	109,5	735,7	1165,7
$b_{p4}$	(-)	0,459	0,124	0,215	0,703
$E$ (kJ/mol.K)		0,848	0,035	0,778	0,917

Total de pontos experimentais: 685

Total de pontos experimentais utilizados: 675

Porosidade  $0 \leq p \leq 0,487$

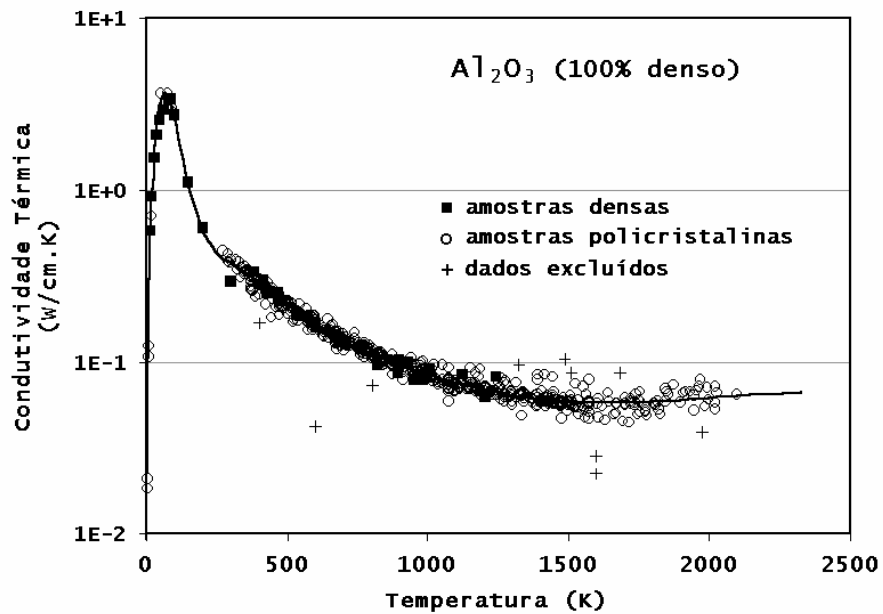


Figura 4.2.17 - Condutividade térmica da alumina.

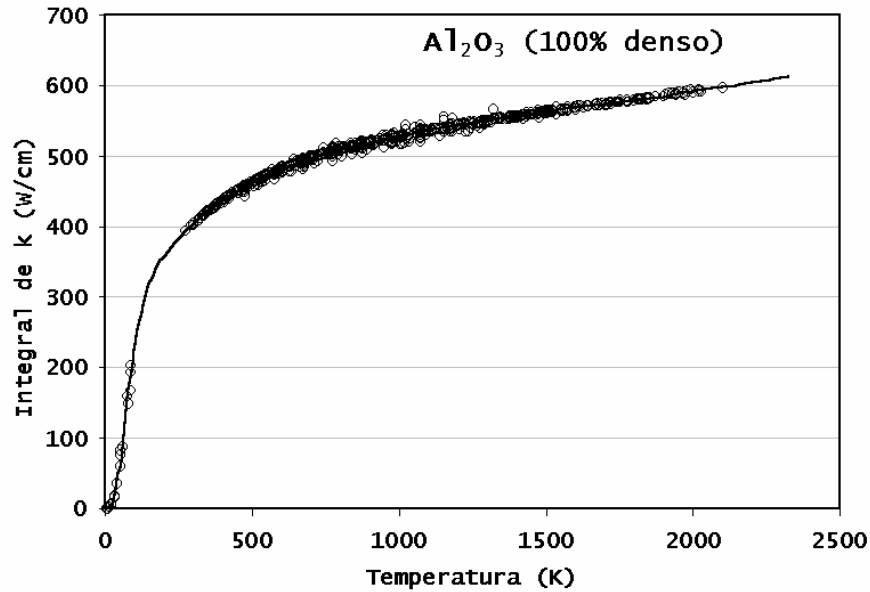


Figura 4.2.18 - Integral da condutividade térmica da alumina.

O mesmo procedimento foi aplicado a 1195 medidas de condutividade térmica  $UO_2$  que foram reduzidas para a expressão:

$$k = \sum_1^4 \frac{3 \cdot f_{pi} \cdot a_i}{g_{pi} \cdot T_i} \cdot \left( \frac{\left( \frac{T}{g_{pi} \cdot T_i} \right)}{1 + \left( \frac{T}{g_{pi} \cdot T_i} \right)^3} \right)^2 + a_5 \cdot (g_{p5} \cdot E) \cdot \frac{e^{-(g_{p5} \cdot E)/(T+3113)}}{(T + 3113)^2} \quad (4.2.31)$$

e as seguintes relações de correção do efeito da porosidade, para valores na faixa de  $0 \leq p \leq 0,27$ :

$$f_{pi} = \frac{1}{1 + a_{pi} \cdot p} \quad g_{pi} = 1 + b_{pi} \cdot p1$$

A estatística do ajuste é dada na Tabela 4.8 e o ajuste alcançado é mostrado nas Figuras 4.2.19 e 4.2.20 para a condutividade térmica e integral da condutividade térmica, respectivamente. O ajuste do termo exponencial resultou em uma energia de 284 kJ/mol, que equivale a 3 eV/mol. De acordo com os valores da Tabela 2.7 está é a energia de formação do defeito de Frenkel na sub-rede do oxigênio. Conforme seção 2.2.6.1, os picos de maior energia e maior intensidade são vinculados aos ânions.

De acordo com a seção 2.2.6, o  $UO_2$  tem 3x3 modos de vibração, sendo 3 acústicos e 6 óticos. Conforme seção 4.1.5, o espectro de espalhamento neutrônico do  $UO_2$  pode ser decomposto em 9



componentes. O calor específico e a condutividade térmica do  $UO_2$  foram descritas com o mínimo de 5 componentes, sem redução do coeficiente de correlação e aumento das incertezas nos coeficientes de ajuste. De acordo com seção 2.2.6, o efeito da temperatura no espectro de espalhamento neutrônico do  $UO_2$  altera a intensidade relativa dos picos mas não sua forma geral, que é determinada pela estrutura cristalina. A estrutura cristalina do  $UO_2$  não se altera entre 0 K e o ponto de fusão. A Figura 4.2.16 e 4.2.20 mostram que, em toda a faixa de temperatura, as componentes têm contribuições relativas crescentes ou decrescentes, conforme a faixa de domínio de cada uma. As faixas de domínio das componentes são enfatizadas nas Figuras 4.2.19.

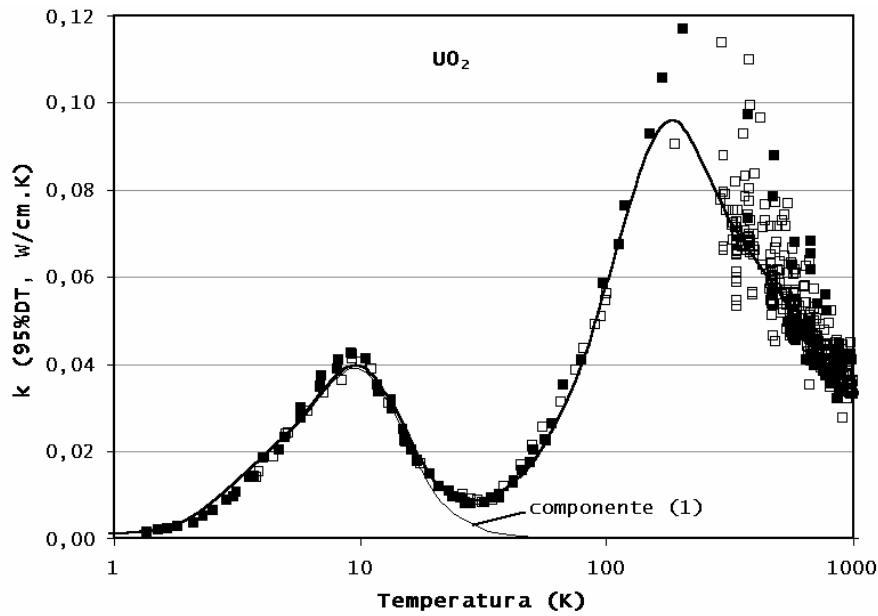
Tabela 4.8 - Constantes de ajuste da condutividade térmica da urânio

$UO_2$		Coeficiente de correlação do ajuste:		0,9824	
		Erro padrão do ajuste:		0,0975	
		Constantes do ajuste	Erro padrão	Intervalo de 95% de Confiança	
Inferior	Superior				
$a_1$	(-)	1,12	0,02	1,08	1,15
$a_{p1}$	(-)	21,7	1,2	19,4	24,1
$T_1$	(K)	9,22	0,06	9,10	9,35
$b_{p1}$	(-)	4,56	0,27	4,03	5,10
$a_2$	(-)	24,5	1,5	21,7	27,4
$a_{p2}$	(-)	4,67	0,51	3,67	5,68
$T_2$	(K)	210	4	202	218
$b_{p2}$	(-)	0	-	-	-
$a_3$	(-)	31,3	0,9	29,5	33,2
$a_{p3}$	(-)	5,6	0,4	4,9	6,3
$T_3$	(K)	561	17	528	594
$b_{p3}$	(-)	1,60	0,20	1,21	1,99
$a_4$	(-)	33,9	0,8	32,3	35,6
$a_{p4}$	(-)	0	-	-	-
$T_4$	(K)	1236	29	1180	1292
$b_{p4}$	(-)	0,493	0,138	0,223	0,763
$a_5$	(-)	9373	2483	4502	14244
$a_{p5}$	(-)	3,16	0,33	2,52	3,80
$E$ (kJ/mol.K)		284	16	254	315
$b_{p5}$	(-)	0	-	-	-

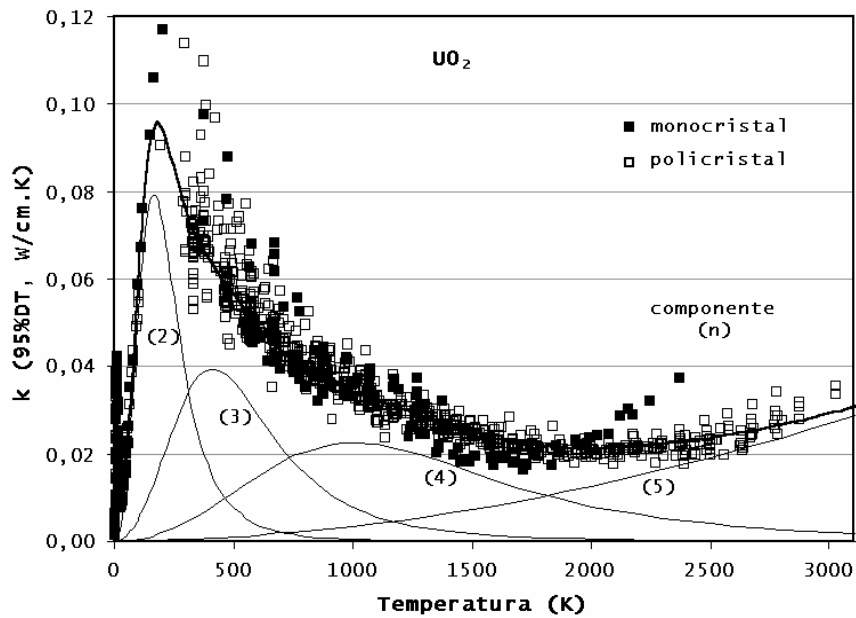
Total de pontos experimentais: 1195

Total de pontos experimentais utilizados: 1190

Porosidade  $0 \leq p \leq 0,27$



(a) temperaturas baixas



(b) temperaturas médias e altas

Figura 4.2.19 - Condutividade térmica da urânio.

Os resultados mostrados na Figura 4.2.20 permite desenvolver ainda a expressão para a relação inversa da temperatura, ou seja a equação  $T = T(I)$ . Esta expressão foi desenvolvida a partir dos resultados calculados com a integral da condutividade térmica. Desta forma, e dentro da aproximação permitida pelo ajuste, fica estabelecida a relação biunívoca entre a temperatura e a integral da condutividade.

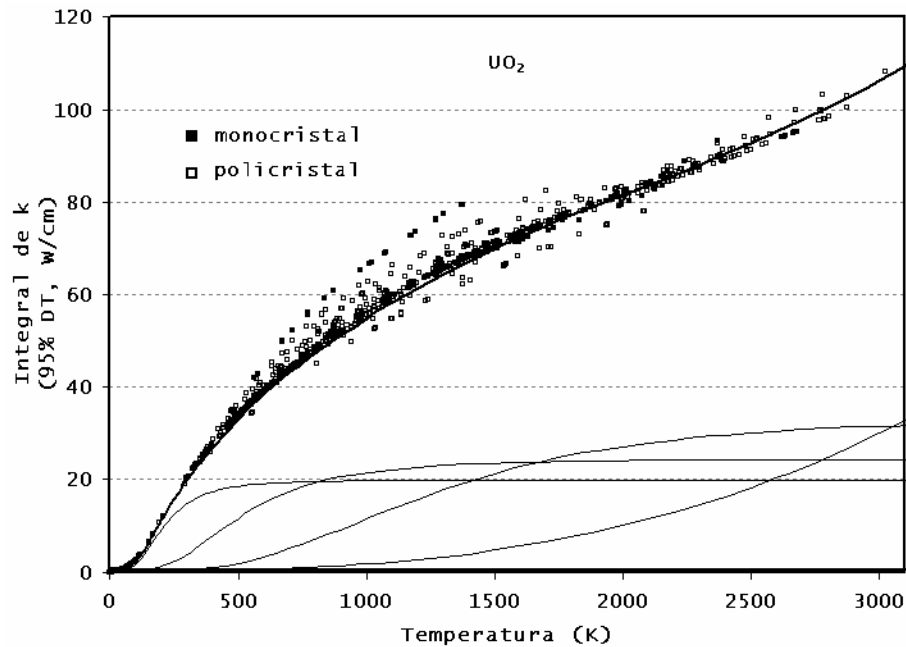


Figura 4.2.20 - Integral da condutividade térmica da urânio.

A expressão proposta para  $\tau(I)$  segue a estrutura do modelo de variações relativos, sendo neste caso desenvolvida para estimativas entre a temperatura ambiente (293,2 K) e o ponto de fusão e na faixa de porosidade de 0 a 10%. A relação reversa está referenciada a temperatura ambiente, ao  $UO_2$  estequiométrico e com porosidade de 5%:

$$T = 293,2 + (T_{fusão} - 293,2) \cdot F(I) = 293,2 + (T_{fusão} - 293,2) \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{F_i(I)}{f_N} \quad (4.2.32)$$

onde  $(T_{fusão} - 293,2)$  é a variação máxima possível da temperatura para a referência em 293,2 K,  $F(I)$  é função monotônica e crescente para o valor unitário no ponto de fusão,  $F_i(I)$  são as componentes e  $f_N$  é fator de normalização:

**componente 1:**

$$F_1 = 0,4782 \cdot f_{p1} \cdot \left( \frac{\frac{1}{1 + \left( \frac{1-y}{0,9998 \cdot g_{p1}} \right)^3} - \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{0,9998 \cdot g_{p1}} \right)^3}}{1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{0,9998 \cdot g_{p1}} \right)^3}} \right)$$

com os efeitos da porosidade dados por:

$$f_{p1} = (1 + 3,178 \cdot (p - 0,05)) \quad g_{p1} = (1 - 0,8425 \cdot (p - 0,05))$$

componente 2:

$$F_2 = 2 \cdot \frac{y^3}{1 + y^3}$$

componente 3:

$$F_3 = 0,1809 \cdot f_{p3} \cdot f_3^+ \left( \frac{\left( \frac{|y - 0,4295|}{0,3471 \cdot g_{p3}} \right)^3}{1 + \left( \frac{|y - 0,4295|}{0,3471 \cdot g_{p3}} \right)^3} \right) / \left( \frac{\left( \frac{|1 - 0,4295|}{0,3471 \cdot g_{p3}} \right)^3}{1 + \left( \frac{|1 - 0,4295|}{0,3471 \cdot g_{p3}} \right)^3} \right)$$

com  $f_{p3} = 1 + 6,145 \cdot (p - 0,05)$ ,  $g_{p3} = 1 + 3,385 \cdot (p - 0,05)$  e

$$f_3^+ = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{|y - 0,4295|}{y - 0,4295} \right).$$

Finalmente, a variável relativa  $y$  e o fator de normalização são dados por:

$$y = \frac{I - I_{293,2}}{I_{T_{fusão}} - I_{293,2}} \quad \text{e} \quad f_N = 1 + 0,4782 \cdot f_{p1} + 0,1809 \cdot f_{p3}$$

onde  $I_{293,2}$  e  $I_{T_{fusão}}$  são as integrais da condutividade térmica até a temperatura ambiente e o ponto de fusão e a diferença  $(I_{T_{fusão}} - I_{293,2})$  representa a variação máxima possível para a variável independente  $y$ .

A função inversa  $\tau(I)$  é mostrada na figura 4.2.21 em relação aos pontos experimentais que a originaram. Nesta figura são mostradas também as integrais para 0 e 10% de porosidade. Em condição normal, a temperatura do combustível nuclear situa-se na faixa de 1600 K, onde uma diferença de 10% na porosidade já resulta em diferenças significativas na temperatura do combustível.

No conceito dos variacionais relativos, a propriedade do sólido cristalino é descrita por um conjunto de funções de distribuição. No contexto das equações 4.2.28 e 4.2.31, por exemplo, a energia do sólido (armazenada ou conduzida) é descrita por meio da distribuição de temperaturas nos seus componentes (átomos ou fônons). Já no enfoque da equação 4.2.32, a temperatura do sólido é descrita por meio das partições de energia nestes componentes.

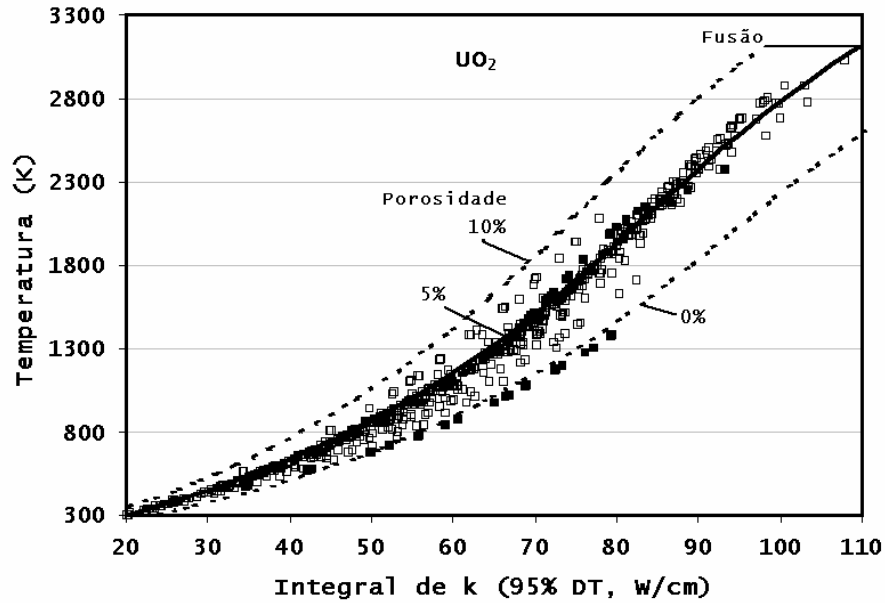


Figura 4.2.21 - Relação reversa da condutividade térmica.

#### 4.2.5 Difusividade Térmica e Consistência dos Modelos

Por meio dos modelos analíticos, que foram desenvolvidos para a expansão térmica, calor específico e condutividade térmica, é possível desenvolver a relação  $\rho \cdot c_p(I)$ , que representa o calor isobárico por unidade de volume. Esta relação permitirá demonstrar e desenvolver a solução analítica da equação de condução de calor, quer seja na condição de estado estacionário como na condição de transiente. A variação da entalpia por unidade de volume, que denominaremos de entalpia específica  $H_V$ , é dada pela relação:

$$H_V = \frac{\Delta H}{V} = \int_0^T \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot dT \quad (4.2.33)$$

onde a variação de entalpia é dada por:

$$\Delta H = H_V \cdot V = \int_0^T V(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot dT = m \int_0^T c_p(T) \cdot dT \quad (4.2.34)$$

com  $m = V \cdot \rho$ .

De forma similar a integral da condutividade é dada por:

$$I = \int_0^T k(T) \cdot dT \quad (4.2.35)$$

A relação  $H_V(I)$  para o  $UO_2$  com 5% de porosidade foi desenvolvida em relação a referência em 293,2 K, de modo que tem-se as expressões:

**Região de 0 K a T=293,2 K**

$$H_V = H_V(293,2) \left( \frac{f_1 \left( \frac{I}{I(293,2)} \right)^{1,5} + a_{12} \cdot e^{-a_{13} \cdot I(293,2)/I} + a_{14} \cdot e^{-a_{15} \cdot I(293,2)/I}}{f_{1N}} \right) \quad (4.2.36)$$

onde  $f_1$  é um fator de continuidade, entre esta expressão e a expressão para a região de temperaturas maiores, dado por

$$f_1 = \frac{\left( \frac{a_{11} \cdot I(3113)}{H_V(293,2)} - \frac{a_{12} \cdot a_{13} \cdot e^{-a_{13} \cdot I(293,2)/I(3113)} + a_{14} \cdot a_{15} \cdot e^{-a_{15} \cdot I(293,2)/I(3113)}}{[I(293,2)/I(3113)]^2} \right)}{1,5 \cdot \sqrt{[I(293,2)/I(3113)]}}$$

e as constantes de ajuste são dadas por:  $a_{11} = 30,782$ ;  $a_{12} = 4,061$ ;  $a_{13} = 0,1118$ ;  $a_{14} = 35,90$ ;  $a_{15} = 1,566$ ,  $f_{1N}$  é o fator de normalização para  $I = I(293,2)$ , e

$$I(293,2) = \int_0^{293,2} k(T) \cdot dT = 19,897 \text{ w/cm},$$

$$I(3113) = \int_0^{3113} k(T) \cdot dT = 109,463 \text{ w/cm e}$$

$$H_V(293,2) = \int_0^{293,2} \rho \cdot c_p \cdot dT = 423,855 \text{ J/mol.K}$$

conforme determinados a partir das relações com a temperatura.

**Região de T=293,2 K a T=3113 K**

$$H_V = [H_V(3113) - H_V(293,2)] \cdot \frac{f_{293,2}^+}{f_{2N}} \cdot \sum_{i=1}^2 F_i + H_V(293,2) \quad (4.2.37)$$

onde

$$F_1 = 3 \cdot \left( \frac{\left( \frac{I}{a_1 \cdot I(3113)} \right)}{1 + \left( \frac{I}{a_1 \cdot I(3113)} \right)^3} \right)^2 - 3 \cdot \left( \frac{\left( \frac{I(293,2)}{a_1 \cdot I(3113)} \right)}{1 + \left( \frac{I(293,2)}{a_1 \cdot I(3113)} \right)^3} \right)^2$$

$$F_2 = a_2 \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{|I(3113) - I \cdot 0,5^{(1/3)}|}{a_3 \cdot I(3113)} \right)^3} \right) - a_2 \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{|I(3113) - I(293,2) \cdot 0,5^{(1/3)}|}{a_3 \cdot I(3113)} \right)^3} \right)$$

com  $a_1 = 2,174$ ;  $a_2 = 1,09$ ;  $a_3 = 0,3754$ ,  $f_{2N}$  é o fator de normalização para  $I = I(3113)$ , e  $H_V(3113) = 10620,232 \text{ J/mol.K}$ .

Esta relação  $H_V(I)$  é mostrada na Figura 4.2.22 juntamente com a aproximação polinomial da equação 2.1.38, sugerida por GUIDOTTI et al. (1982). Esta figura representa a relação entre duas propriedades térmicas do  $UO_2$ : a capacidade de armazenamento e a capacidade de condução de calor. A dependência de  $H_V$  com  $I$  no  $UO_2$  pode ser aproximada por uma variação quadrática em temperaturas elevadas, mas como será demonstrado abaixo existe um descreção exata desta dependência. A figura evidencia que, na região da transição magnética, há um aumento significativo da capacidade térmica do  $UO_2$  (fônons de armazenamento) e, principalmente, que este aumento ocorre às expensas de redução na capacidade de condução (fônons de condução). Na figura são indicadas posições 1, 2 e 3, que corresponderiam a condição inicial a quente do combustível nuclear (posição 1), que teve uma elevação de potência para o nível 2 e, posteriormente, com o desligamento do reator, alcança o nível de temperatura ambiente 3. A relação  $H_V(I)$  da Figura 4.2.22 descreve o caminho que as propriedades térmicas seguirão neste processo, ou seja, esta relação descreve o balanço entre as energias armazenadas e conduzidas pelo combustível nuclear.

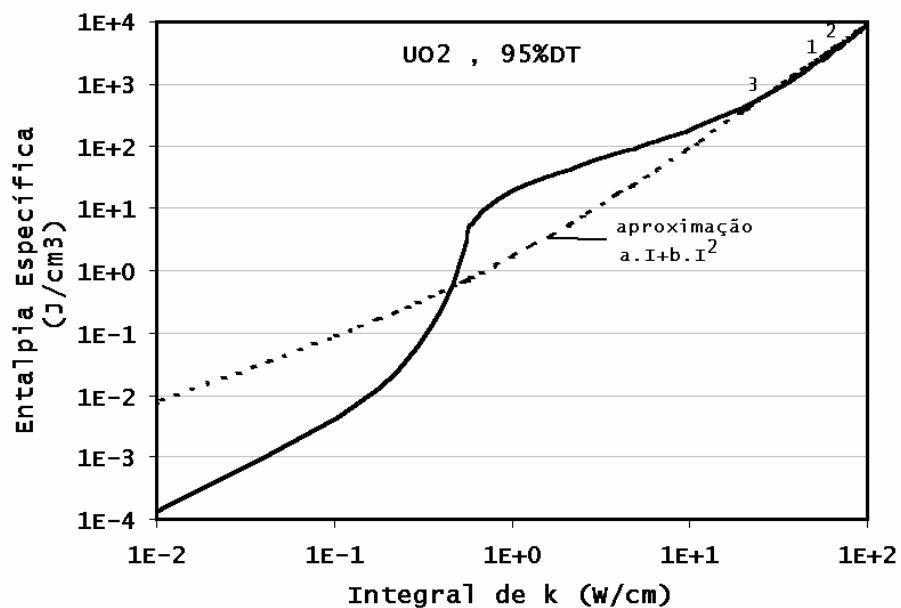


Figura 4.2.22 - Entalpia e integral da condutividade térmica.

De acordo com a equação 1.4 a difusividade térmica  $\delta$  é dada por:

$$\delta = \frac{k}{\rho \cdot c_p} = \frac{1}{dH_V/dI} \quad (4.2.38)$$

Por meio desta equação é verificada a consistência das relações desenvolvidas. Na Figura 4.2.23 é mostrada (1) os dados experimentais de RONCHI et al. (1999) conforme determinado experimentalmente pelo método de flash de laser para o  $UO_2$  com 5% de porosidade, (2) a curva  $\frac{k}{\rho \cdot C_p}$  obtida a partir da dependência de cada propriedade com a temperatura e (3)  $\frac{1}{dH_V/dI}$  obtida com o inverso da derivada da equação 4.2.37.

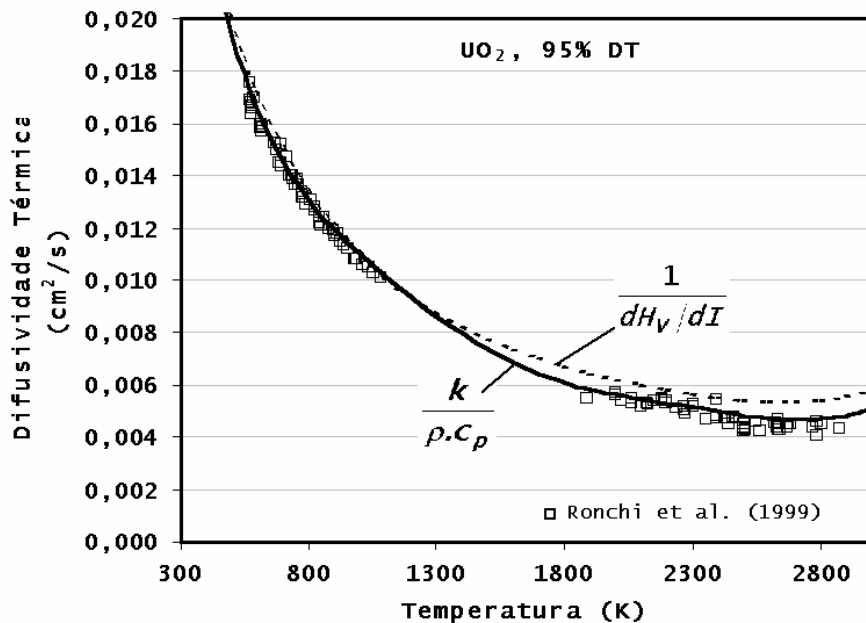


Figura 4.2.23 - Difusividade térmica do  $UO_2$ .

Esta relação  $H_V(I)$  mostra que:

$$dH_V = \frac{1}{\delta} dI \quad (4.2.39)$$

onde  $1/\delta$  é a resistividade térmica do  $UO_2$ . É evidente a analogia com a relação entre a diferença de potencial,  $V$ , e corrente da eletricidade,  $i$ , isto é, com  $V = R \cdot i$ .

### 4.3 Modelo do Transiente Térmico

A transformação expressa pela equação 1.2 contem a base, para a análise da condução de calor, a partir da perspectiva de que as variações das propriedades térmicas dos materiais representem as variações de sua energia interna. O calor gerado nas varetas combustíveis é determinado pela variação de entalpia da água de refrigeração. Portanto, dois aspectos importantes já estão determinados para a solução da equação de calor: a taxa de



densidade de geração de calor pelo combustível e a temperatura de referência do refrigerante. A proposição da transformação consiste simplesmente em resolver a equação de calor para as variações das propriedades térmicas e a partir desta solução determinar a distribuição de temperatura. O pressuposto básico é que a quantidade de calor determinada a partir da variação da propriedade térmica é a mesma que a quantidade de calor determinada pela variação de temperatura do material.

A equação 1.4 contém os aspectos fundamentais da condução de calor e pode ser rescrita, em termos de variação relativa, como:

$$\frac{dH}{\rho \cdot c_p} - \frac{dI}{k} = 0 \quad (4.3.1)$$

e

$$\frac{dH}{\rho \cdot c_p \cdot dT} + \left(1 - \frac{dI}{k \cdot dT}\right) = 1 \quad (4.3.2)$$

onde a primeira equação expressa a unicidade da solução, pois a variação de temperatura, que é determinada pela variação relativa da entalpia, é igual a variação de temperatura, que é determinada pela variação relativa da potência. O diferencial de ambas formas de energia (armazenada ou transmitida) pode ser considerado em relação ao diferencial de espaço, tempo ou outra grandeza. A segunda equação contém os variacionais relativos complementares e representa o balanço de energia em relação ao total:  $\left(1 - \frac{dI}{k \cdot dT}\right)$

representa a fração de energia transmitida,  $\frac{dH}{\rho \cdot c_p \cdot dT}$  representa a fração armazenada em um total gerado (100%).

Utilizando as equações 1.4 e 1.6, a equação 1.1 é rescrita como:

$$Q_f + \frac{\phi}{r} \cdot \frac{d\left(r \cdot \frac{d\phi}{dr}\right)}{dr} = \left(\frac{\rho \cdot c_p}{k}\right) \cdot \phi \cdot \frac{d\phi}{dt} \quad (4.3.3)$$

#### 4.3.1 Condições de Estado Estacionário

Em condição de operação em estado estacionário, uma pastilha combustível sem trincas apresenta um perfil radial de temperatura (ou integral da condutividade), que depende da distribuição de fontes de calor. No presente estudo é considerado somente o caso de distribuição uniforme de calor:  $Q_f(r) = Q_o = \text{constante}$  , mas

no Anexo II são discutidas as distribuições uniforme e parabólica das fontes de calor.

A solução da equação de condução de calor para a pastilha combustível em termos da integral da condutividade é expressa como:

$$I_r = \phi(r) = I_c - \frac{Q_f R_p}{4} \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 = I_c - \frac{P_l}{4\pi} \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 = I_c - (I_c - I_{R_p}) \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \quad (4.3.4)$$

onde

$I_r = \phi(r)$  = integral da condutividade térmica na posição  $r$ ,

$I_c$  = integral da condutividade no centro da pastilha;

$I_{R_p}$  = integral da condutividade térmica na superfície da pastilha;

$P_l$  = taxa linear de geração de calor.

A Figura 4.3.1 mostra o perfis radiais da integral de condutividade térmica e de temperatura para os dados da Tabela 4.9. O perfil de temperatura é determinado a partir dos valores de  $I$  e da equação 4.2.32. A figura mostra ainda que um desvio na condutividade térmica de  $\pm 5\%$  resulta em uma diferença de 130 K no centro da pastilha.

A temperatura na superfície da pastilha é conhecida e resulta de soluções lineares. A integral nesta temperatura e, portanto, posição é determinada para o valor de 644 K por meio da integral da equação 4.2.31.

Tabela 4.9 - Sumário de dados da vareta combustível

Caso A		
Parâmetro	Valor	
Pastilha de UO <sub>2</sub> :	Densidade	Raio (R <sub>p</sub> )
	95% DT	0,5 cm
Condição de Estado Estacionário		<b>Observação</b>
Potência linear (P)	300 W/cm	
Temperatura superficial (T <sub>s</sub> )	644 K	
Fonte de calor (Q <sub>f</sub> )	constante	Q <sub>f</sub> = P / (π · R <sub>p</sub> <sup>2</sup> )

Com a pastilha dividida em anéis e utilizando a relação

$$T_{r_i} = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot k(\bar{T})} \cdot \left(1 - \frac{r_i}{r_{i+1}}\right) + T_{r_{i+1}},$$

a solução tradicional de cálculos iterativos exige um mínimo de 6 iterações, para a convergência da temperatura central em menos de 1 grau, e resulta em valores centrais de 1608,4 K, com 10 anéis, de 1609,4 K, com 20 anéis, e de 1609,6 K, com 50 anéis. Na estimativa direta da equação 4.2.32 é calculado o valor de 1600 K.

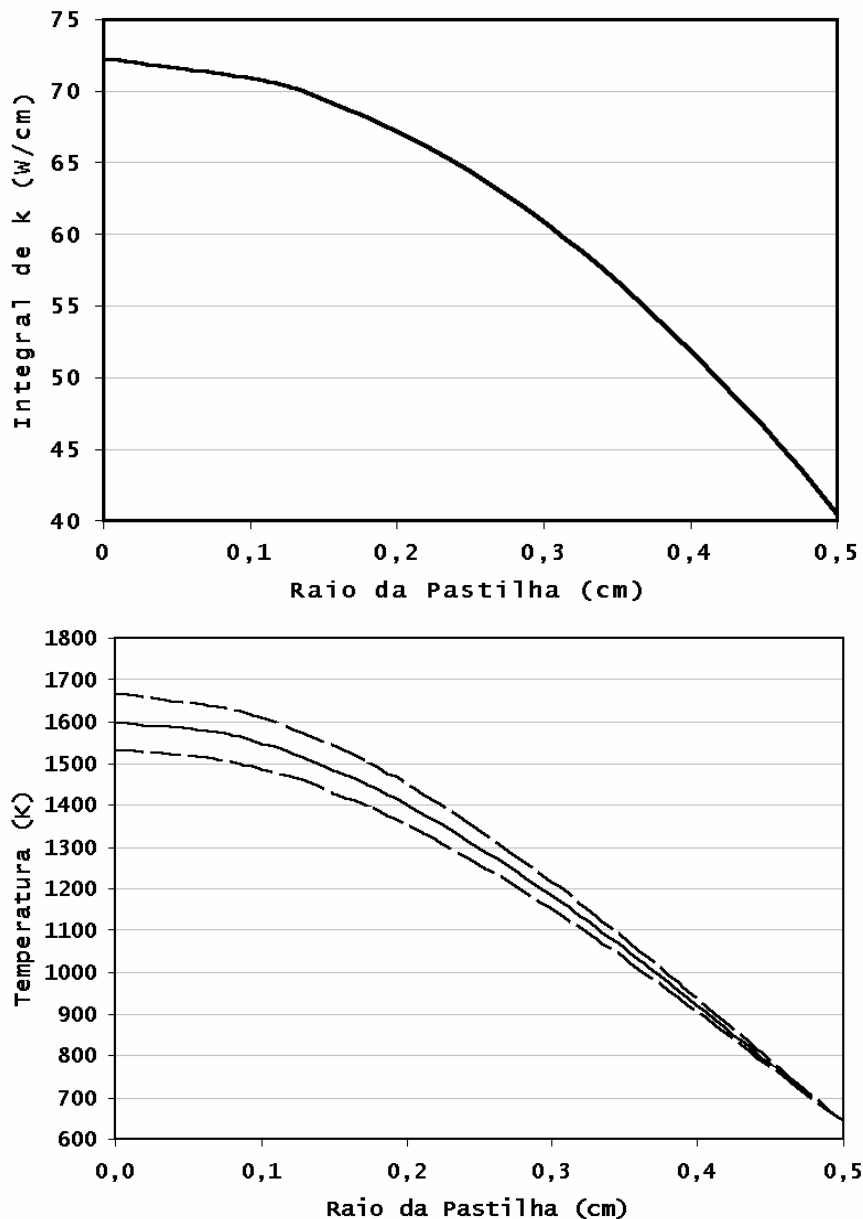


Figura 4.3.1 - Perfis da integral da condutividade e de temperatura na pastilha combustível

#### 4.3.2 Perfil de Energia Térmica Armazenada

Em condições de estado estacionário, a taxa de geração de calor é igual à taxa de perda de calor pela pastilha. Durante a partida do reator e antes desta condição ser alcançada, parte do calor gerado pelo processo de fissão é acumulado no combustível. No desligamento do reator e cessando a produção de calor pelo processo de fissão, esta energia armazenada é liberada e uma nova condição de equilíbrio é alcançada.

A determinação do calor específico de um material requer a definição de um volume (ou massa) e os valores inicial e final para sua temperatura. O gradiente de temperatura na pastilha combustível define uma variação contínua e a avaliação da energia armazenada não é simples e direta.

Dividindo-se a pastilha em um dado número de anéis concêntricos, de volume ou massa iguais, e considerando os resultados das equações 4.2.32 e 4.3.4, a variação de entalpia de cada anel em relação a temperatura de 293,2 K é dada pela equação:

$$\Delta H_i = V_i \cdot \left( \frac{H_V(I_{r_i}) + H_V(I_{r_{i+1}})}{2} \right) \quad (4.3.5)$$

onde  $I_{r_i}$  e  $I_{r_{i+1}}$  são as integrais da condutividade (ou potências lineares) associadas com as superfícies que delimitam radialmente o anel  $i$ .

A energia total armazenada na pastilha é dada por:

$$Q_p^S = \sum_{i=1}^N \Delta H_i = \frac{V_{pastilha}}{N} \sum_{i=1}^N \Delta H_i \quad (4.3.6)$$

com  $V_i = \frac{V_{pastilha}}{N}$ .

A energia média é dada por:

$$\bar{H}_p^S = \frac{Q_p^S}{V_{pastilha}} \quad (4.3.7)$$

onde o sobrescrito  $S$  denota a condição de estado estacionário. Para o caso da Figura 4.3.1, as relações desenvolvidas permitem estimar  $Q_p^S = 2804$  J e  $\bar{H}_p^S = 3570$  J/cm<sup>3</sup>.

Para cada posição  $r$  na pastilha, o volume interior contém um excesso de energia  $\Delta Q_r^S = V_r \cdot (\bar{H}_r^S - H_r^S)$  que é definido pela diferença entre a entalpia média e a entalpia na superfície.

### 4.3.3 Transiente e Potencial Térmico

#### Transiente de Partida

Em uma condição de estado estacionário, a quantidade de energia armazenada é estabelecida no transiente de partida do reator. Este transiente é caracterizado por três processos concorrentes, a geração volumétrica de calor pela fissão, a acumulação de calor e o fluxo de calor. De fato, o fluxo de calor é considerado em duas partes: o fluxo de calor dentro da pastilha

combustível e em sua superfície. Neste transiente, o aumento do calor específico e a redução da condutividade térmica são transformações relacionadas com as propriedades do material da pastilha. Isto é, a capacidade do  $UO_2$  para armazenar calor aumenta com a temperatura, mas sua capacidade para conduzi-lo é reduzida ao mesmo tempo. Apesar deste comportamento material, a condição de estado estacionário é alcançada quando a perda de calor em uma dada superfície cilíndrica do combustível, a partir do aumento do gradiente, se iguala à geração interna de calor. Em uma condição de temperatura crescente, a relação  $dH/dI$  e sua integral, representadas nas Figuras 4.2.22 e 4.2.23, mostram a maior capacidade inicial do  $UO_2$  para armazenar energia em comparação com a condução.

Multiplicada por um volume diferencial  $2.\pi.r.dr$ , a equação 4.3.3 adquire a forma de:

$$2.\pi.r.dr.Q_f + 2.\pi.\phi.d\left(r.\frac{d\phi}{dr}\right) = 2.\pi.r.dr.\left(\frac{\rho.C_p}{k}\right).\phi.\frac{d\phi}{dt} \quad (4.3.8)$$

onde

$2.\pi.r.dr.Q_f$  é a taxa de geração de calor pelo processo de fissão;

$2.\pi.r.dr.\left(\frac{\rho.C_p}{k}\right).\phi.\frac{d\phi}{dt}$  é a taxa de acumulação de calor (energia armazenada); e

$2.\pi.\phi.d\left(r.\frac{d\phi}{dr}\right)\frac{d\phi}{dt}$  é a taxa de perda de calor.

A integração volumétrica permite obter

$$2.\pi.\int_0^r r.Q_f.dr + 2.\pi.\phi.\left(r.\frac{d\phi}{dr}\right) = 2.\pi.\frac{d\phi}{dt}.\int_0^r r.\left(\frac{\rho.C_p}{k}\right).\phi.dr \quad (4.3.9)$$

ou

$$P_g^S - \phi.P_l^S = \frac{d\phi}{dt}.\Delta Q_r^S \quad (4.3.10)$$

onde

$P_g^S = 2.\pi.\int_0^r r.Q_f.dr$  é taxa linear de geração de calor;

$\phi.P_l^S = 2.\pi.\phi.\left(r.\frac{d\phi}{dr}\right)$  é a taxa linear de perda de calor dependente do tempo; e

$\frac{d\phi}{dt}.\Delta Q_r^S = 2.\pi.\frac{d\phi}{dt}.\int_0^r r.\left(\frac{\rho.C_p}{k}\right).\phi.dr$  é a taxa de acumulação de calor dependente do tempo.

Nestas equações, o sobrescrito  $S$  refere-se às grandezas da condição de estado estacionário. Todas as grandezas têm uma dependência implícita com a posição radial  $r$ .

O balanço de energia durante o transiente de partida do reator produz:

$$P_g^S \cdot \bar{t} = P_l^S \cdot \int \varphi \cdot dt + \Delta Q_r^S \cdot \int \frac{d\varphi}{dt} \cdot dt = P_l^S \cdot \int \varphi \cdot dt + \Delta Q_r^S \cdot \varphi \quad (4.3.11)$$

ou

$$P_g^S = P_l^S \cdot \frac{\int \varphi \cdot dt}{\bar{t}} + \Delta Q_r^S \cdot \frac{\varphi}{\bar{t}} \quad (4.3.12)$$

onde  $\bar{t}$  é a duração do transiente.

Em condição de estado estacionário, o excesso de energia armazenada  $\Delta Q_r^S$ , pode ser relacionada com a taxa linear de perda de calor como

$$\Delta Q_r^S = P_l^S \cdot \tau \quad (4.3.13)$$

e a equação 4.3.12 toma a forma de

$$P_g^S = \frac{P_l^S}{\bar{t}} \cdot \left( \int \varphi \cdot dt + \tau \cdot \varphi \right) \quad (4.3.14)$$

Inserindo estes resultados na equação 4.3.10, resulta em

$$P_l^S \cdot \tau \cdot \frac{d\varphi}{dt} + P_l^S \left( 1 - \frac{\tau}{\bar{t}} \right) \cdot \varphi - \frac{P_l^S}{\bar{t}} \cdot \int \varphi \cdot dt = 0 \quad (4.3.15)$$

e, finalmente, tomando a derivada em relação ao tempo, é obtida a função de transição

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \left( \frac{\bar{t} - \tau}{\bar{t} \cdot \tau} \right) \cdot \frac{d\varphi}{dt} - \frac{\varphi}{\bar{t} \cdot \tau} = 0 \quad (4.3.16)$$

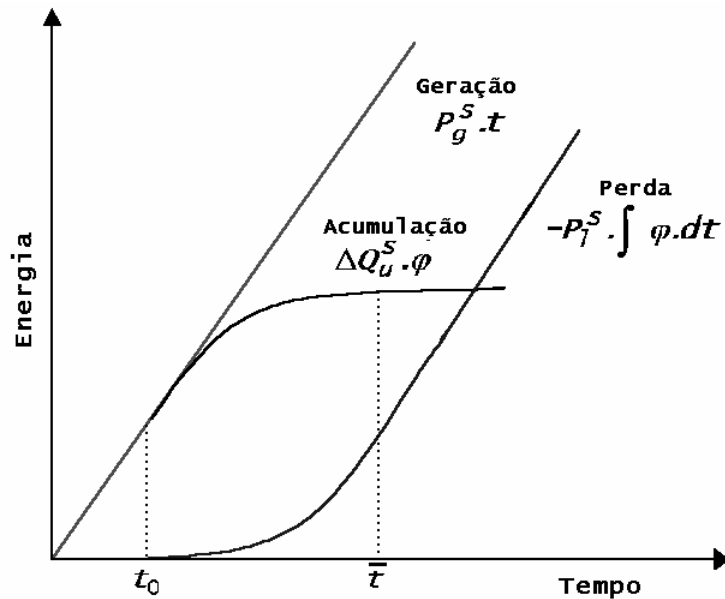
ou a forma geral para a equação linear de 2ª ordem

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + a \cdot \frac{d\varphi}{dt} + b \cdot \varphi = 0 \quad (4.3.17)$$

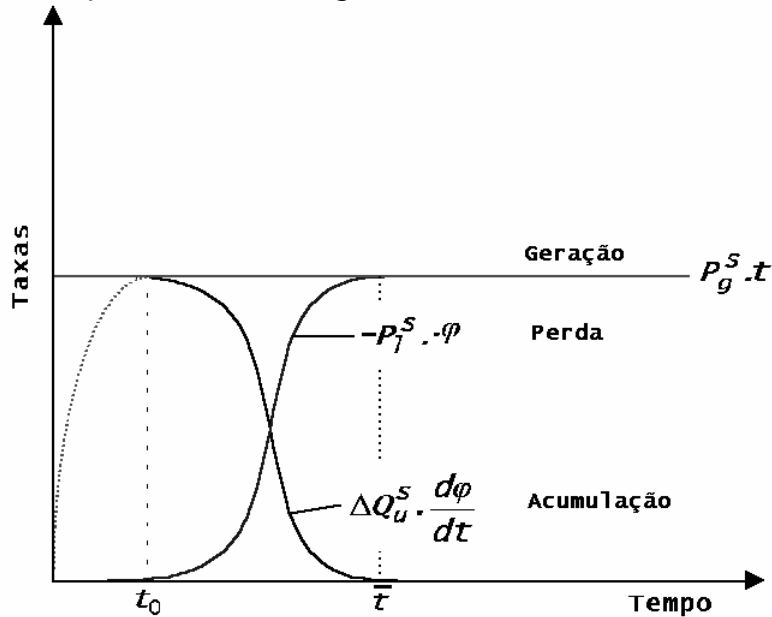
Considerando que  $\frac{\bar{\varphi}}{\bar{t}}$  representa o valor médio de  $\frac{d\varphi}{dt}$  durante o transiente, a equação se reduz a:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + a \cdot \frac{d\varphi}{dt} + c = 0 \quad (4.3.18)$$

As constantes  $1/a$ ,  $1/b$  e  $1/c$  são constantes de taxa em relação aos processos de acumulação de calor e fluxo de calor (condução e perda). Estes conceitos estão esquematizados nas Figuras 4.2.4(a) e (b), em termos de grandezas da equação 4.3.12.



(a) Variação temporal das energias durante o transiente de partida



(b) Variação das taxas durante o transiente de partida

Figura 4.3.2 - Transiente de partida do reator.

Durante o transiente de partida, a energia armazenada aumenta rapidamente como resultado da diferença líquida entre a taxa de fissão volumétrica e a perda superficial de calor. Antes que ocorra qualquer aumento significativo na taxa de fluxo de calor, uma quantidade de energia térmica já é acumulada no combustível. Próximo do final do transiente, a perda de calor equilibra a geração de calor e não há mais variação da acumulação de energia. Basicamente, as condições inicial e final para a função de transição normalizada são:

$$\varphi \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d\varphi}{dt} = 1 - \varphi \approx 1 \quad \text{para} \quad t \leq t_0 \quad (4.3.19)$$

$$\varphi = 1 \quad \text{e} \quad \frac{d\varphi}{dt} = 1 - \varphi = 0 \quad \text{para} \quad t \geq \bar{t} \quad (4.3.20)$$

onde  $t_0$  e  $\bar{t}$  são, respectivamente, o instante inicial e final das variações nas taxas de fluxo de calor no transiente.

A condição 4.3.19 representa a acumulação sem fluxo de calor e a condição 4.3.20 corresponde ao estabelecimento da condição de estado estacionário (fluxo sem acumulação). Na equação 4.3.10,  $\varphi$  está relacionado com o termo de fluxo de calor e sua derivada relaciona-se com o termo de acumulação de calor. A geração de calor  $P_g^S$  é a unidade de referência. Considerando o processo de acumulação de calor com uma constante de taxa  $1/t_1$  e a perda de calor com uma constante de taxa  $1/t_2$ , a solução da equação 4.3.16 é a função transitória (modelo do transiente térmico):

$$\varphi(t) = \kappa_1 \cdot \left( 1 + \frac{t_1 \cdot e^{-(t-t_0)/t_1} - t_2 \cdot e^{-(t-t_0)/t_2}}{t_2 - t_1} \right) \quad (4.3.21)$$

onde

$$\kappa_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{|t - t_0|}{t - t_0} + 1 \right) \quad (4.3.22)$$

representa a função degrau (= 0 para  $t \leq t_0$  e =1 para  $t > t_0$ ) e

$t_0$  é o instante inicial para a variação do fluxo de calor;

$1/t_1$  = constante de taxa para o processo de acumulação de calor e

$1/t_2$  = constante de taxa para o processo de perda de calor.

De fato, esta solução representa dois processo dependentes e a equação 4.3.16 tem duas raízes reais e diferentes.

Entretanto, considerando-se a pastilha como uma unidade, os processos de transformação interna de calor e de perda de calor podem ser agrupados e considerados por meio somente do processo de condução do calor. Esta consideração refere-se a equação 4.3.18 com duas raízes reais e iguais. A solução neste caso toma a forma:

$$\varphi(t) = \kappa_1 \cdot \left( 1 - \frac{(t + \tau) \cdot e^{-(t-t_0)/\tau}}{\tau} \right) \quad (4.3.23)$$

onde  $\tau$  é a constante de taxa do processo combinado (condução) e  $\kappa_1$  permanece como na equação 4.3.22.



## Função Transitória

No transiente de desligamento rápido, a variação relativa para parâmetros térmicos medidos da pastilha é dado pela função transitória complementar  $1 - \varphi$ . Sendo a temperatura central do combustível o parâmetro medido tem-se:

$$\frac{\Delta T_c^t}{\Delta T_c^0} = 1 - K_0 \cdot K_1 \cdot \left( 1 + \frac{t_1 \cdot e^{-(t-t_0)/t_1} - t_2 \cdot e^{-(t-t_0)/t_2}}{t_2 - t_1} \right) \quad (4.3.24)$$

onde:  $\Delta T_c^t = T_c^t - T_c^\infty$  e  $\Delta T_c^0 = T_c^S - T_c^\infty$

$T_c^t$  = temperatura central no instante t;

$T_c^\infty$  = temperatura central no estado de equilíbrio final;

$T_c^S = T_c^0$  = temperatura central no estado de equilíbrio inicial;

$K_0 = \frac{\Delta T_c^0 - \Delta T_c^\infty}{\Delta T_c^0}$  = limite de convergência (= 1 na ausência de outras fontes de calor, como por exemplo decaimento radioativo).

Nas seções que seguem, a denominação função transitória será usada indistintamente para as equações 4.3.21 e 4.3.23. A equação 4.3.24 representa a função transiente para a variação relativa da temperatura central entre dois estados de equilíbrio. Ela também representa a variação relativa de outros parâmetros térmicos como integral da condutividade térmica, integral do capacidade térmica e dos respectivos gradientes. Esta representação não é somente na linha central da pastilha, mas também para as demais posições radiais. Em termos da equação 1.6, a solução procurada é dada por:

$$I(r, t) = \phi_r^{S1} \cdot (1 - \varphi) + \phi_r^{S2} \cdot \varphi \quad (4.3.25)$$

onde  $\phi_r^S$  representa a distribuição espacial de potência no estado estacionário inicial (S1) e final (S2) do transiente.

A derivada temporal da função transitória resulta em:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta T_c^t}{\Delta T_c^S}\right)}{dt} = 0 \quad \text{para } 0 \leq t \leq t_0 \quad (4.3.26)$$

$$\text{e } \frac{d\left(\frac{\Delta T_c^t}{\Delta T_c^S}\right)}{dt} = K_0 \cdot \left( \frac{e^{-|t-t_0|/t_1} - e^{-|t-t_0|/t_2}}{t_2 - t_1} \right) \quad \text{para } t \geq t_0 \quad (4.3.27)$$

Este resultado mostra que não há descontinuidade entre o estado de equilíbrio inicial e o transiente, ou seja, a resposta do sistema é governada por uma transformação contínua da energia interna.

Desconsiderando a área abaixo do limite de convergência, a integral desta equação para um tempo  $t \geq t_0$  é dada por

$$\int_{t_0}^{\infty} \Delta T_c^t \cdot dt = \Delta T_c^{\infty} \cdot (t_1 + t_2) \cdot \left( 1 - \frac{t_1^2 \cdot e^{-|t-t_0|/t_1} - t_2^2 \cdot e^{-|t-t_0|/t_2}}{t_1^2 - t_2^2} \right) \quad (4.3.28)$$

que para  $t \rightarrow \infty$  resulta em

$$\int_{t_0}^{\infty} \Delta T_c^t \cdot dt = \Delta T_c^{\infty} \cdot (t_1 + t_2) \quad (4.3.29)$$

### Transiente com perda de calor

A equação 4.3.24 foi aplicada ao resultado de evolução da temperatura central de uma vareta combustível submetida ao processo de desligamento rápido (scram) do reator, conforme mostrado na Figura 4.3.3. Nesta figura, a temperatura do refrigerante constitui a referência para a temperatura central, de modo que na equação 4.3.24 tem-se as seguintes constantes de ajuste  $\Delta T_c^0 = (T_{central} - T_{refrig.})^{t=0}$  e  $\Delta T_c^{\infty} = (T_{central} - T_{refrig.})^{t \rightarrow \infty}$  o comportamento assintótico desta evolução está relacionado com o calor de decaimento radioativo que, teoricamente, apresenta um comportamento exponencial. A Tabela 4.10 resume a estatística do ajuste entre modelo e medidas experimentais.

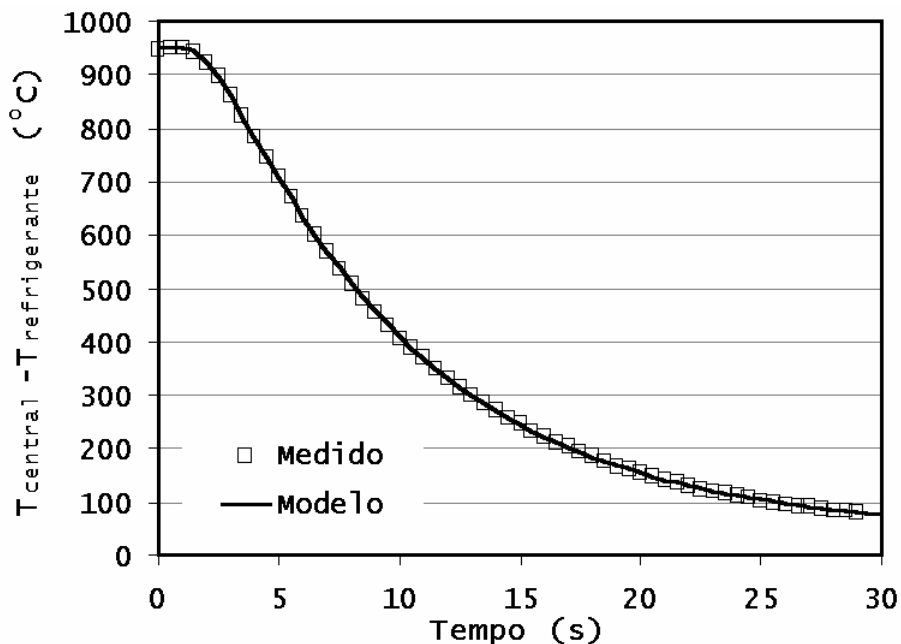


Figura 4.3.3 - Transiente da temperatura central de uma vareta combustível do Halden Reactor Project (HRP, 1999).

Tabela 4.10 - Constantes de ajuste do transiente no combustível

	Coeficiente de correlação R	
	0,99999	
	Erro padrão do ajuste (°C)	
	1,4	
	Constantes do ajuste	Erro padrão
$\Delta T_c^0$ (°C)	950,1	0,9
$\Delta T_c^\infty$ (°C)	44,4	0,9
$t_0$ (s)	1,18	0,03
$t_1$ (s)	8,31	0,04
$t_2$ (s)	1,21	0,04

Na Figura 4.3.4 são comparados os resultados de ajuste do modelo de 1 raiz (condução simples, equação 4.3.23) e o modelo de 2 raízes (conversão interna+perda superficial, equação 4.3.21). Os resultados desta Figura evidenciam que a consideração dos eventos concorrentes de transformação da energia interna e do fluxo superficial de calor (duas raízes) é mais adequada que a consideração simples do evento de condução (uma raiz).

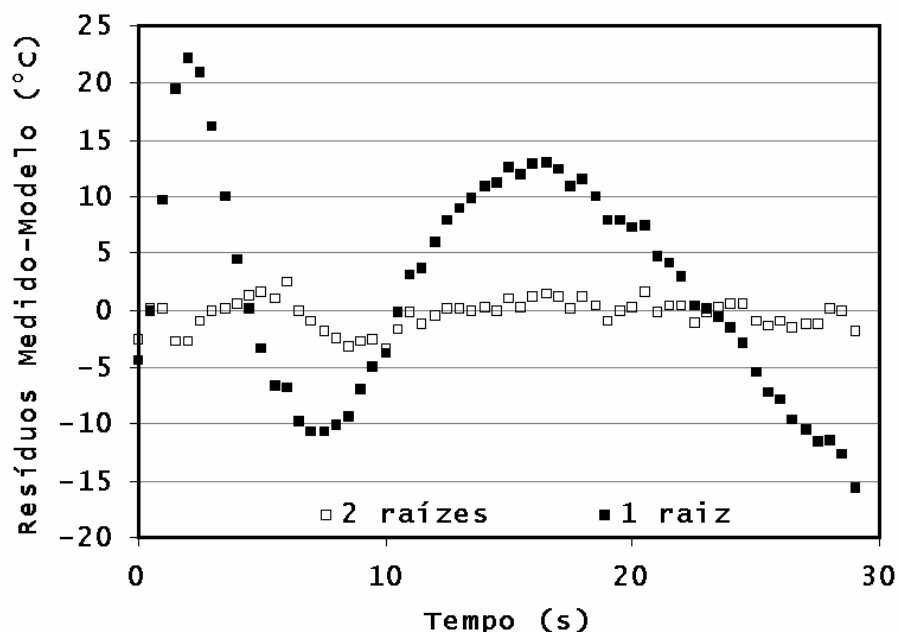


Figura 4.3.4 - Comparação dos transitórios do processo simples e dos processos concorrentes.

#### Aplicação em Outros Sistemas

A temperatura do refrigerante é também monitorada no desligamento rápido do reator do Halden Reactor Project. As varetas combustíveis deste reator são refrigeradas em processo de ebulição nucleada e a vazão do refrigerante é determinada pelo

processo de convecção natural. Como mostrado na Figura 4.3.5, a evolução da temperatura do refrigerante segue a forma geral da Figura 4.3.3. O conjunto de todas as varetas do núcleo do reator constitui a massa de energia térmica armazenada. Adicionalmente, o decaimento radioativo contribui para o comportamento assintótico da temperatura. O modelo de 2 raízes representa bem a evolução da temperatura do refrigerante uma vez que esta evolução está associada com dois processos: a transformação de energia interna das varetas e perda de calor pelo processo de convecção, cuja força propulsora é também determinada por uma diferença de temperatura. Neste caso a temperatura do refrigerante é referenciada para a temperatura ambiente de 20 °C de modo que  $\Delta T_r^0 = (T_{refrig.} - 20)^{t \rightarrow 0}$  e  $\Delta T_r^\infty = (T_{refrig.} - 20)^{t \rightarrow \infty}$ .

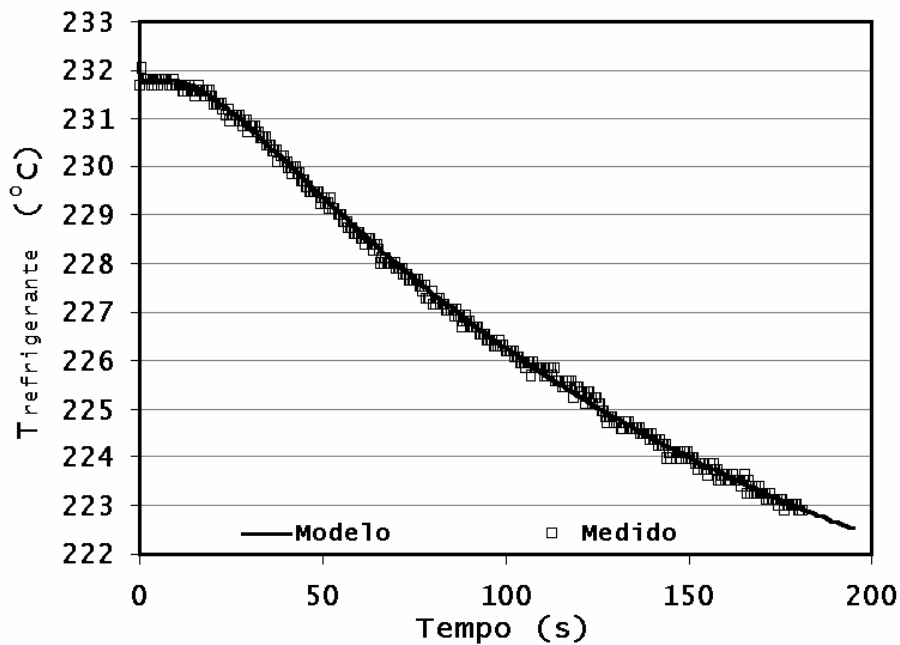


Figura 4.3.5 - Evolução da temperatura do refrigerante no desligamento rápido do reator

A estatística do presente ajuste é dada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Constantes de ajuste do transiente no refrigerante

	Coeficiente de correlação R	
	0,9996	
	Erro padrão do ajuste (°C)	
	0,09	
	Constantes do ajuste	Erro padrão
$\Delta T_r^0$ (°C)	211,8	0,009
$\Delta T_r^\infty$ (°C)	12,8	0,99
$t_0$ (s)	7,83	0,50
$t_1$ (s)	12,8	0,99
$t_2$ (s)	147,7	5,4

Sem fontes de calor residual, o termo  $\Delta T^\infty \rightarrow 0$  e  $K_o = \frac{\Delta T_c^0 - \Delta T_c^\infty}{\Delta T_c^0} \rightarrow 1$ . O limite de convergência  $K_o$  em função da potência do reator, conforme determinado em diversas evoluções de desligamento rápido, é mostrado na Figura 4.3.6. Nesta Figura o símbolo cheio refere-se a evolução da temperatura do refrigerante de um teste específico (IFA-597); o símbolo vazio refere-se a evolução da temperatura central de uma vareta combustível deste teste e o asterisco refere-se aos resultados de evoluções do refrigerante de diversos testes de desligamentos rápidos.

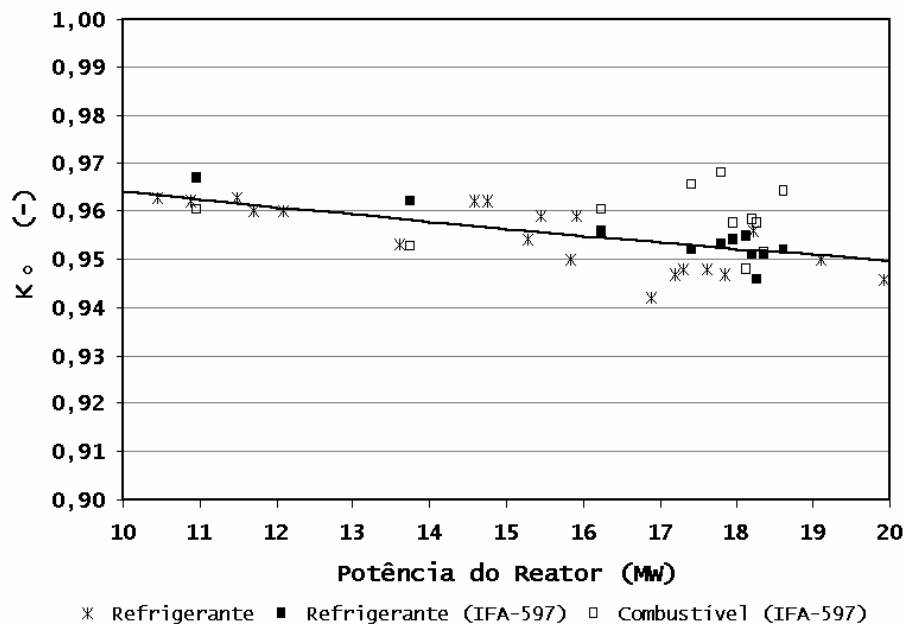


Figura 4.3.6 - Dependência do limite de convergência com a potência do reator

As seguintes conclusões e observações são obtidas desta figura:

- os limites de convergência decrescem com o aumento da potência. A variação dos valores de  $K_o$  está relacionada com a maior quantidade de calor residual em maiores potências de operação;
- o mesmo limite de convergência é obtido no ajuste de evolução da temperatura central da vareta combustível ou do refrigerante, evidenciando a atuação do núcleo do reator como fonte de calor residual por aquecimento gama. Adicionalmente, o complemento  $(1-K_o)$  da ordem de 0,03 a 0,05 é consistente com a contribuição de calor residual por decaimento radioativo da ordem de 0,03 a 0,07 estimada para os reatores nucleares.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na seção 2.1 foram apresentadas as soluções propostas por GUIDOTTI (1982) e PONTEDEIRO (2005) para a análise do transiente em varetas combustíveis. No presente trabalho foi desenvolvida uma solução alternativa que, além de simplificar a solução e interpretação física do problema, permitiu uma descrição analítica da interdependência das grandezas termodinâmicas envolvidas na condução de calor. A solução alcançada aplica-se ao combustível nuclear, tanto na condição de estado estacionário, quanto de transiente.

A realização deste objetivo exigiu a realização de tarefas intermediárias com alguns objetivos específicos.

a) Atualização e revisão das bases de dados de materiais cerâmicos, em especial  $Al_2O_3$  e  $UO_2$ . Cobrindo um período de mais de 50 anos, foram coletadas e analisadas cerca de 5500 medidas experimentais das grandezas, direta ou indiretamente, relacionadas com a equação de condução de calor. Esta tarefa também acompanha a tendência mundial de revisão e atualização das bases de dados experimentais (INSC do ANL e MATWEB).

b) O desenvolvimento de modelos analíticos para as propriedades térmicas, suas integrais e funcionais reversos era uma tarefa vinculada com a tarefa anterior e inserida no contexto maior de avaliação de dados. A avaliação de dados seguiu o Guia do NIST (Munro, 2003) com pesquisa e coleta, avaliação básica, análise relacional e modelagem. Neste sentido foi realizada a revisão dos conceitos fundamentais vinculados com termodinâmica dos sólidos e proposto, desenvolvido e validado o modelo de variações relativos. O modelo foi aplicado no tratamento e redução dos cerca de 5500 dados coletados na literatura aberta.

De concepção simples, o modelo de variações relativos, desenvolvido neste trabalho, permite expressar as variações de uma grandeza dependente  $Y$  em termos de distribuições da grandeza independente  $X$ , relativamente a uma variação conhecida.

Na análise relacional foram estabelecidas as interrelações das grandezas termodinâmicas, em particular, entre a entalpia por unidade de volume e a integral da condutividade térmica,  $H_V$  e  $I$ . Estas são as grandezas que surgem quando a equação de condução de calor é transformada de sua dependência com a temperatura para a dependência com energias conduzidas e armazenadas. Como propriedades integrais, estas grandezas têm uma relação biunívoca

com a temperatura e asseguram, portanto, a unicidade da solução. O estabelecimento preciso da inter-relação destas grandezas exigia que formas analíticas e integráveis fossem desenvolvidas para as propriedades do material, no caso o  $UO_2$ .

A modelagem das propriedades térmicas foi conduzida com base nos princípios da ciência dos materiais e de modo a não apresentar as limitações dos modelos existentes. Neste sentido, então, foi desenvolvido o modelo dos variacionais relativos que, com base em conceitos estabelecidos do universo microscópico, permite o estabelecimento da interdependência de grandezas do universo macroscópico. Assim, foram desenvolvidos os modelos  $\alpha(T)$ ,  $c_p(T)$  e  $k(T)$  para a dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica, do calor específico e da condutividade térmica, respectivamente. As formas analíticas e integráveis destes modelos permitiram o desenvolvimento das expressões para as propriedades integrais  $\frac{\Delta V}{V}(T)$ ,  $H_V(T)$  e  $I(T)$ . Por outro lado, estas relações conduziram ao desenvolvimento das relações reversas, em especial  $T(I)$ . Uma vez que as soluções da equação de condução de calor são obtidas em termos da grandeza integral  $I$ , esta relação reversa permite a determinação do perfil de temperatura com base no perfil de  $I(r)$ . Da mesma forma, a relação  $H(I)$  permite a avaliação da energia armazenada no combustível. De fato, esta relação permite avaliar a energia armazenada em função da energia conduzida.

Adicional e diferentemente da proposição polinomial de GUIDOTTI, o estabelecimento da relação linear  $dH = dI/\delta$  permite a linearização desejada da equação de condução de calor que, no desenvolvimento de PONTEDEIRO, foi obtida após transformações aplicadas às variáveis espaciais e temporais:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial I}{\partial r} \right) + Q_f - \frac{1}{\delta} \frac{\partial I}{\partial t} = 0 \quad (5.1)$$

com soluções:

$$I(r, t) = \phi(r) \cdot \phi(t) \quad \text{e} \quad H_V(r, t) = H_V\{I(r, t)\}$$

Com base nas variações relativas

$$\frac{dH_V}{\rho \cdot c_p} - \frac{dI}{k} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{dH_V}{\rho \cdot c_p \cdot dT} + \left( 1 - \frac{dI}{k \cdot dT} \right) = 1$$

é obtida a equação transitória

$$\varphi(t) = K_1 \cdot \left( 1 + \frac{t_1 \cdot e^{-(t-t_0)/t_1} - t_2 \cdot e^{-(t-t_0)/t_2}}{t_2 - t_1} \right)$$

$$\text{com } K_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{|t - t_0|}{t - t_0} + 1 \right).$$

Esta equação expressa o objetivo maior deste trabalho e permite descrever as variações de grandezas termodinâmicas, como a temperatura, em um processo de transição entre dois estados estacionários. Esta equação foi também validada com resultados experimentais de varetas combustíveis teste e do reator do Halden Reactor Project.

Em continuidade ao trabalho até aqui desenvolvido sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- 1) aplicação na modelagem de propriedades térmicas de outros materiais, em especial, aos combustíveis avançados que estão sendo desenvolvidos e propostos para a retomada mundial da energia nuclear;
- 2) extensão da modelagem para outras propriedades, como constantes elásticas e parâmetros de análise da integridade estrutural da vareta combustível e
- 3) modelamento, em base semi-empírica, da energia potencial da ligação química dos materiais a partir de suas propriedades elásticas e de expansão térmica da rede cristalina, como pode

ser inferido da equação 2.2.7.27:  $E = -R_0 \cdot \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)_{r=R_0}$



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M. e FINN, E.J. *Fundamental University Physics*. vol. III: Quantum and Statistical Physics, USA, Addison-Wesley Pub. Co., 1968. 598p.

ASSMANN, H. Porengrößenverteilung zur Optimierung des Dimensionsverhaltens von  $UO_2$ -Tabletten, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 81, n. 1-2, p.93-98, 1979, Proc. of Conf. on Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels, Karlsruhe, Germany, 13-15 June 1978.

BALDOCK, P.J.; SPINDLER, W.E.; BAKER, T.W. The X-ray thermal expansion of near-stoichiometric  $UO_2$ , *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 18, n. 3, p. 305-313, março 1966.

BERTULANI, C.A. Oscilações. *Cursos de Física On-line*, Instituto de Física da UFRJ, 8p. (<http://www.if.ufrj.br/teaching/phys.html/>) acesso em abril 2005.

BLAKEMORE, J.S. *Solid State Physics*. Philadelphia, W.B. Saunders, 1969, 391 p.

BODZENTA, J. Influence of order-disorder transition on thermal conductivity of solids, *Chaos, Solitons & Fractals*, local ??, v. 10, p. 2087-2098, mês ?? 1999.

BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. 5ª Ed. Oxford, Great Britain: Oxford at Clarendon Press., 1968. 420 p.

BROWNING, P.; HYLAND, G.J.; RALPH, J. The origin of the specific heat anomaly in solid uranium, *High Temperatures - High Pressures*, v. 15, p. 169-178, 1983.

BROWNING, P. Thermodynamic properties of uranium dioxide: a study of the experimental enthalpy and specific heat, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 98, n. 3, p. 345-356, 1981.

COLLI, E. Oscilador de dois elásticos. *Matemateca Virtual*, 11p. (<http://matemateca.incubadora.fapesp.br/porta1/matemateca/>) acesso em abril 2005.

COSTA, A.C.L. *Desenvolvimento de um Dispositivo Experimental e Determinação dos Parâmetros de Refrigeração por Ebulição Nucleada Confinada para um Circuito de Irradiação a Água Fervente com a Vareta Combustível Nuclear Substituída por um Simulador Elétrico*. 2004, 142 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pós graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

DEKKER, A.J. *Solid State Physics*. 3ª Ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1959. 540 p.

DEUBLEIN, O. Wärmelehre. In: BOUCHÉ, Ch. et al. (eds.). *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*. 13ª ed. Berlin: Springer-Verlag, 1974, v. I, p. 438-83.

DIAS, M.S.; MATTOS, J.R.L.; JORDÃO, E. e VASCONCELOS, V. “Perspectivas da energia nuclear na geração de energia elétrica”, vol. I: 427-440; Anais do X Congresso Brasileiro de Energia (X CBE), Out./2004, Rio de Janeiro

DIAS, M.S.; MATTOS, J.R.L.; JORDÃO, E. e VASCONCELOS, V. “Retomada da energia nuclear: Opção estratégica e inovação tecnológica - Visão 2005” Anais do XI CBE, Set. 2006a, Rio de Janeiro

DIAS, M.S.; MATTOS, J.R.L.; JORDÃO, E. e VASCONCELOS, V. “Os novos paradigmas da energia nuclear” Anais do Encontro Técnico-Científico da 6ª Ecolatina, Set. 2006b, Belo Horizonte.

DIAS, M.S.. *Produção e liberação de gases de fissão em varetas combustíveis a base de (Th,U)O<sub>2</sub>*. 1982, 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Escola de Engenharia, Univ. Fed. de Minas Gerais, Belo Horizonte

DORR, W.; ASSMANN, H.; MAIER, G., STEVEN, J. Bestimmung der Dichte, offenen Porosität, Porengrößenverteilung und spezifischen Oberfläche von UO<sub>2</sub>-Tabletten, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 81, n. 1-2, p.135-141, 1979, Proc. of Conf. on Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels, Karlsruhe, Germany, 13-15 June 1978.

DORR, W.; MAIER, G., PEEHS, M. Einstellung und Charakterisierung der Strukturgrößen von LWR-Brennstoff, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 106, n. 1-3, p.61-68, 1982, Proc. of Conf. on Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels, Karlsruhe, Germany, 2-5 June 1981.

DOVE, M. Mineral Sciences. Module E: Stability of Crystal Structures. Lent Term 2000. Cambridge Univ. martin@esc.cam.ac.uk

FELDMAN, Y. Lecture 12: *The Ising Model*, Statistical Mechanics, School of Computer Science and Engineering, The Hebrew University of Jerusalem, 11p. (<http://aph.huji.ac.il/feldman/statistical/>) acesso em abril 2005.

FINK, J.K. Review -Thermophysical properties of uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 279, n. 1, p. 1-18, 2000.

FURUKAWA, G.T.; DOUGLAS, T.B; PEARLMAN, N. 4.e Heat Capacities. In: GRAY, D.E. et al. (eds.). *American Institute of Physics Handbook*. 3ª ed. New York: McGraw Hill Book Co., 1972, cap. 4.e, p. 4-105-118.

GRUPO DE ENSINO DE FÍSICA. Movimento Harmônico Simples. *Cursos de Física On-line*, UFSM, 4p. (<http://www.ufsm.br/gef/Mhs.htm/>) acesso em abril 2005.

GRIGULL, U.; SANDNER, H. *Heat Conduction*. Washington: Hemisphere Pub. Co e Springer-Verlag, 1984, 187 p.

GUIDOTTI, T.E.; PEDDICORD, K.L.; NIELSEN, L.H.. *Transient Fuel Pin Temperature Calculations Using Describing Functions*. Oregon (Corvallis): Oregon State University, Feb. 1982. (NP-2278 - Research Project 1321-2)

GUTTMANN, A.J.; ENTING, I.G. The high-temperature specific heat exponent of the 3-dIsing model, arXiv:cond-mat/9411002 v1 1 nov. 1994, 6p. . (<http://adabs.harvard.edu/1994cond.mat.11002G>) acesso em abril 2005.

HAGIWARA, H.; GREEN, D.J. Elastic behavior of open-cell alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, Ohio, v. 70, n. 11 p. 811-15, novembro 1987.

HAGRMAN, D.T. (Ed). *SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual*: Volume IV: MATPRO – A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis. Idaho Falls:, Idaho National Engineering Lab., 1994. 681 p. (NUREG/CR-6150, EGG-2720, volume IV)

HUNTZICKER, J. J.; WESTRUM JR, E. F. The magnetic transition, heat capacity and thermodynamics properties of uranium dioxide from 5 to 350 K, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 3, p. 61-76, 1971.

IAEA, Intern. Atomic Energy Agency, <http://www.iaea.org/DataCenter> [consulta: abril/2006].

JOHNS, D.J. *Thermal Stress Analyses*. 1ª Ed. Glasgow, Great Britain: Pergamon Press Ltd., 1965. 211 p.

KARLE, J.; HUANG, L. The glue that holds crystals together: a review, *J. Molecular Structure*, v. 647, p.9-16, 2003.

KAUZMANN, W. The molecular interpretation of entropy. In: \_\_\_\_\_ *Thermal Properties of Matter vol II: Thermodynamics and Statistics*: with applications to gases. 1ª Ed. New York: W.A. Benjamin Inc., 1967, cap. 4, p. 196-271

KELLY, A.; GROVES, G.W. Crystal Structures. In: *Crystallography and Crystal Defects*. London: Addison-wesley, 1970, cap. 3, p. 92 a 118

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1976, 1032 p.

KINGERY, W.D. *J. Am. Ceramic Soc.*, v. 37, p. 88-90, 1954 *apud* TOULOUKIAN, Y.S.; POWELL, R.W.; HO, C.Y.; KLEMENS, P.G. *Thermophysical Properties of Matter*, v.2: Thermal Conductivity – nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1970. p. 98-119: Thermal Conductivity of Aluminum Oxide. p. 210-36: Thermal Conductivity of Uranium Dioxide.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7ª Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996. 673 p.

KOZLOV, Zh.A.; PADUREANU, I.; RAPEANU, S.; SEMENOV, V.A. Distribution functions of the vibrational frequencies of atoms in ThO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>, *Phys, Solid State*, v. 35, n. 7, p. 991-4, julho 1993.

KREITH, F. *“Princípios da Transmissão de Calor”*. 2ª ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1969. 641 p.

KUBO, R.; NAGAMIYA, T. (eds.). *Solid State Physics*. New York, NY: McGraw Hill Book Co., 1969. 839 p.

KORN, G.A e KORN, T.M. 4.8 Infinite Series, Infinite Products and Continued Fractions. In: *“Mathematical Handbook for Scientists and Engineers”*. NY, McGraw Hill, 1968, 1130 p.

KWUN, S.; YOON, J.-G. Specific heat of irradiated  $\text{NaNO}_2$  crystals, *Chinese Journal of Physics*, v. 23, n. 3: p:228-234, agosto 1985.

LAMARSH, J.R. *Introduction to Nuclear Engineering*. 3ª Ed. USA: New Jersey: Prentice Hall, 2001

LEVY, R.A. *Principles of Solid State Physics*. 2ª Ed. New York, NY: Academic Press, 1968. 464 p.

LOONG, C.-K. Phonon densities of states and related thermodynamic properties of high temperature ceramics, *J. Eur. Ceramic Soc.*, v. 19, p. 2241-7, 1999.

MANSON, S.S. *Thermal Stress and Low-Cycle Fatigue*. USA: McGraw-Hill Book Co., 1966. 404 p.

MARINELLI, M. et al. Effect of spin-system fluctuations on heat transport in  $\text{RbMnF}_3$  close to the Néel temperature, *Physical Review B*, v. 54, n. 6: p:4087-92, agosto 1996.

MARINELLI, M.; MERCURI, F.; BELANGER, D.P. Specific heat, thermal diffusivity, and thermal conductivity of  $\text{FeF}_2$  at the Néel temperature, *Physical Review B*, v. 51, n. 14: p:8897-903, abril 1995.

MATTOS, J.R.L.; DIAS, M.S.; JORDÃO, E. e VASCONCELOS, V. “Perspectivas econômicas e estratégicas do combustível nuclear”, vol. I: 414-426. Anais do X Congresso Brasileiro de Energia (X CBE), Out./2004, Rio de Janeiro

MATTOS, J.R.L.; DIAS, M.S.; JORDÃO, E. e VASCONCELOS, V. “Indecisão nuclear: prejuízo no passado e um risco para o futuro”, Anais do XI CBE, Set. 2006, Rio de Janeiro

MESQUITA, A.Z. *Investigação Experimental da Distribuição de Temperaturas no Reator Nuclear de Pesquisa TRIGA IPR-R1*. 2005, 168 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MUNRO, R.G. Data Evaluation - Theory and Practice for Materials Properties. NIST recommended practice guide, US Government Printing Office, Washington, Junho 2003, 114 p. (Special Publication 960-11)

MUNRO, R.G. Evaluated Material Properties for a Sintered  $\alpha$ -Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, Ohio, v. 80, n. 8, p. 1919-28, agosto 1997.

NAVE, C.R. *HyperPhysics*. Atlanta, Georgia: Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, 2005. Disponível em <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>>. Acesso em: jan. de 2005.

OHMACHI, T.; FUKUSHIMA, S.; MAEDA, A.; WATANABE, H. On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v.102, n. 1/2, p. 40-46, novembro 1981.

OKRAKU, E.W.; CORREA, V.F. Low temperature-high magnetic field phase diagram of CeRhIn<sub>5</sub> measured by thermal expansion and linear magnetostriction, National High Magnetic Field Lab, Tallahassee, FL, 9p. 2004, (<http://reu.magnet.fsu.edu/program/2004/papers/okraku.doc>) acesso em abril de 2005

PINHEIRO, R.B.; PEEHS, M.; MALY, V. (eds) et al.. *Thorium Utilization in PWRs - Final Report (1979-1988)*. Jülich, Germany: KFA Jülich, 1988, 226 p. ISSN: 0343-7639.

PLEKHANOV, V.G. Isotope effects on the lattice dynamics of crystals, *Materials Scien. and Eng. R*, v. 35, p. 139-237, 2001.

PONTEDEIRO, A.C. et al. Thermal analysis of high burn-up nuclear fuel rod using improved lumped model and Kirchhoff transform. In: 2005 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, INAC-2005., 2005, Santos, *Anais...*: ABEN, 2005, 10p. (ISBN: 85-99141-01-5)

RIEDIGER, B.. Brennstoffe, Verbrennung und Vergasung. In: BOUCHÉ, Ch. et al. (eds.). *Doppel Taschenbuch für den Maschinenbau*. 13<sup>a</sup> ed. Berlin: Springer-Verlag, 1974, v. I, p. 516-517.

ROBERTSON, J.A.L..  $\int k.d\theta$  in fuel irradiations. Chalk River, Ontario: Atomic Energy of Canada Ltd. 25 p. Jan. 1969. (AECL no. 807)

ROHSENOW, W.M.; CHOI, H. *Heat, Mass and Momentum Transfer*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall Inc., 1961. 537 p.

RONCHI, C.; SHEINDLIN, M.; MUSELLA, M.; HYLAND, G.J. Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity, *J. of Applied Phys.*, Lancaster, Penn., v. 85, n. 2, p. 776-789, janeiro 1999.

RONCHI, C.; HYLAND, G.J. Analysis of recent measurements of the heat capacity of uranium dioxide, *J. Alloys and Compounds.*, v. 213/214, p. 159-168, 1994.

ROSE, R.M.; SHEPARD, L.A.; WULFF, J. *The Structure and Properties of Materials*. v. IV: Electronic Properties. 3<sup>a</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons, 1967, 306 p.

SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, v A32, p. 751-767, 1976.

SIGMA ALDRICH. Properties of Magnetic Materials ([http://www.sigmaaldrich.com/Area\\_of\\_Interest/Chemistry/Materials\\_Science/](http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Chemistry/Materials_Science/)) acesso em abril 2005.

SWALIN, R.A. *Thermodynamics of Solids* 2 Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1972. 387 p.

TIEN, C.L e LIENHARD, J.H. *Statistical Thermodynamics*. USA, Holt, Rinehart and Winston Inc. 1971, 397 p.

- TOULOUKIAN, Y.S.; POWELL, R.W.; HO, C.Y.; KLEMENS, P.G. *Thermophysical Properties of Matter*, v.2: Thermal Conductivity - nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1970a. p. 98-119: Thermal Conductivity of Aluminum Oxide. p. 210-36: Thermal Conductivity of Uranium Dioxide.
- TOULOUKIAN, Y.S.; BUYCO, E.H. *Thermophysical Properties of Matter*, v.5: Specific Heat - nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1970b. p. 3.a-8.a: Theory of Specific Heat of Solids, p. 25-9: Specific Heat of Aluminum Oxide, p. 259-61: Specific Heat of Uranium Dioxide.
- van VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1970. 427 p.
- WANG, C.Z., HO, K.M. Structure, Dynamics, and Electronica Properties of Diamondlike Amorphous Carbon, *Physical Review Letters*., v. 71, n. 8, p. 1184-1187 agosto 1993.
- WANG, J.; BELANGER, D.P.; GAULIN, B.D.. Specific-heat critical behavior of the Ising stacked triangular lattice antiferromagnet  $\text{CsCoBr}_3$ , *Physyca1 Review B*, v. 49, n. 17: p:12229-302, maio 1994.
- WEISMAN, J. *Elements os Nuclear Reactor Design*. 1ª Ed. Amsterdam: Elsevier Scien. Pub. Co., 1977, 466 p.
- WARSCHKOW,O. Order-disorder transitions, Institute of Astronomy, Research Centre for Theoretical Astrophysics, University os Sidney, setembro 2002, (<http://www.physics.usyd.edu.au/rcfta/thermo/TSM17.pdf>) acesso em abril de 2005
- WEISSTEIN, E.W. Eric Weisstein's world of physics. (<http://scienceworld.wolfram.com/physics/>) acesso em abril 2005.
- WERT, C.A.; THOMSON, R.M. *Physics of Solids*. Tokyo: McGraw Hill Kogakusha, 1964, 435 p.
- ZEMANSKY, M.W. *Heat and Thermodynamics: an intermediate textbook*. 5ª Ed. Tokyo: McGraw Hill Kogakusha, 1968, 647 p.
- ZIMAN, J.M. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge Uni. Press, 1964, 360p.



## Anexo I: O Balanço Térmico da Vareta Combustível

Tipicamente, a vareta combustível em um reator a água pressurizada (PWR) consiste do  $UO_2$ , parcialmente enriquecido, encapsulado em um revestimento de zircaloy. As varetas combustíveis são montadas em feixes e refrigeradas pela água que flui ao longo do comprimento. Dentro da vareta combustível, é admitida a inexistência de fluxo axial de calor; hipótese que se justifica por duas razões. Primeiramente, em virtude da dimensão radial ser muito menor que a dimensão axial, os gradientes de temperatura são grandes na direção radial. Em consequência, mais calor é transferido na direção radial. A segunda razão é devido às folgas existentes entre pastilhas combustíveis adjacentes (folgas basais) e nas extremidades da coluna combustível (folgas axiais). Estas folgas são produzidas, intencionalmente, para acomodar as deformações térmicas e mecânicas e produzem em uma resistência térmica axial acentuada.

A Figura I.1 mostra o perfil típico de temperaturas ao longo do raio de uma vareta combustível.

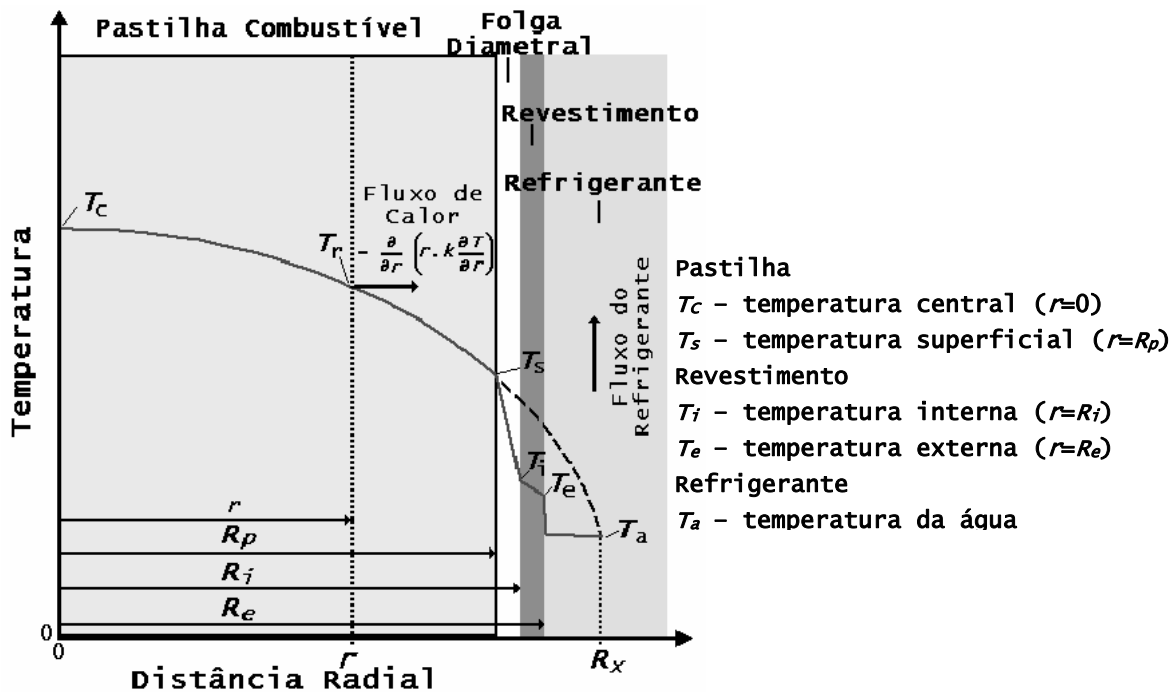


Figura I.1 - Distribuição radial de temperaturas na vareta combustível.

## I.1 Perfil de Temperaturas na Vareta Combustível

A partir da temperatura da água de refrigeração,  $T_a$ , o perfil é descrito por:

- 1) incremento de temperatura  $T_e - T_a$  na interface entre a superfície externa do revestimento e a água de refrigeração. Esta interface é caracterizada por uma condutância térmica denotada como  $h_a$  (em unidades de  $W/m^2.K$ );
- 2) incremento de temperatura  $T_f - T_e$  na parede do revestimento. Para efeito de transmissão de calor, a pequena espessura da parede permite que a condutividade térmica do revestimento,  $k_c$ , seja avaliada para a temperatura média  $\bar{T}_c = (T_e + T_f)/2$ ;
- 3) incremento de temperatura  $T_s - T_f$  na folga diametral entre combustível e revestimento. Esta interface é caracterizada por uma condutância térmica  $h_g$  (em unidades de  $W/m^2.K$ );
- 4) incremento de temperatura  $T_c - T_s$  entre o centro da pastilha e a sua superfície. A dependência com a temperatura da condutividade térmica do  $UO_2$  torna este incremento não-linear.

O refrigerante percorre, axialmente, o espaço entre as varetas combustíveis e remove o calor conduzido até a superfície externa do revestimento. A potência gerada ao longo de um comprimento axial  $L$  da vareta combustível é determinada pela variação de entalpia da água de refrigeração:

$$\Delta\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_{p_a} \cdot \Delta T_a \quad (I.1)$$

onde

$\dot{m}$  é a vazão mássica da água de refrigeração (kg/s, por exemplo);  
 $c_{p_a}$  representa o calor específico da água de refrigeração (J/kg.K);

$\Delta T_a$  é incremento da temperatura da água de refrigeração (K), ao longo do comprimento  $L$  da vareta e

$\Delta\dot{Q}$  é a potência gerada no respectivo trecho de comprimento  $L$  (W).

Assim, a potência linear (W/m) no trecho  $L$  é expressa por:

$$P_L = \frac{\Delta\dot{Q}}{L} = \frac{\dot{m} \cdot c_{p_a} \cdot \Delta T_a}{L} \quad (I.2)$$

Considerando que esta potência é gerada exclusivamente pelo processo de fissão no combustível, os seguintes fluxos radiais de calor ( $W/m^2$ ) são obtidos para a vareta combustível:

- na superfície externa do revestimento (raio externo  $R_e$ )

$$\psi(R_e) = \frac{\Delta\dot{Q}}{2 \cdot \pi \cdot R_e \cdot L} = \frac{P_L}{2 \cdot \pi \cdot R_e} \quad (\text{I.3})$$

- na superfície interna do revestimento (raio interno  $R_i$ )

$$\psi(R_i) = \frac{\Delta\dot{Q}}{2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L} = \frac{P_L}{2 \cdot \pi \cdot R_i} \quad (\text{I.4})$$

- na superfície externa da pastilha (raio  $R_p$ )

$$\psi_s = \psi(R_p) = \frac{\Delta\dot{Q}}{2 \cdot \pi \cdot R_p \cdot L} = \frac{P_L}{2 \cdot \pi \cdot R_p} \quad (\text{I.5})$$

A relação entre estes fluxos de calor é, portanto, dependente da razão entre os raios:

$$\psi_s = \frac{R_i}{R_p} \psi(R_i) = \frac{R_e}{R_p} \psi(R_e) \quad (\text{I.6})$$

A densidade média de geração de calor na pastilha (em unidades de  $\text{W}/\text{m}^3$ ) é avaliada pelas relações:

$$\overline{Q_f} = \frac{\Delta\dot{Q}}{\pi \cdot R_p^2 \cdot L} = \frac{P_L}{\pi \cdot R_p^2} = \frac{2 \cdot \psi_s}{R_p} \quad (\text{I.7})$$

Esta densidade resulta do processo de fissão, sendo definida por:

$$Q_f = E_f \cdot N_f \cdot \sigma_f \cdot \psi_n \quad (\text{I.8})$$

onde

$E_f$  é a energia liberada por fissão ( $\text{J}/\text{fissão}$ ), com valor efetivo em torno de 185 MeV nos reatores térmicos;

$N_f$  representa a concentração de átomos físeis no combustível ( $\text{átomos}/\text{m}^3$ );

$\sigma_f$  é a seção de choque de fissão térmica dos átomos físeis ( $\text{m}^2/\text{átomo}$ ) e

$\psi_n$  é o fluxo de nêutrons térmicos no combustível ( $\text{nêutrons}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ).

O produto  $\sigma_f \cdot \psi_n$  é a constante de taxa da reação de fissão ( $\text{nêutrons}/\text{átomo} \cdot \text{s}$ ), enquanto o produto  $N_f \cdot \sigma_f \cdot \psi_n$  representa a densidade de taxa de fissão ( $\text{fissões}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ) e, portanto, o produto  $Q_f = E_f \cdot N_f \cdot \sigma_f \cdot \psi_n$  fornece a densidade de geração de calor ( $\text{W}/\text{m}^3$ ).

Na pastilha combustível, a absorção de nêutrons pelos núcleos dos átomos (LAM01, p43) resulta na redução do fluxo de nêutrons a partir da superfície em direção do centro da pastilha. Esta redução, chamada de depressão do fluxo de nêutrons, produz uma variação radial da densidade de geração de calor ou

distribuição radial das fontes de calor no combustível:  $Q_f = Q_f(r)$ . De acordo com a equação I.8, a distribuição radial de fontes de calor no combustível depende das distribuições radiais do fluxo de nêutrons térmicos, da concentração de átomos físeis e respectivas seções de choque de fissão. Em função da concentração de elementos absorvedores no combustível, a depressão do fluxo de nêutrons térmicos pode assumir variações radiais similares às ilustradas na Figura I.2: constante (sem depressão), parabólica, co-seno hiperbólico, função de Bessel  $I_0$  ou outras formas.

Em função da inserção de barras absorvedoras no núcleo do reator, dissolução de elementos absorvedores no refrigerante e a temperatura do refrigerante, o fluxo de nêutrons varia ainda com o tempo resultando na variação temporal da densidade de geração de calor, ou seja,  $Q_f = Q_f(r, t)$ .

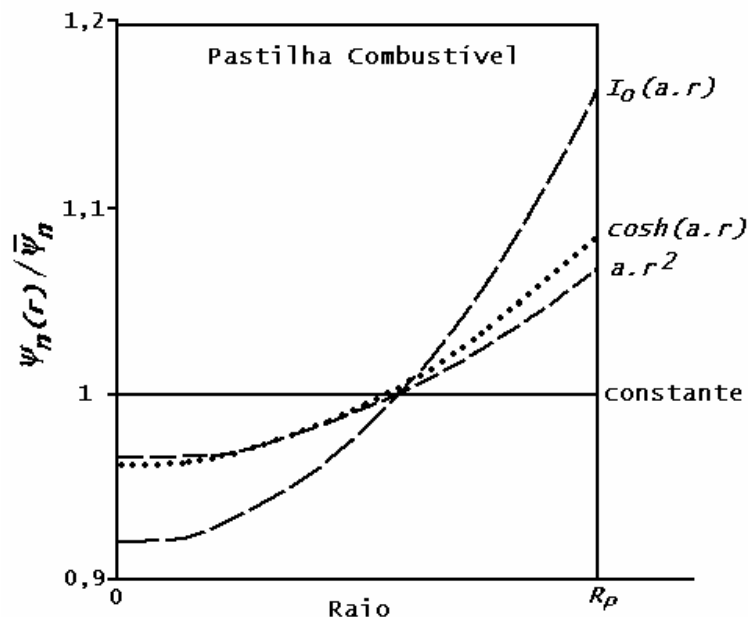


Figura I.2 - Formas funcionais para a distribuição radial do fluxo de nêutrons térmicos.

Normalmente, as equações, que governam a transferência de calor na vareta combustível, são baseadas nas seguintes hipóteses:

- 1) A geração radial de potência no combustível é uma função somente do raio e do tempo:  $Q_f = Q_f(r, t)$ ;
- 2) Nenhum calor é gerado no revestimento;
- 3) As capacidades térmicas da folga diametral e do revestimento são desprezíveis em comparação com a capacidade térmica do combustível;

- 4) A condutividade e a capacidade térmicas do combustível são funções conhecidas da temperatura. Esta condição resulta em uma equação governante não-linear para a temperatura do combustível;
- 5) A temperatura do refrigerante e a condutância da folga diametral são funções implícitas do tempo.

Considerando a simetria cilíndrica ou fluxo de calor somente na direção radial, a equação de condução de calor para a vareta combustível é dada por

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left( k \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)}{\partial r} + Q_f = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{I.9})$$

A aplicação desta equação nas hipóteses acima resulta em duas equações governantes:

- para o perfil de temperatura no combustível

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left( r \cdot k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)}{\partial r} + Q_f = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{I.10})$$

que é não-linear, e

- para a temperatura do revestimento

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)}{\partial r} = \frac{1}{\alpha_c} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{I.11})$$

que é linear e onde  $\alpha_c$  é a difusividade térmica do revestimento .

As condições de contorno e de interface, que se aplicam ao problema, são:

1. O fluxo de calor é nulo na linha central do combustível. Isto implica que, em qualquer instante  $t$ , o gradiente de temperatura é nulo no centro da pastilha.

$$\left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0,t} = 0 \quad (\text{I.12})$$

2. Continuidade do fluxo de calor na interface combustível-revestimento

$$-\left( R_p \cdot k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_p,t} = -\left( R_i \cdot k_c \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_i,t} \quad (\text{I.13})$$

ou seja, em qualquer instante de tempo  $t$ , o fluxo de calor na superfície da pastilha<sup>46</sup>, de raio externo  $R_p$  e condutividade térmica  $k$ , representado por  $-\left(R_p \cdot k \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{R_p,t}$ , é igual ao fluxo de calor na superfície interna do revestimento, de raio interno  $R_i$  e condutividade térmica  $k_c$ , dado por  $-\left(R_i \cdot k_c \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{R_i,t}$ .

3. Condutância da folga diametral ou condição de resistência térmica na interface combustível-revestimento

$$-\left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{R_p,t} = h_g \cdot (T_s - T_i) \quad (\text{I.14})$$

onde  $h_g$  é a condutância da folga diametral,  $T_s = T_s(t)$  é a temperatura superficial da pastilha e  $T_i = T_i(t)$  é a temperatura interna do revestimento. Todas as temperaturas são funções implícitas do tempo.

4. Condição de convecção na superfície externa do revestimento

$$-\left(k_c \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{R_e,t} = h_a \cdot (T_e - T_a) \quad (\text{I.15})$$

onde  $-\left(k_c \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{R_e,t}$  representa o fluxo de calor na superfície externa do revestimento de raio  $R_e$ ,  $h_a$  é a condutância da interface entre o revestimento e a água de refrigeração,  $T_e = T_e(t)$  é a temperatura externa do revestimento e  $T_a = T_a(t)$  é a temperatura do refrigerante.

Diversas grandezas são monitoradas durante a operação do reator; entre elas tem-se a vazão do refrigerante e as temperaturas de entrada e de saída do refrigerante no núcleo do reator. Desta forma, as grandezas  $\dot{m}$  e  $\Delta T_a$  da equação I.1 são conhecidas. Da mesma forma a propriedade térmica de calor específico da água,  $c_{p_a}$ , é uma grandeza conhecida em função das condições operacionais de temperatura e pressão. Assim, a potência total gerada,  $\Delta \dot{Q}$ , é determinada por meio da equação I.1. A partir

<sup>46</sup> A quantidade de calor que flui através da superfície cilíndrica, em uma posição radial  $r$ , corresponde a  $2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot \left(k \cdot \frac{dT}{dr}\right)_r$  (em unidades de  $\text{m}^2 \cdot \text{W}/\text{m}^2$ ).

No caso das superfícies em  $R_p$  e  $R_i$ , a grandeza  $2 \cdot \pi \cdot L$  é comum aos dois fluxos, de modo que a razão entre os raios define a relação entre os fluxos de calor, conforme indicado pela equação I.6.

de informações coletadas pelos sistemas de monitoração e controle e/ou parâmetros de cálculos físicos, neutrônicos e termohidráulicos são obtidas as distribuições radiais e axiais de potências que permitem as avaliações para varetas combustíveis individuais. As condições locais máximas de temperatura são alcançadas na vareta combustível de canal quente. O canal quente, onde é alcançada a condição de potência máxima local e, portanto, temperaturas máximas, depende do arranjo e gerenciamento dos elementos combustíveis na 1ª carga do núcleo e nas recargas subsequentes, quando somente uma parte do total de elementos combustíveis é substituída e ocorre o reposicionamento dos demais elementos. Portanto, o canal quente de máximas temperaturas e potência varia ao longo do tempo. Neste canal é possível que seja alcançada condição de ebulição nucleada, de modo que a temperatura externa do revestimento possa ser estimada a partir de correlações empíricas envolvendo a temperatura de saturação da água, para a pressão de operação do reator. Conforme discutido e apresentado por COSTA (2004) e MESQUITA (2005), estas correlações tem a forma:

- correlação empírica de Jens-Lottes:

$$T_e = T_{sat}(P_a) + 0,79 \cdot (\psi(R_e))^{0,25} \cdot e^{P_a/6,2} \quad (I.16)$$

onde  $T_{sat}(P_a)$  é a temperatura de saturação da água em uma pressão na faixa de  $3,5 \leq P_a \leq 14$  MPa e  $\psi(R_e)$  é o fluxo superficial de calor na vareta combustível (em  $W/m^2$ ).

- correlação empírica de McAdams (MESQUITA, 2005):

$$T_e = T_{\acute{a}gua} + \Delta T_{sat} = T_{\acute{a}gua} + 0,81 \cdot (\psi(R_e))^{0,25} \quad (I.17)$$

válida em faixas específicas de temperatura, pressão, vazão e diâmetro hidráulico.

## I.2 Transformação Baseada nas Propriedades Térmicas

A equação de transferência de calor para o combustível é não-linear. Esta equação não-linear de diferenciais parciais será convertida em uma forma linear através da introdução de duas novas variáveis.

A primeira propriedade térmica a ser definida é a integral da condutividade,  $I$ . Esta variável resulta da transformação de Kirchhoff aplicada á condutividade térmica,

$$dI = k \cdot dT \quad (I.18)$$

cujá integração produz:

$$I = \int_{T_{ref}}^T k \cdot dT \quad (I.19)$$

onde  $T_{ref}$  é uma temperatura de referência arbitrária.

De modo similar, a transformada da energia interna ou variação da entalpia, por unidade de volume,

$$dH = \rho \cdot c_{p_m} \cdot dT \quad (I.20)$$

define a integral da capacidade térmica,  $H$ , como:

$$H = \int_{T_{ref}}^T \rho \cdot c_{p_m} \cdot dT \quad (I.21)$$

Estas transformações são aplicadas à equação I.10, dividindo a equação I.17 por um diferencial do raio,  $dr$ , e a equação I.19 por um diferencial de tempo,  $dt$ . A equação linear resultante, com duas variáveis dependentes, é dada por:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial I}{\partial r} \right) + Q_f = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (I.22)$$

Como um resultado das transformações, a equação de condução de calor é agora linear. Portanto, é possível obter uma solução geral analítica.

### I.3 A Solução de Estado Estacionário

É necessário determinar a solução de estado estacionário, pois ela constitui a condição inicial para o cálculo do transiente.

As equações governantes para o estado estacionário são:

- para o combustível

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) + Q_f = 0 \quad (I.23)$$

- para o revestimento

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (I.24)$$

e as condições de contorno e de interface são:

$$1. \left( \frac{dI}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (I.25)$$

$$2. - \left( R_p \cdot \frac{dI}{dr} \right)_{R_p} = - \left( R_i \cdot k_c \cdot \frac{dT}{dr} \right)_{R_i} \quad (I.26)$$



$$3. - \left( \frac{dI}{dr} \right)_{R_p} = h_g \cdot (T_s - T_i) \quad (\text{I.27})$$

$$4. - \left( k_c \cdot \frac{dT}{dr} \right)_{R_e} = h_a \cdot (T_e - T_a) \quad (\text{I.28})$$

onde o diferencial total ( $d$ ) mostra que  $I$  e  $T$  dependem somente da posição radial  $r$ .

A solução geral para as temperaturas do combustível é obtida por integração direta. A equação I.23 é multiplicada por  $r \cdot dr$  e integrada, de 0 a  $r$ , para produzir:

$$r \cdot \frac{dI}{dr} = - \int_0^r y \cdot Q_f(y) \cdot dy \quad (\text{I.29})$$

onde  $y$  é a variável de integração e  $Q_f(y)$  representa a distribuição radial de fontes de calor.

Multiplicando por  $dr/r$  e integrando de 0 a  $r$ , novamente, obtém-se:

$$I(r) - I_c = - \int_0^r \frac{1}{z} \left( \int_0^z y \cdot Q_f(y) \cdot dy \right) dz \quad (\text{I.30})$$

onde  $z$  representa também a variável da segunda integração.

A solução geral para as temperaturas do revestimento é obtida de modo similar; ou seja, a equação I.24 é integrada duas vezes para obter-se:

$$T(r) = C_1 \cdot \ln(r) + C_2 \quad \text{e} \quad \frac{dT}{dr} = \frac{C_1}{r} \quad (\text{I.31})$$

As equações I.30 e I.31 são soluções gerais. As soluções particulares são obtidas pela determinação das três constantes de integração  $I_c$ ,  $C_1$  e  $C_2$ . Estas constantes são determinadas pela aplicação das três condições de contorno dadas pelas equações I.26, I.27 e I.28. A primeira condição de contorno, equação. I.25, já foi aplicada na obtenção da equação I.30, ou seja  $I(r=0) = I_c$ .

Antes das condições de contorno serem aplicadas, a definição do fluxo superficial de calor para o combustível, dada por

$$\psi_s = \frac{P_L}{2 \cdot \pi \cdot R_p} = - \left( \frac{dI}{dr} \right)_{R_p} \quad (\text{I.32})$$

pode ser usada para reescrever as equações I.26 e I.27 como:

$$\psi_s = -\frac{R_i}{R_p} \cdot \left( k_c \cdot \frac{dT}{dr} \right)_{R_i} \quad (\text{I.33})$$

$$\psi_s = h_g \cdot (T_s - T_i) \quad (\text{I.34})$$

Em condições de estado estacionário, a taxa de geração de calor é igual à taxa de perda de calor. A perda de calor pelo combustível é dada pelo fluxo de calor,  $\psi_s$ , multiplicado pela área superficial. A geração de calor é dada pela integral volumétrica da distribuição de fontes de calor,  $Q_f(r)$ . Este balanço energético pode ser escrito como:

$$2 \cdot \pi \cdot R_p \cdot L \cdot \psi_s = \int_0^{R_p} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot Q_f(r) \cdot dr$$

de modo que

$$\psi_s = \frac{1}{R_p} \int_0^{R_p} r \cdot Q_f(r) \cdot dr \quad (\text{I.35})$$

Na condição de fluxo constante de calor, as equações I.31 e I.33 produzem uma equação para  $C_1$  dada por:

$$C_1 = -\frac{R_p}{k_c} \cdot \psi_s = -\frac{P_L}{2 \cdot \pi \cdot k_c} \quad (\text{I.36})$$

A aplicação da equação I.28 produz a equação para  $C_2$ :

$$C_2 = \frac{R_p \cdot \psi_s}{R_e \cdot h_a} + \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \ln(R_e) + T_a \quad (\text{I.37})$$

de modo que a variação de temperatura no revestimento é expressa por:

$$T(r) = T_a + \frac{R_p \cdot \psi_s}{R_e \cdot h_a} + \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{r}\right) \quad \text{para } R_i \leq r \leq R_e \quad (\text{I.38})$$

onde é evidenciado para o perfil de temperatura da Figura I.1:

$$T_e - T_a = \frac{R_p \cdot \psi_s}{R_e \cdot h_a} \quad (\text{I.39})$$

$$T_i - T_e = \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \quad (\text{I.40})$$

De modo a determinar a constante restante,  $I_c$ , a aplicação da condição de condutância da folga diametral, equação I.27, produz:

$$T_s = T(I_{R_p}) = T_i + \frac{\psi_s}{h_g} \quad (\text{I.41})$$

onde  $\tau(I_{R_p})$  é a função inversa da integral da condutividade térmica,  $I_{R_p}$ , ou seja, a função para a avaliação da temperatura a partir do valor da integral da condutividade.

Substituindo a expressão para  $T_i$  (equações. I.39 e I.40) na equação I.41, o perfil de temperatura entre a superfície da pastilha e a água de refrigeração é descrito como:

$$\begin{aligned}
 T_s &= T(I_{R_p}) = T_i + \frac{\psi_s}{h_g} = T_e + \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \frac{\psi_s}{h_g} \\
 T_s &= T(I_{R_p}) = T_a + \frac{R_p \cdot \psi_s}{R_e \cdot h_a} + \frac{R_p \cdot \psi_s}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \frac{\psi_s}{h_g} \\
 T_s &= T(I_{R_p}) = T_a + \psi_s \left( \frac{R_p}{R_e} \frac{1}{h_a} + \frac{R_p}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \frac{1}{h_g} \right) \quad (I.42)
 \end{aligned}$$

Aplicando a função da integral da condutividade térmica, equação I.19, para a superfície da pastilha combustível obtém-se:

$$I_{R_p} = \int_{T_a}^{T_s} k \cdot dT = I \left( T_a + \psi_s \left( \frac{R_p}{R_e} \cdot \frac{1}{h_a} + \frac{R_p}{k_c} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) + \frac{1}{h_g} \right) \right) - I(T_a) \quad (I.43)$$

A constante  $I_c$  é determinada a partir da equação I.30, com o limite de integração  $r = R_p$ :

$$I_c = I(r = 0) = I_{R_p} + \int_0^{R_p} \frac{1}{z} \left( \int_0^z y \cdot Q_f(y) \cdot dy \right) \cdot dz \quad (I.44)$$

Finalmente, o perfil da integral da condutividade térmica,  $I_r$ , em estado estacionário é obtido com a aplicação das equações I.43 e I.44 na equação I.30:

$$I_r = I(r) = I_{R_p} + \int_r^R \frac{1}{z} \left( \int_0^z y \cdot Q_f(y) \cdot dy \right) \cdot dz \quad (I.45)$$

O perfil de temperatura no combustível é calculado a partir da equação I.45 e da função inversa da integral da condutividade:

$$\tau(r) = \tau(I_r) \quad \text{para } 0 \leq r \leq R_p \quad (I.46)$$

## Anexo II: Perfil de Temperatura do Combustível em Estado Estacionário

Em condição de estado estacionário, uma pastilha combustível sem trincas apresenta um perfil radial de temperatura (ou de integral da condutividade térmica) que depende da distribuição da fonte de calor. Neste anexo são considerados dois casos mostrados na Figura I.2 do Anexo I: distribuição de calor constante e distribuição de calor parabólica.

### I.1 Distribuição de Calor Constante

Uma distribuição uniforme da fonte de calor é representada por:

$$Q_f(r) = Q_o \quad \text{para } 0 \leq r \leq R_p \quad (\text{II.1})$$

e a respectiva equação de condução de calor é dada por:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) + Q_o = 0 \quad (\text{II.2})$$

ou simplesmente

$$d \left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) = -Q_o \cdot r \cdot dr \quad (\text{II.3})$$

A primeira integração em um intervalo de 0 a r (equivalente a equação I.29) resulta em:

$$\left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) = -Q_o \cdot \frac{r^2}{2} + D_1 \quad (\text{II.4})$$

ou simplesmente

$$dI = -Q_o \cdot \frac{r}{2} \cdot dr + D_1 \frac{dr}{r} \quad (\text{II.5})$$

onde  $D_1$  é a constante de integração.

Com a segunda integração em um intervalo de 0 a r (equivalente a equação I.30) é obtida:

$$\int_{I_c}^{I_r} dI = -\int_0^r Q_o \cdot \frac{r}{2} \cdot dr + \int_0^r D_1 \frac{dr}{r} \quad (\text{II.6})$$

$$I_r - I_c = -Q_o \cdot \frac{r^2}{4} + D_1 \cdot \ln(r) + D_2 \quad (\text{II.7})$$

As constantes de integração  $D_1$  e  $D_2$  são nulas de modo a satisfazer as condições  $\left( \frac{\partial I}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$  e  $I(r=R_p) - I_c = 0$ , de modo que a distribuição radial da integral da condutividade térmica é dada por:

$$\begin{aligned}
I_r &= I_c - \frac{Q_o \cdot \pi \cdot R_p^2}{4 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \\
I_r &= I_c - \frac{P_L}{4 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \\
I_r &= I_c - (I_c - I_{R_p}) \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2
\end{aligned} \tag{II.8}$$

e

$$4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_c} k \cdot dT = 4 \cdot \pi (I_c - I_{R_p}) = P_L = \pi \cdot R_p^2 \cdot Q_o \tag{II.9}$$

onde  $I_r$  = integral da condutividade térmica na posição  $r$   
 $I_c$  = integral da condutividade térmica no centro da pastilha  
 $I_{R_p}$  = integral da condutividade na superfície da pastilha  
 $P_L$  = potência linear da vareta.

## II.2 Distribuição de Calor Parabólica

Uma distribuição parabólica da fonte de calor é representada por:

$$Q_f(r) = Q_o \left( 1 + a \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \right) \quad \text{para } 0 \leq r \leq R_p \tag{II.10}$$

e a respectiva equação de condução de calor é, portanto, dada por:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) + Q_o \left( 1 + a \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \right) = 0 \tag{II.11}$$

ou simplesmente

$$d \left( r \cdot \frac{dI}{dr} \right) = -Q_o \cdot r \cdot dr - Q_o \cdot a \cdot \left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \cdot r \cdot dr \tag{II.12}$$

onde  $a = \frac{(F - 1)}{(1 - F/2)}$  e  $F$  é o fator entre a potência máxima e a potência média em distribuições não uniformes, como as apresentadas na Figura I.2.

Neste caso a solução da equação de calor é expressa por:

$$\begin{aligned}
 I_r &= I_c - \frac{Q_o \cdot \pi \cdot r^2}{4 \cdot \pi} \cdot \left( 1 + \frac{a}{4} \cdot \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 \right) \\
 I_r &= I_c - \frac{P_L \cdot (2 - F)}{4 \cdot \pi} \cdot \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 \cdot \left( 1 + \frac{a}{4} \cdot \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 \right) \\
 I_r &= I_c - (I_c - I_{R_p}) \cdot \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 \cdot \frac{\left( 1 + \frac{a}{4} \cdot \left( \frac{r}{R_p} \right)^2 \right)}{\left( 1 + \frac{a}{4} \right)}
 \end{aligned} \tag{II.13}$$

e, novamente,

$$\begin{aligned}
 4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_c} k \cdot dT &= 4 \cdot \pi (I_c - I_{R_p}) \\
 4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_c} k \cdot dT &= P_L \cdot (2 - F) \cdot \left( 1 + \frac{a}{4} \right) \\
 4 \cdot \pi \int_{T_s}^{T_c} k \cdot dT &= Q_o \cdot \pi \cdot R_p^2 \cdot \left( 1 + \frac{a}{4} \right)
 \end{aligned} \tag{II.14}$$

As equações II.9 e II.14 mostram que a integral da condutividade térmica entre as temperaturas superficial e central da pastilha combustível esta relacionada com a potência linear por meio de um fator de potência,  $f_{P_L}$ :

$$f_{P_L} = \frac{1}{4 \cdot \pi} \quad \text{para a distribuição uniforme} \tag{II.15}$$

$$f_{P_L} = \frac{(2 - F)}{4 \cdot \pi} \cdot \left( 1 + \frac{a}{4} \right) \quad \text{para a distribuição parabólica} \tag{II.16}$$

O fator  $f_{P_L}$  foi desenvolvido por ROBERTSON (1969) considerando diversas geometrias e composições do combustível bem como aspectos de distribuições uniforme e não uniforme para o fluxo de nêutrons. Em distribuições não-uniformes o fator  $f_{P_L}$  é sempre menor que  $\frac{1}{4 \cdot \pi}$ .

### Anexo III - Termodinâmica Estatística: Distribuição de Energia

A distribuição ou partição de uma dada quantidade de energia em relação a um número de partículas idênticas depende da densidade de estados de energia disponíveis e das probabilidades de ocupações destes estados. A função de distribuição de energia é expressa como (NAVE, 2005):

$$N(E)\Delta E = g(E)f(E)\Delta E \quad (\text{III.1})$$

onde  $N(E)$  é o número de partículas, por unidade de volume, com energia entre  $E$  e  $E+\Delta E$ ,  $g(E)$  é a densidade de estados (“*density of states*”, DOS) ou número de estados de energia disponíveis, por unidade de volume,  $f(E)$  é a função de distribuição ou probabilidade de ocupação para uma partícula no estado de energia  $E$ , e, finalmente,  $\Delta E$  é o intervalo de energia.

#### Distribuição de Maxwell-Boltzmann - Partícula Clássica

A distribuição de Maxwell-Boltzmann constitui a função de distribuição de probabilidades clássica, para uma quantidade de energia distribuída entre partículas idênticas e distinguíveis, sendo dada pela expressão:

$$f(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T}} \quad (\text{III.2})$$

onde, considerando o sistema a uma dada temperatura  $T$ ,  $f(E)$  representa a probabilidade para a existência de partículas com energia  $E$ ,  $A$  é uma constante de normalização (eventualmente relacionada com a atividade absoluta,  $1/A = \alpha = e^{\mu/k_B T}$  de uma partícula no sistema (KAUZMANN, 1967),  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema.

Esta equação estabelece que a maioria das partículas se encontra em menores níveis de energia. Na medida em que a variável energia aumenta em valor, reduz-se, exponencialmente, a probabilidade de se encontrar uma partícula com esta energia. Esta probabilidade será maior caso a temperatura do sistema seja aumentada.

Adicionalmente, a física estatística clássica postula que (NAVE, 2005): (a) não há restrição para o número de partículas que possa ocupar um dado estado de energia; (b) no equilíbrio térmico, a distribuição de partículas, em relação aos estados de energia disponíveis, assumirá a distribuição mais provável; (c) cada

estado específico de temperatura do sistema tem igual probabilidade de ocorrência. Ou seja, as partículas terão energias próximas da média e energias menores que a média são mais favorecidas pois as possibilidades em serem alcançadas são também maiores.

A função de distribuição de velocidades das moléculas em um gás ideal constitui o exemplo típico de aplicação da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Conforme ZEMANSKY (1968) as distribuições de velocidades,  $v$ , e energias cinéticas de translação,  $E$ , das  $N$  moléculas de um gás ideal, de massa  $m$ , são dadas pelas expressões:

$$dN_v = \frac{4 \cdot N}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{m}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} m \cdot v^2 / k_B \cdot T} \cdot dv \quad (\text{III.3})$$

$$dN_E = \frac{2 \cdot N}{(k_B \cdot T)^{3/2}} \cdot \left( \frac{E}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-E/k_B \cdot T} \cdot dE \quad (\text{III.4})$$

Estes resultados, que são mostrados nas Figuras III.1 e III.2 para temperaturas  $T_1 < T_2 < T_3$ , mostram que a densidade de estado é proporcional à raiz quadrada da energia,  $g(E) \propto \sqrt{E}$  ou proporcional ao quadrado da velocidade,  $g(v) \propto v^2$ .

As velocidades ou energias características das distribuições são dadas por:

- Energia cinética e velocidade de pico

$$E_p = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{\max}^2 = k_B \cdot T \quad (\text{III.5})$$

que definem a energia e velocidade mais freqüente no sistema (= mais provável).

- Energia cinética e velocidade médias em relação ao número de partículas

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{\pi} \quad (\text{III.6})$$

ou seja, estabelece o limite onde  $\frac{1}{N} \int_0^{\bar{x}} dN_x = \frac{1}{N} \int_{\bar{x}}^{\infty} dN_x = \frac{1}{2}$  com

$\bar{x} = \bar{E}$  ou  $\bar{x} = \bar{v}$ , isto é, metade das partículas estão abaixo do limite  $\bar{E} = m \cdot \bar{v}^2 / 2$  e a outra metade acima.



- Energia cinética e velocidade raiz quadrática médias (rms)

$$E_{rms} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{rms}^2 = \frac{3 \cdot k_B \cdot T}{2} \quad (\text{III.7})$$

que é dada por  $v_{rms}^2 = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v$  e, em considerando a assimetria da distribuição, define a energia cinética média por molécula do sistema, de modo que  $U = N \cdot E_{rms} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{rms}^2$  é a energia total do sistema.

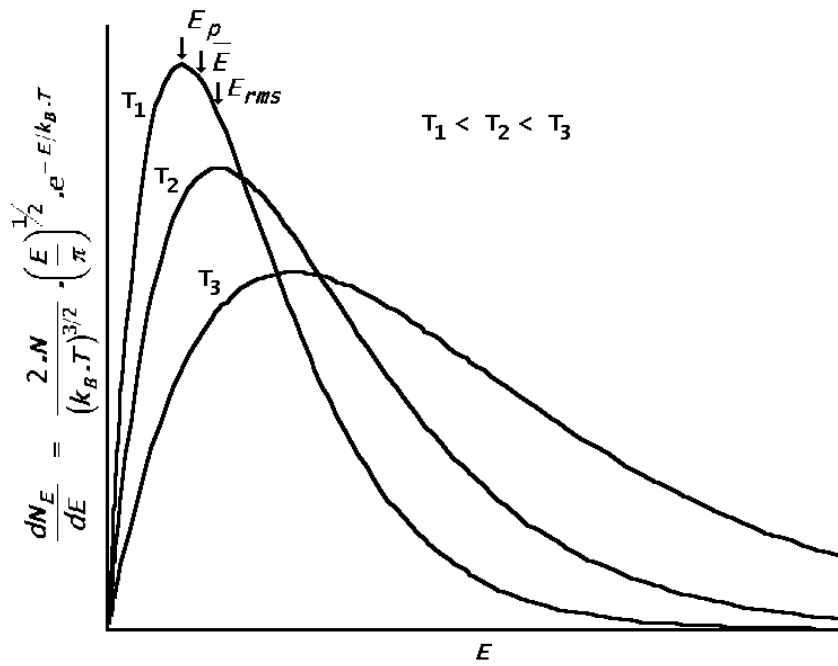
Estas grandezas características estão indicadas nas Figuras III.1 e III.2 que evidenciam as afirmações anteriores, tais como: a maioria das partículas se encontra em menores níveis de energia, distribuídas no entorno do valor mais provável, as probabilidades de energias mais altas são maiores para os sistemas com maiores temperatura, etc.

Considerando que o gás contenha  $N_A$  átomos, a energia interna  $U$  e o calor específico, a volume constante,  $c_v$  são dados por:

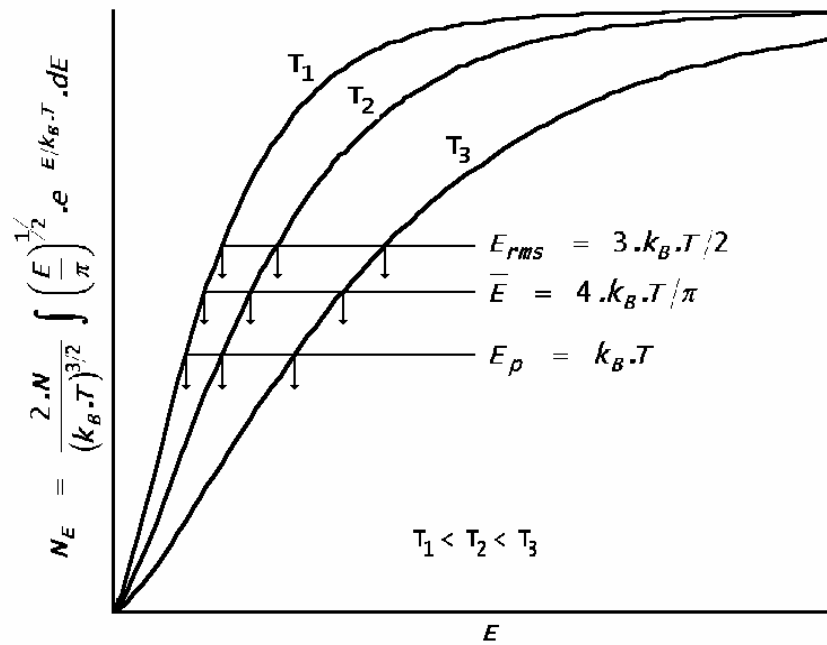
$$U = N_A \cdot E_{rms} = \frac{3 \cdot N_A \cdot k_B \cdot T}{2} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad (\text{III.8})$$

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} \cdot R = \text{constante} \quad (\text{III.9})$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $R = N_A \cdot k_B$  é a constante universal dos gases.

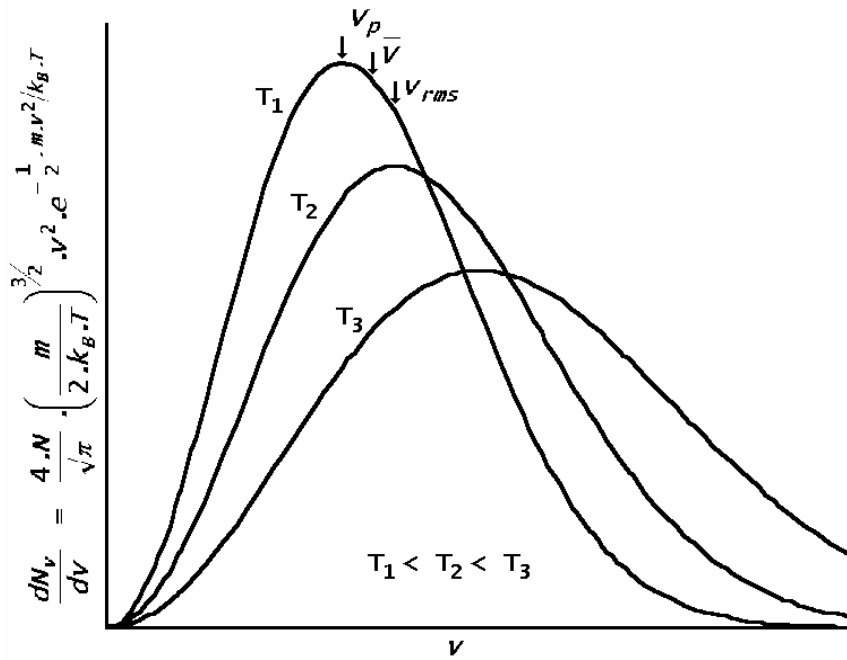


(a) Distribuição de energias

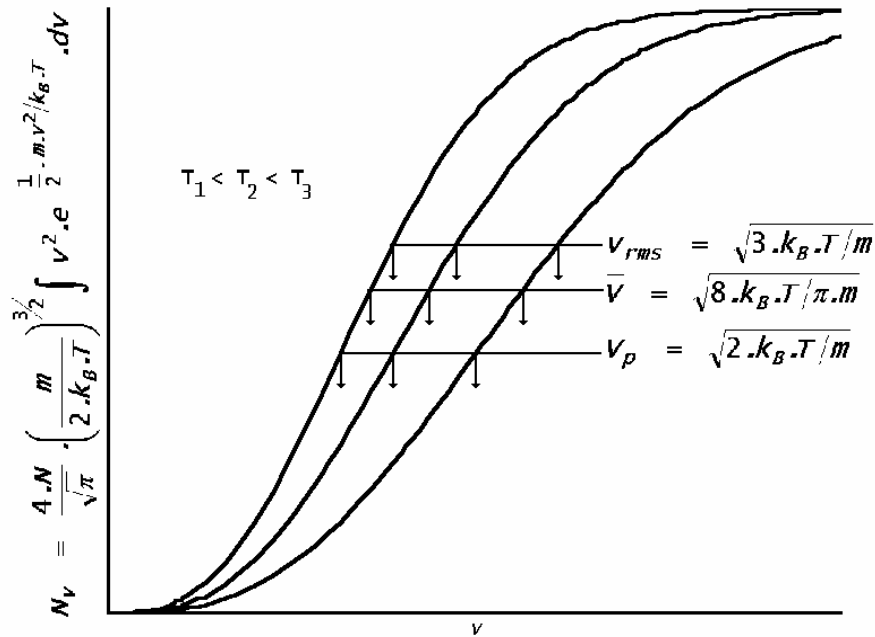


(b) Integral da distribuição de energias

Figura III.1 - Distribuição de energias em um gás ideal



(a) Distribuição de velocidades



(b) Integral da distribuição de velocidades

Figura III.2 - Distribuição de velocidades em um gás ideal

As diferenças entre as curvas destas figuras em relação às curvas da figura anterior resultam da relação entre velocidade e energia cinética de translação de uma partícula:  $E = m \cdot v^2 / 2$ .

### Distribuição de Fermi-Dirac – Férmions:

Os férmions são partículas que possuem spin múltiplo de meio. Os elétrons, prótons e nêutrons são férmions e, pelo princípio de exclusão de Pauli<sup>47</sup>, não podem coexistir em estados de energia idênticos, ou seja, com todos os números quânticos iguais (NAVE, 2005, KAUZMANN, 1967).

A distribuição de Fermi-Dirac que rege a distribuição de probabilidades de energia dos férmions é dada por:

$$f(E) = \frac{1}{A \cdot e^{(E-E_F)/k_B \cdot T} + 1} \quad (\text{III.10})$$

onde, dentro de um sistema à temperatura  $T$ ,  $f(E)$  é a probabilidade de existência de um férmion com a energia  $E$  e  $E_F$  é o nível de Fermi. Em relação a distribuição de Maxwell-Boltzman, o valor +1 no denominador representa a diferença quântica pelo fato das partículas serem indistinguíveis.

**Metais:** A natureza fermiônica dos elétrons governa seu comportamento nos metais, onde, em temperaturas baixas, os estados de baixa energia são preenchidos, sem que existam buracos eletrônicos. O nível de Fermi,  $E_F$ , fica definido pelo topo do conjunto de níveis de energia preenchidos com elétrons para o sistema a zero absoluto de temperatura (nave, 2005). A superposição das bandas de valência e de condução nos materiais condutores, mostrada na Figura III.3, garante uma população de elétrons para a banda de condução, dada por  $N_{e^-} = \int_{E_C}^{E_V} f(E) \cdot g(E) \cdot dE$

(área quadriculada da figura), onde  $E_C$  e  $E_V$  são, respectivamente, as energias na base e no topo das bandas de condução e de valência. A densidade de estados,  $g(E)$ , apresenta uma dependência com a raiz quadrada da energia na forma de (NAVE, 2005):

$$g(E) = \frac{8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot m^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E} \quad (\text{III.11})$$

onde  $m$  é a massa do elétron.

---

<sup>47</sup> Wolfgang Pauli, físico suíço de origem austríaca (Viena 1900 – Zurique 1958). Um dos criadores da teoria quântica dos campos. Com Fermi estabeleceu a hipótese do neutrino. Nobel de física, 1945 [Grande Enciclopédia Delta Larousse, 1973]. Pelo princípio de exclusão, cada estado eletrônico, que é discreto, será ocupado por somente um elétron e dois elétrons não podem ter os mesmos números quânticos ou função de onda (SWALIN, 1972). Ou em outros termos, os dois elétrons, que preenchem um dado nível de energia, devem ter spin de sentidos opostos e cancelamento do momento magnético (KINGERY et al., 1976).

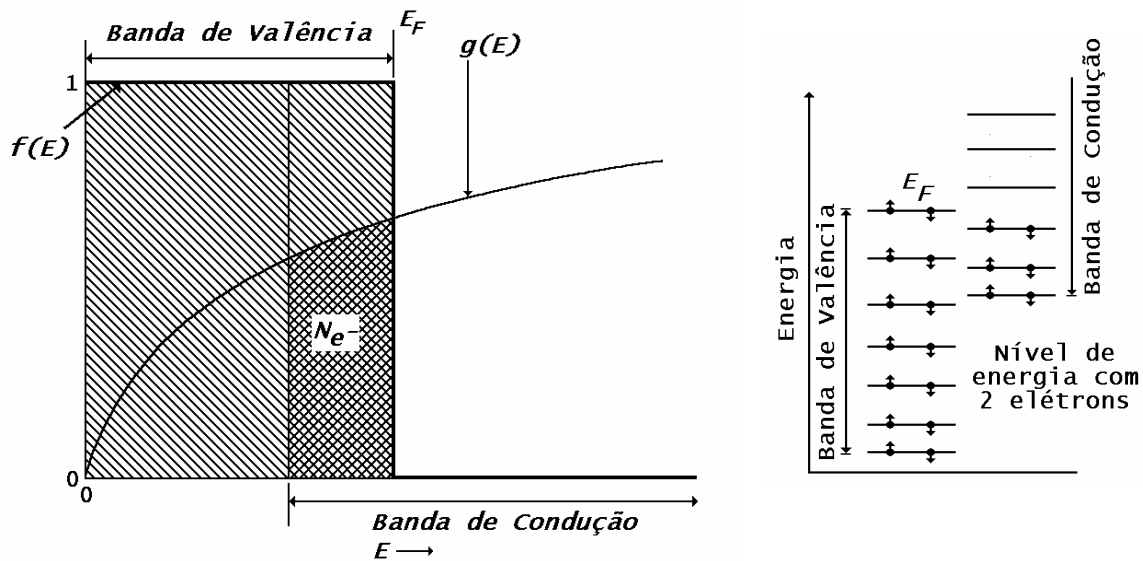


Figura III.3 - Superposição das bandas de valência e condução no material condutor

**Semicondutores e isolantes:** Nos materiais semicondutores e materiais isolantes existe uma lacuna entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, que constitui a faixa de energias proibidas,  $E_g = E_c - E_v$ . Nesta faixa de energias  $g(E) = 0$ , ou seja não existem níveis de energia admissíveis para os elétrons. O conceito de material semiconductor ou isolante é, usualmente, definido por  $E_g \approx k_B \cdot T$  no primeiro caso e  $E_g \gg k_B \cdot T$  no segundo caso. A seqüência dada pelas Figuras III.4 e III.5 mostra, para semicondutores, a excitação de elétrons para a faixa de condução e a formação de buracos eletrônicos na faixa de valência. Em temperaturas mais elevadas uma fração dos elétrons no topo da banda de valência tem a probabilidade de adquirir a energia  $E_g$  para alcançar a banda de condução e gerar buracos eletrônicos nas bandas de valência. A densidade de estados de energia disponíveis na faixa de condução é dada pela relação (KITTEL, 1996):

$$g(E) = \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left( \frac{2 \cdot m_-^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E - E_c} \quad (\text{III.12})$$

onde  $E_c$  é a energia na base da banda de condução e  $m_-^*$  é a massa efetiva de um elétron<sup>48</sup>.

<sup>48</sup> O buraco eletrônico, criado pela excitação do elétron, é positivo e gera uma atração sobre os elétrons. A interação entre elétron livre-buraco eletrônico produz um aumento efetivo da inércia do elétron.

A densidade de elétrons na banda de condução é, portanto, expressa como:

$$N_{e^-}(E) \cdot dE = \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left( \frac{2 \cdot m_-^*}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{E - E_C}}{e^{(E - E_F)/k_B \cdot T} + 1} dE \quad (\text{III.13})$$

Na condição de altas energias,  $(E - E_F) \gg k_B \cdot T$ , tem-se  $e^{(E - E_F)/k_B \cdot T} \gg 1$ , de modo que:

$$N_{e^-}(E) \cdot dE = \frac{1}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left( \frac{2 \cdot m_-^*}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E - E_C} \cdot e^{-(E - E_F)/k_B \cdot T} dE \quad (\text{III.14})$$

e, portanto, o número total de elétrons na banda de condução é expresso como (NAVE, 2005):

$$\begin{aligned} N_{e^-} &= \int_{E_C}^{\infty} N_{e^-}(E) \cdot dE = 2 \cdot \left( \frac{m_-^* \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot h} \right)^{3/2} \cdot e^{-(E_C - E_F)/k_B \cdot T} \\ N_{e^-} &= A \cdot T^{3/2} \cdot e^{-(E_C - E_F)/k_B \cdot T} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Uma expressão similar é obtida para o número de buracos eletrônicos na banda de valência,  $N_{e^+}$ , uma vez que um buraco na banda de valência corresponde a um elétron na banda de condução:

$$\begin{aligned} N_{e^+} &= \int_{-\infty}^{E_V} N_{e^+}(E) \cdot dE = 2 \cdot \left( \frac{m_+^* \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot h} \right)^{3/2} \cdot e^{-(E_F - E_V)/k_B \cdot T} \\ N_{e^+} &= A \cdot T^{3/2} \cdot e^{-(E_F - E_V)/k_B \cdot T} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

onde  $E_V$  é a energia no topo da banda de valência e  $m_+^*$  é a massa efetiva de um buraco eletrônico (KITTEL, 1996).

O formato geral das concentrações  $N_{e^-}$  e  $N_{e^+}$  é mostrado na Figura III.5 e resulta da integração  $N_e = \int f(E) \cdot g(E) \cdot dE$  que está ilustrada no detalhe desta figura.

O equilíbrio das concentrações entre buracos e elétrons livres,  $N_{e^-} \cdot N_{e^+}$ , é dada pelo produto das equações III.15 e III.16:

$$N_{e^-} \cdot N_{e^+} = 4 \cdot \left( \frac{k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot h^2} \right)^3 \cdot (m_-^* \cdot m_+^*)^{3/2} \cdot e^{-E_g/k_B \cdot T} \quad (\text{III.17})$$

onde fica evidenciada a dependência  $T^3 \cdot e^{-E_g/k_B \cdot T}$  com a temperatura para a excitação de elétrons em materiais semicondutores.

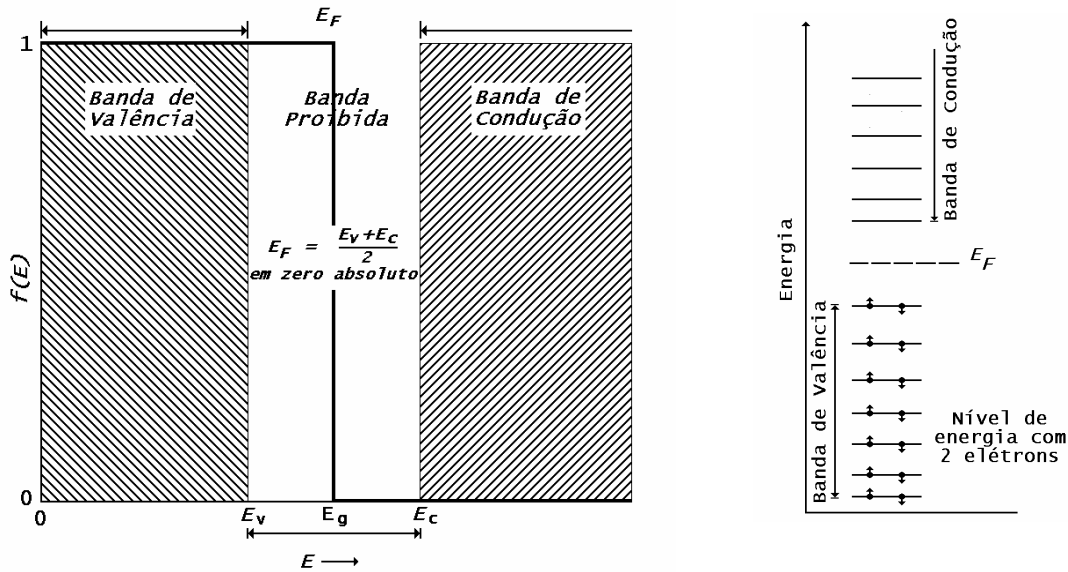


Figura III.4 - Contexto do nível de Fermi no semiconductor a 0 K

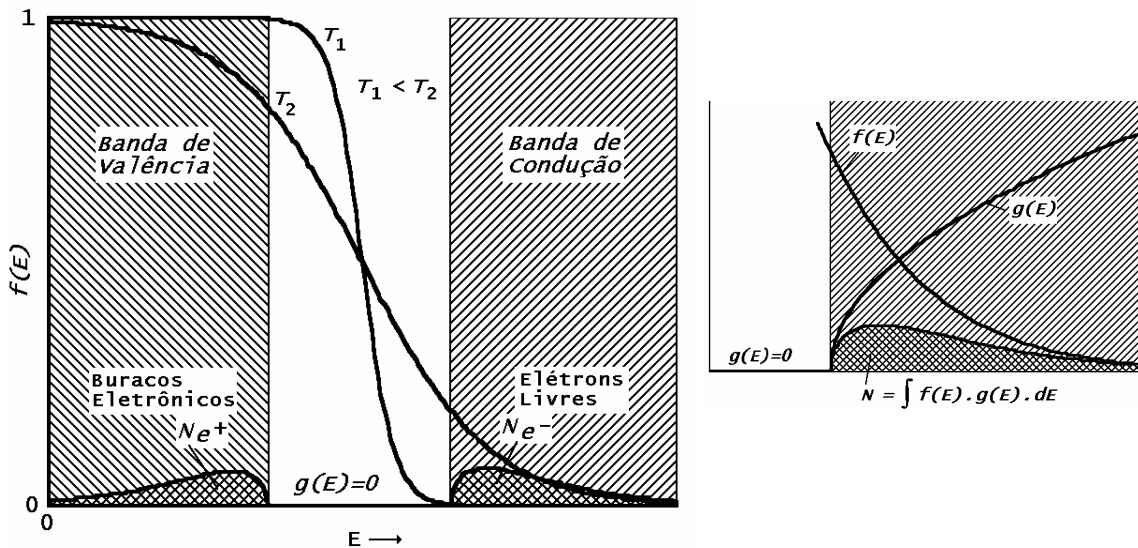


Figura III.5 - Elétrons de condução e buracos eletrônicos em temperaturas elevadas

Estas figuras permitem analisar alguns aspectos da distribuição de ocupação  $f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B \cdot T} + 1}$ :

- no limite  $T \rightarrow 0 K$ ,  $\mu = E_F$  e todos os níveis de energia  $E < E_F$  têm ocupação  $f = 1$ , os níveis  $E > E_F$  têm ocupação  $f = 0$  e o nível  $E = \mu = E_F$  tem ocupação  $f = 1/2$ ,
- $f = 1/2$  para o nível  $E = \mu$  em qualquer temperatura  $T > 0 K$
- nos dois casos acima,  $f = 1/2$  é apenas um resultado algébrico uma vez que  $g(E) = 0$  (= não há estados de energia disponíveis) no intervalo  $E_V < E < E_C$  de semicondutores.

## Distribuição de Bose-Einstein - Bósons:

Os bósons são partículas que possuem spin inteiro e, portanto, não estão submetidos ao princípio de exclusão de Pauli. Os fótons, fônons e par acoplado de elétrons são bósons. Em baixas temperaturas e diferentemente dos férmions, um número ilimitado de bósons pode ser coletado no mesmo estado de fundamental de energia (no limite de  $T \rightarrow 0$  K, a distribuição  $f(E = \mu) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \rightarrow \infty$  e  $f(E > \mu) \rightarrow 0$ ). Este fenômeno é conhecido como condensação Bose-Einstein, sendo responsável pela viscosidade nula (superfluidez) do He abaixo de 2,17 K e, provavelmente, pela supercondutividade (resistência elétrica nula), resultante da condensação de pares de elétrons em acoplamentos com as vibrações da rede (pares de Cooper, NAVE, 2005).

Na abordagem de KAUZMANN (1967), a distribuição de bósons é analisada de uma forma simples. Supondo que o número de estados de energia, entre  $E$  e  $E+\Delta E$ , seja da forma  $g(E) = a \cdot E^n$ , onde  $a$  e  $n$  são constantes, o número de fônons, por unidade de volume, é dado por:

$$N_V = \int_0^\infty f(E) \cdot g(E) \cdot dE = \int_0^\infty \frac{a \cdot E^n}{e^{E/k_B T} - 1} \cdot dE$$

$$N_V = a \cdot (k_B \cdot T)^{n+1} \int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} \cdot dx \quad (\text{III.18})$$

onde  $x = E/(k_B \cdot T)$ .

A integral da equação III.18 tem um valor determinado  $f_n$ , se  $n > 1$ , e por conseguinte:

$$N_V = \int_0^\infty f(E) \cdot g(E) \cdot dE = a \cdot (k_B \cdot T)^{n+1} \cdot f_n \quad (\text{III.19})$$

Uma vez que  $a$ ,  $n$  e  $f_n$  são determinados pela natureza do sistema, esta equação mostra que o número de partículas no sistema cresce ou diminui com a temperatura. Considerando-se uma temperatura de referência  $T_0$ , o número de bósons no sistema é dado por:

$$N_V = a \cdot (k_B \cdot T_0)^{n+1} \cdot f_n \quad (\text{III.20})$$

Em temperaturas  $T$ , menores que  $T_0$ , o número de bósons  $N^*$  é dado por:

$$N^* = a \cdot (k_B \cdot T)^{n+1} \cdot f_n \quad \text{para } T < T_0 \quad (\text{III.21})$$



Os bósons são distribuídos em relação aos estados excitados do sistema e os bósons restantes  $N' = N_V - N^*$  encontram-se condensados no nível de menor energia do sistema. Desta forma, a distribuição de bósons é expressa como:

$$\frac{N^*}{N_V} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n+1} \quad (\text{III.22})$$

ou

$$N' = N_V \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n+1}\right) \quad (\text{III.23})$$

As distribuições representadas por estas equações estão mostradas na Figura III.6. A distribuição  $N^*$  é bastante similar integral de  $F$  da Figura 4.1.2 do modelo de variacionais relativos.

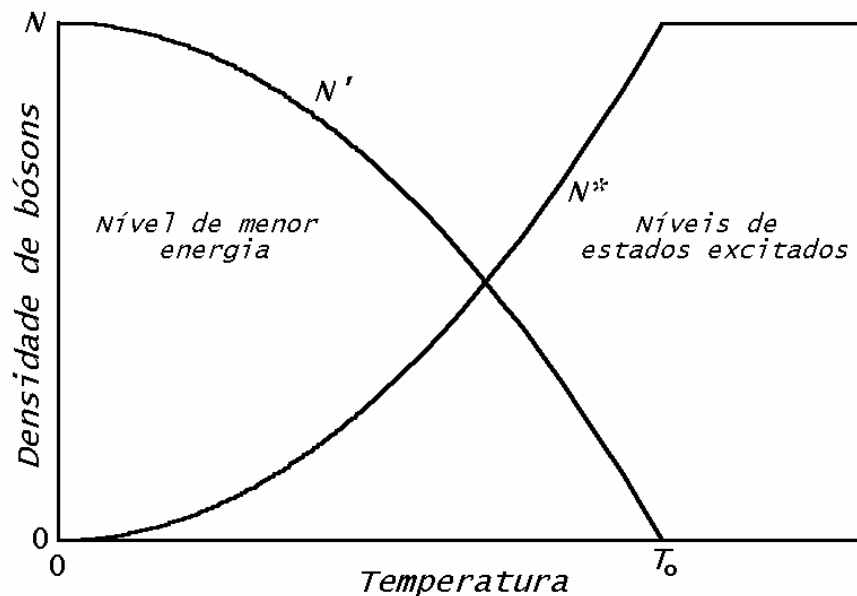


Figura III.6 - Dependência com a temperatura das distribuições de bósons

Fonte: (KAUZMANN, 1967)

## Anexo IV: Análise da Espectrometria Angular do Espalhamento Inelástico de Nêutrons

A componente de vibração harmônica do calor específico é dada pela expressão:

$$\frac{c_v}{3 \cdot R} = \sum_i f_i \cdot a_i \cdot \frac{\left(\frac{|X - b_i|}{c_i}\right)^3}{1 + \left(\frac{|X - b_i|}{c_i}\right)^3} \quad (\text{IV.1})$$

onde  $a_i = N_i/N_A$  representa a contribuição do modo de vibração  $i$  para o calor específico;  $N_i$  é o número átomos excitados no modo de vibração  $i$  em relação ao número de Avogadro  $N_A$ ,  $b_i$  é o parâmetro de excitação (energia, freqüência, temperatura ou amplitude) do modo de vibração, e  $c_i$  corresponde ao alcance do modo de vibração.

A lei de Dulong-Petit é atendida pela condição:

$$\sum_i a_i = 1 \quad (\text{IV.2})$$

O espalhamento inelástico de nêutrons é resultante da interação com troca de energia entre os fônons da rede e o feixe de nêutrons incidentes. O espectro de vibração normalizado para a unidade é composto pelas variações de cada modo de vibração  $i$ , ou seja:

$$g(x) = \frac{d(c_v/3 \cdot R)}{dx} = 3 \cdot \sum_i \frac{a_i}{c_i} \cdot \left( \frac{\left(\frac{x - b_i}{c_i}\right)}{1 + \left(\frac{x - b_i}{c_i}\right)^3} \right)^2 \quad (\text{IV.3})$$

Os espectros das Figuras 2.2.14 a 2.2.18 podem ser aproximados também por uma função polinomial do tipo:

$$g(x) = \frac{6 \cdot x \cdot (x_M - x)}{x_M^3} \quad (\text{IV.4})$$

onde  $x_M$  é o parâmetro de ajuste para a máxima freqüência do espectro.

A integração da equação IV.4 resulta em:

$$\int g(x) \cdot dx = \frac{x^2 \cdot (3 \cdot x_M - 2 \cdot x)}{x_M^3} \quad (\text{IV.5})$$

que, no intervalo de  $0 \leq x \leq x_M$ , resulta em  $\int_0^{x_M} g(x) \cdot dx = 1$ .

Na hipótese de Debye, o espectro é representado por uma variação quadrática da forma:

$$g(x) = \frac{3 \cdot x^2}{x_M^3} \quad (\text{IV.6})$$

que, no intervalo  $0 \leq x \leq x_M$ , resulta no valor unitário para a integral.

Os modelos das equações IV.3 e IV.4 foram aplicados aos espectros das Figuras 2.2.14 e 2.2.15. Os resultados são mostrados na série de Figuras IV.1, para a distribuição  $g(E)$ , e na série de Figuras IV.2, para as respectivas integrais. A equação IV.3 acompanha a variação dos pontos experimentais; a equação IV.4 (polinomial) é identificada pela forma meia lua e representa uma média global para a variação dos pontos experimentais. Na parte inferior das Figuras são mostradas as componentes, cujo somatório resulta no ajuste da equação IV.3. Na Tabela IV.1 são fornecidos os parâmetros de ajuste e o coeficiente de correlação de cada ajuste.

Tabela IV.1 - Resumo da redução dos resultados dos espectros

<b>Material:</b> AlN *		<b>Total de pontos:</b> 140 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	84,1
<b>Coef. de Correlação R:</b>	0,9948	<b>Desvio Padrão:</b>	0,0064
<b>Componente <math>i</math></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><math>a_i</math></b>	<b><math>b_i</math></b>	<b><math>c_i</math></b>
# 1	0,1368	0	40,6
# 2	0,0952	21,4	16,8
# 3	0,0187	35,8	14,2
# 4	0,0649	50,3	20,8
# 5	0,3567	73,1	11,6
# 6	0,1254	80,5	4,21
# 7	0,0758	88,2	5,58
# 8	0,1052	90,6	17,3
# 9	0,0212	108,7	6,38
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>X_M</math> (em meV) = 158,0</b>	
<b>Material:</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<b>Total de pontos:</b> 86	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	67,3
<b>Coef. de Correlação R:</b>	0,9955	<b>Desvio Padrão:</b>	0,0052
<b>Componente <math>i</math></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><math>a_i</math></b>	<b><math>b_i</math></b>	<b><math>c_i</math></b>
# 1	0,0414	0	20
# 2	0,3977	12,4	41,4
# 3	0,1073	43,7	9,32
# 4	0,2617	52,7	19,2
# 5	0,0637	75,0	7,93
# 6	0,0312	82,3	3,48
# 7	0,0723	90,2	5,38
# 8	0,0206	99,2	4,10
# 9	0,0041	111,0	8,10
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>X_M</math> (em meV) = 123,5</b>	
<b>Material:</b> Diamante *		<b>Total de pontos:</b> 97 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	129,6
<b>Coef. de Correlação R:</b>	0,9938	<b>Desvio Padrão:</b>	0,0077
<b>Componente <math>i</math></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><math>a_i</math></b>	<b><math>b_i</math></b>	<b><math>c_i</math></b>
# 1	0,0325	0	52,4
# 2	0,0606	12,1	51,0
# 3	0,2175	42,1	35,7
# 4	0,1201	69,8	26,1
# 5	0,0655	96,6	20,2
# 6	0,1095	113,9	17,5
# 7	0,0710	133,0	8,40
# 8	0,01621	139,5	6,7
# 9	0,1406	145,8	5,2
# 10	0,0204	153,3	2,72
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>X_M</math> (em meV) = 196,1</b>	

\* resultados calculados pelo método de Monte Carlo

Tabela IV.1: Resumo da redução dos resultados dos espectros (cont)

<b>Material:</b>	SiO <sub>2</sub>	<b>Total de pontos:</b>		84 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (mev):</b>		73,7	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9835	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0068
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0756	0	15,7		
# 2	0,5322	0	56,2		
# 3	0,0601	38,8	18,2		
# 4	0,0377	63,4	21,8		
# 5	0,0662	82,3	22,0		
# 6	0,0118	97,0	5,4		
# 7	0,0583	120,0	14,0		
# 8	0,0565	128,2	9,0		
# 9	0,1015	138,7	14,0		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			196,1

<b>Material:</b>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (β-Sialon) pó	<b>Total de pontos:</b>		110 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (mev):</b>		106,1	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9980	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0037
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0573	0	30,4		
# 2	0,2093	17,3	31,0		
# 3	0,1140	39,0	20,0		
# 4	0,1324	60,9	28,8		
# 5	0,1921	94,5	21,8		
# 6	0,1402	104,0	8,5		
# 7	0,0319	113,7	4,3		
# 8	0,0816	118,0	9,7		
# 9	0,0292	129,2	14,7		
# 10	0,0110	146,0	9,6		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			171,8

<b>Material:</b>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (β-Sialon) cerâmico	<b>Total de pontos:</b>		137 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (mev):</b>		106,5	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9950	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0049
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0096	0	15,0		
# 2	0,2950	11,5	42,6		
# 3	0,0777	39,8	21,5		
# 4	0,1939	59,8	40,5		
# 5	0,0084	67,7	8,5		
# 6	0,3134	98,6	20,8		
# 7	0,0379	105,8	5,3		
# 8	0,0255	121,3	7,2		
# 9	0,0140	132,0	10,0		
# 10	0,0247	146,0	12,9		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			177,4

Tabela IV.1: Resumo da redução dos resultados dos espectros (cont)

<b>Material:</b>	Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	<b>Total de pontos:</b>		137 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>		101,0	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9913	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0052
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0041	0	10,3		
# 2	0,3731	6,1	50,9		
# 3	0,0434	40,2	21,7		
# 4	0,0770	59,0	25,5		
# 5	0,1596	70,2	33,8		
# 6	0,0901	96,0	15,3		
# 7	0,1352	102,0	18,4		
# 8	0,0769	115,4	15,9		
# 9	0,0406	130,0	19,0		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			176,0

<b>Material:</b>	Si <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	<b>Total de pontos:</b>		131 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>		94,4	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9921	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0050
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0545	0	30,0		
# 2	0,1808	13,2	33,5		
# 3	0,1463	35,0	29,3		
# 4	0,1481	56,0	30,4		
# 5	0,1617	73,8	27,2		
# 6	0,0781	96,8	13,4		
# 7	0,0769	106,2	11,8		
# 8	0,1373	113,2	20,0		
# 9	0,0165	137,6	16,7		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			175,5

<b>Material:</b>	SiAl <sub>5</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	<b>Total de pontos:</b>		97 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>		86,0	
<b>Coef. de Correlação R:</b>		0,9900	<b>Desvio Padrão:</b>		0,0064
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>				
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>		
# 1	0,0222	0	14,0		
# 2	0,3265	8,2	40,3		
# 3	0,0601	41,0	16,4		
# 4	0,2522	50,4	37,0		
# 5	0,0311	75,4	11,0		
# 6	0,1131	82,9	17,2		
# 7	0,0547	96,8	14,6		
# 8	0,1117	105,4	22,0		
# 9	0,0130	140,5	4,4		
# 10	0,0154	157,4	3,6		
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) =</b>			177,4

Tabela IV.1: Resumo da redução dos resultados dos espectros (cont)

<b>Material:</b> Al <sub>6</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		<b>Total de pontos:</b> 96 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	85,4
<b>Coef. de Correlação R:</b> 0,9953		<b>Desvio Padrão:</b> 0,0048	
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>
# 1	0,3351	0	51,0
# 2	0,0644	22,2	30,0
# 3	0,1357	41,7	30,5
# 4	0,1074	65,5	20,5
# 5	0,2181	76,0	24,2
# 6	0,0054	88,9	2,7
# 7	0,0039	96,6	7,8
# 8	0,0973	98,8	25,2
# 9	0,0197	137,2	9,7
# 10	0,0131	152,6	12,6
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) = 178,0</b>	

<b>Material:</b> ThO <sub>2</sub> amostra 1		<b>Total de pontos:</b> 61 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	64,7
<b>Coef. de Correlação R:</b> 0,9971		<b>Desvio Padrão:</b> 0,0042	
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>
# 1	0,0014	0	2,2
# 2	0,1122	0	16,4
# 3	0,0186	14,0	7,1
# 4	0,2078	18,1	20,8
# 5	0,2590	34,2	25,8
# 6	0,2111	55,4	21,0
# 7	0,0328	73,4	9,3
# 8	0,1274	79,1	19,3
# 9	0,0274	104,9	10,4
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) = 124,7</b>	

<b>Material:</b> ThO <sub>2</sub> amostra 2		<b>Total de pontos:</b> 68 *	
<b>Somatório</b>		<b>Frequência Média (meV):</b>	72,9
<b>Coef. de Correlação R:</b> 0,9975		<b>Desvio Padrão:</b> 0,0037	
<b>Componente <i>i</i></b>	<b>Parâmetros de Ajuste (em meV)</b>		
	<b><i>a<sub>i</sub></i></b>	<b><i>b<sub>i</sub></i></b>	<b><i>c<sub>i</sub></i></b>
# 1	0,0007	0	2,0
# 2	0,0881	0	17,0
# 3	0,0088	15,5	4,8
# 4	0,2344	16,4	25,8
# 5	0,1712	38,1	23,6
# 6	0,1579	58,1	17,8
# 7	0,1786	69,3	21,5
# 8	0,1312	83,6	24,3
# 9	0,0301	101,2	15,8
<b>Função Polinomial:</b>		<b><math>\chi_M</math> (em meV) = 140,0</b>	

Tabela IV.1: Resumo da redução dos resultados dos espectros (cont)

<b>Material:</b>	ThO <sub>2</sub> (T = 778 K)	Total de pontos:	74 *
<b>Somatório</b>		Frequência Média (meV):	53,8
Coef. de Correlação R:	0,9933	Desvio Padrão:	0,0050
Componente <i>i</i>	Parâmetros de Ajuste (em meV)		
	<i>a<sub>i</sub></i>	<i>b<sub>i</sub></i>	<i>c<sub>i</sub></i>
# 1	0,0165	0	8,5
# 2	0,4706	0	35,2
# 3	0,0064	7,0	3,5
# 4	0,0851	26,3	19,2
# 5	0,0662	41,5	12,0
# 6	0,2419	41,9	31,9
# 7	0,0670	71,9	16,8
# 8	0,0463	84,8	11,6
<b>Função Polinomial:</b>		$\chi_M$ (em meV) = 109,9	

<b>Material:</b>	ThO <sub>2</sub> (T = 1278 K)	Total de pontos:	70 *
<b>Somatório</b>		Frequência Média (meV):	59,3
Coef. de Correlação R:	0,9897	Desvio Padrão:	0,0072
Componente <i>i</i>	Parâmetros de Ajuste (em meV)		
	<i>a<sub>i</sub></i>	<i>b<sub>i</sub></i>	<i>c<sub>i</sub></i>
# 1	0,0288	0	8,4
# 2	0,0218	7,6	3,8
# 3	0,0362	12,0	5,4
# 4	0,0915	15,0	15,0
# 5	0,6103	16,5	43,7
# 6	0,0431	48,7	7,9
# 7	0,0532	68,0	6,4
# 8	0,1151	80,6	12,7
<b>Função Polinomial:</b>		$\chi_M$ (em meV) = 121,1	

<b>Material:</b>	UO <sub>2</sub>	Total de pontos:	78 *
<b>Somatório</b>		Frequência Média (meV):	53,7
Coef. de Correlação R:	0,9959	Desvio Padrão:	0,0040
Componente <i>i</i>	Parâmetros de Ajuste (em meV)		
	<i>a<sub>i</sub></i>	<i>b<sub>i</sub></i>	<i>c<sub>i</sub></i>
# 1	0,1336	0	15,8
# 2	0,0800	12,1	12,3
# 3	0,2269	19,8	18,5
# 4	0,1400	34,1	17,9
# 5	0,1368	43,6	20,6
# 6	0,1439	60,4	18,3
# 7	0,0317	76,6	7,7
# 8	0,0595	84,7	10,4
# 9	0,0477	93,5	11,8
<b>Função Polinomial:</b>		$\chi_M$ (em meV) = 117,8	



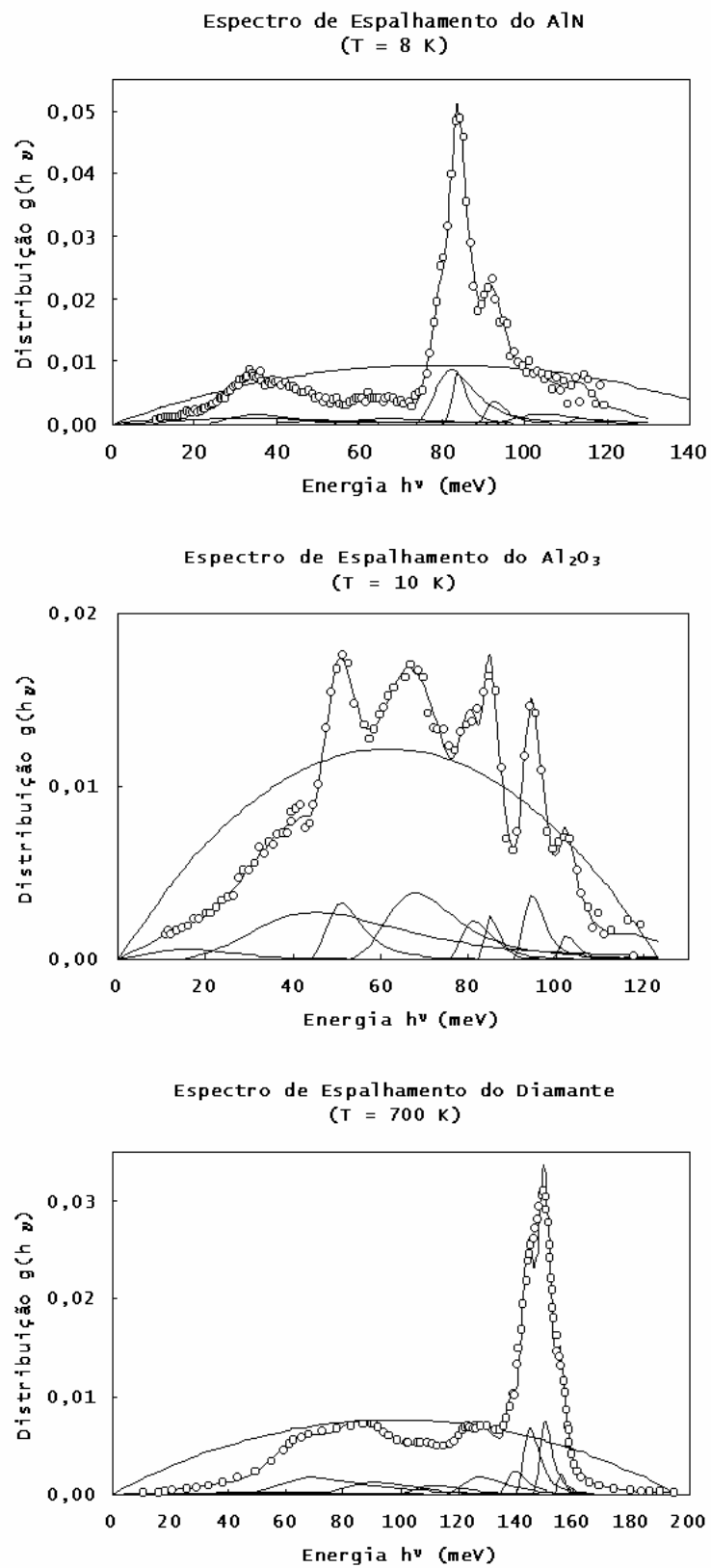


Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros

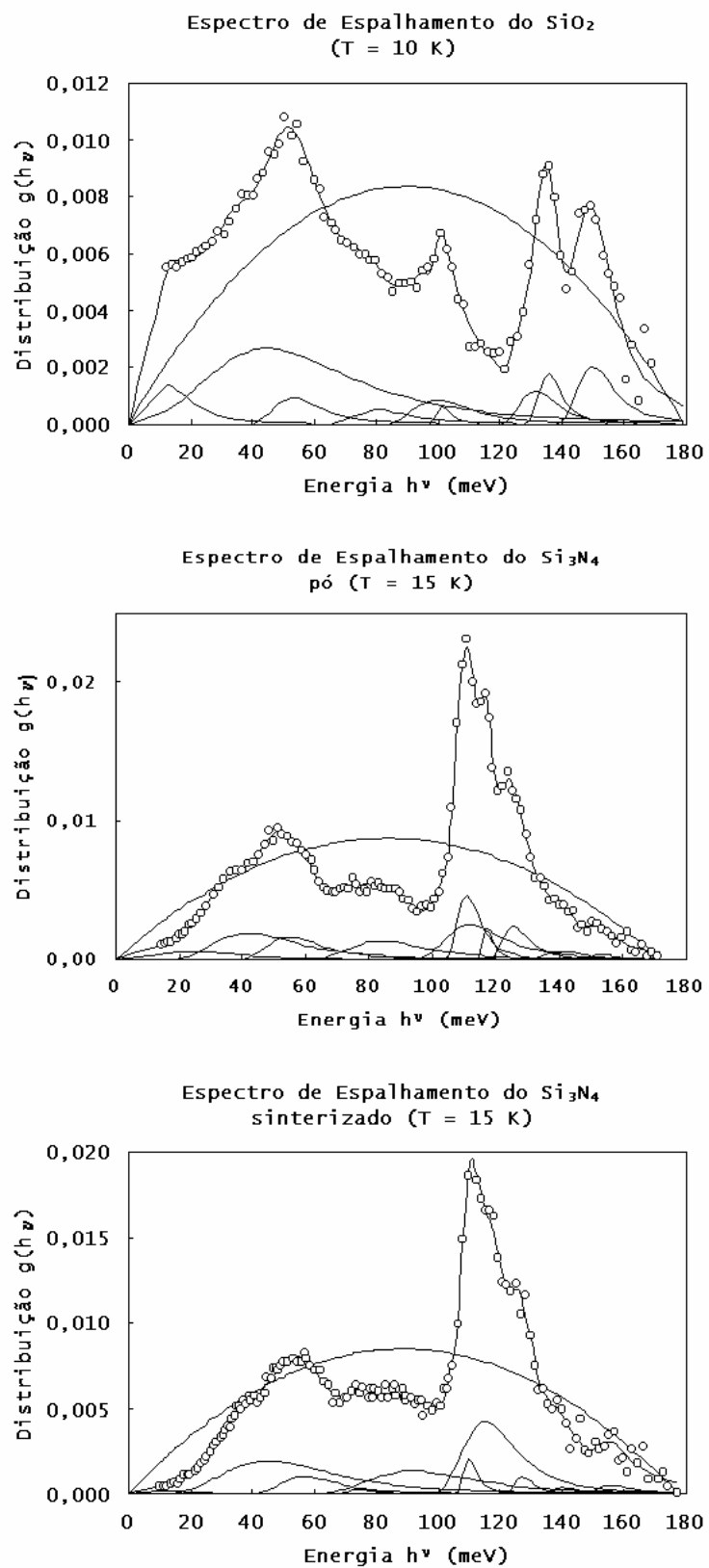


Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros (continuação)

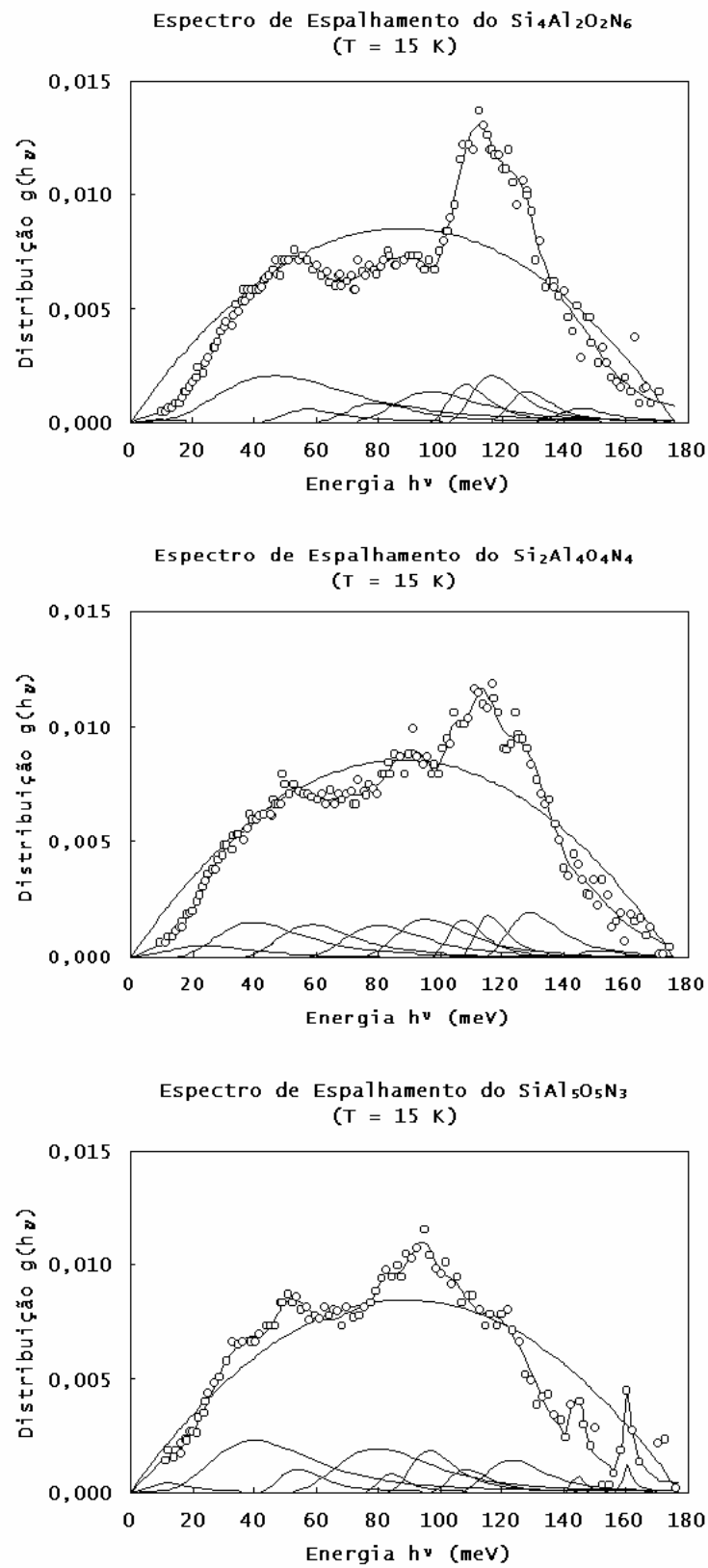


Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros (continuação)

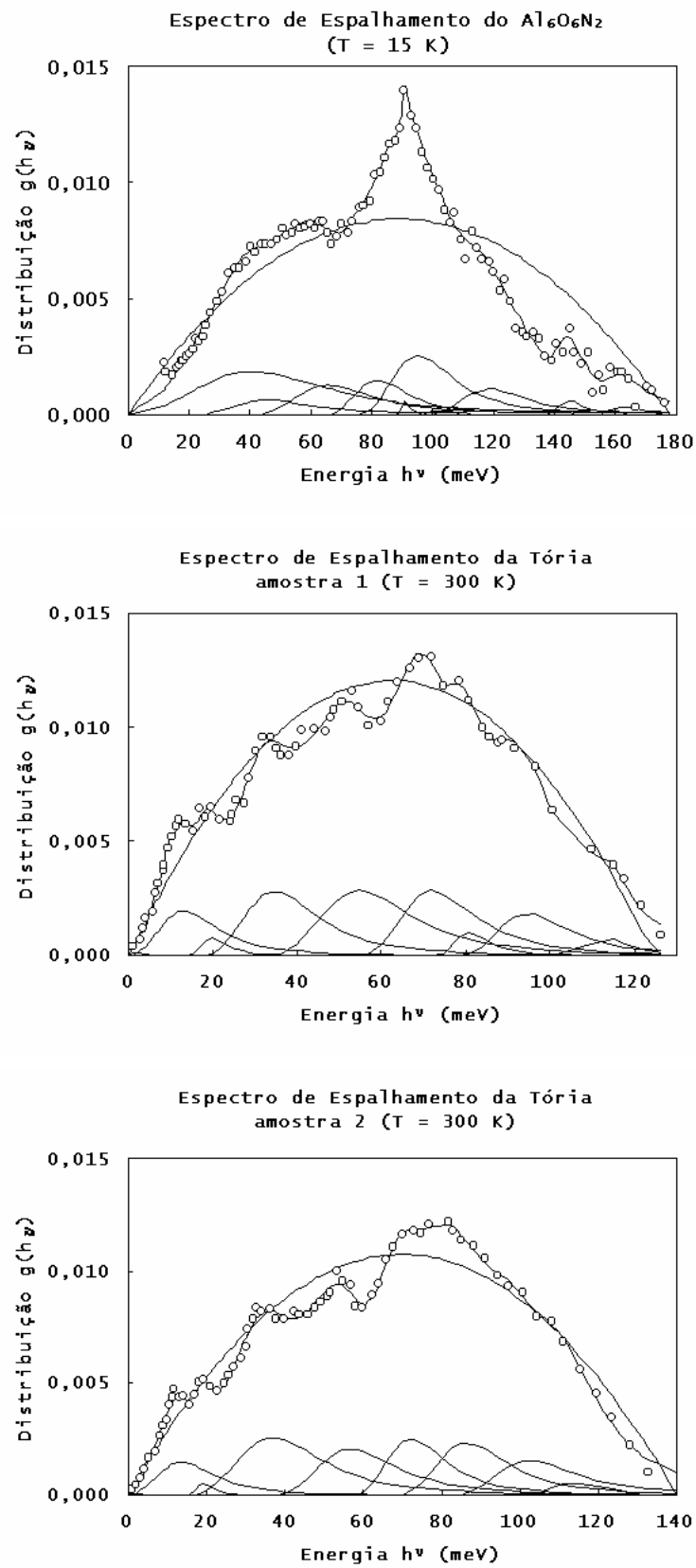


Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros (continuação)

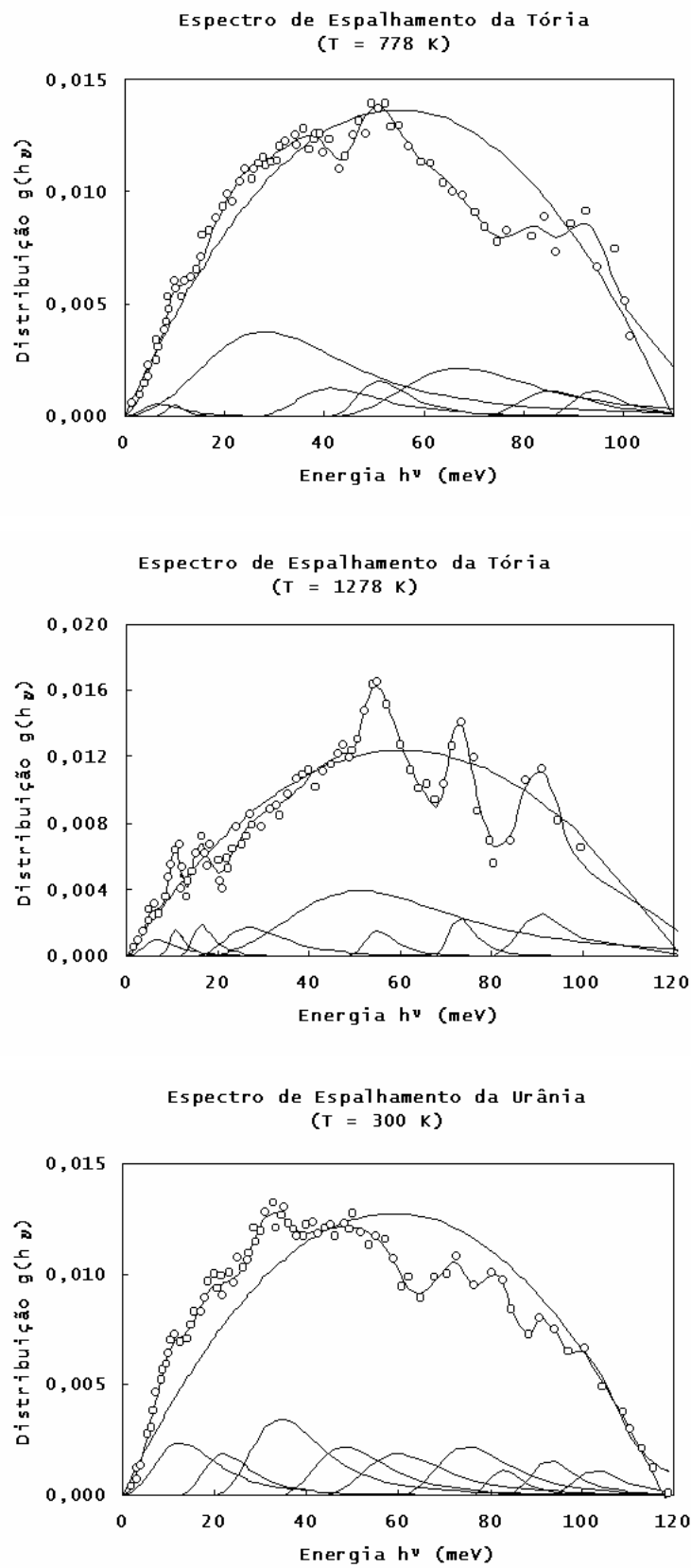


Figura IV.1 - Deconvolução dos espectros (continuação)

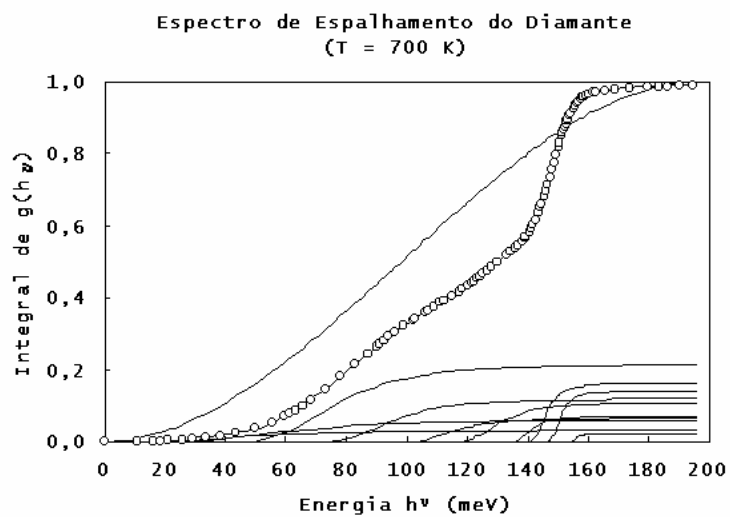
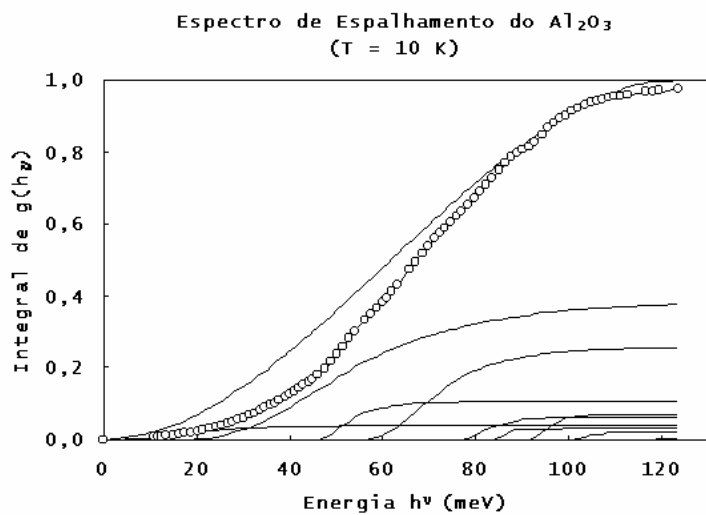
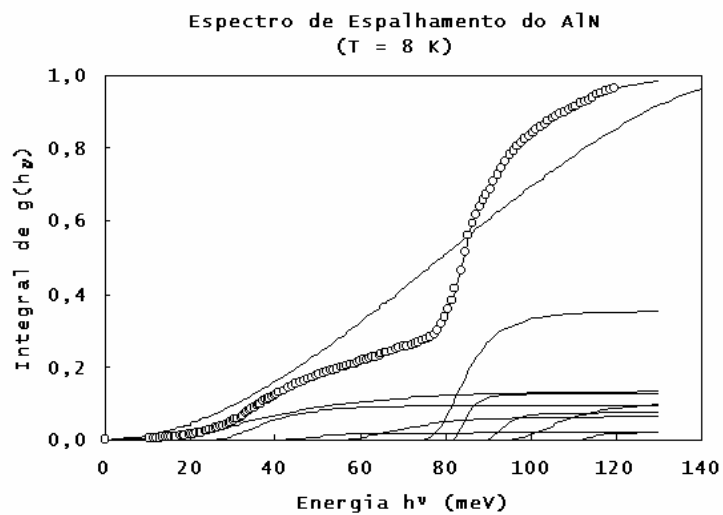


Figura IV.2 - Integração dos espectros

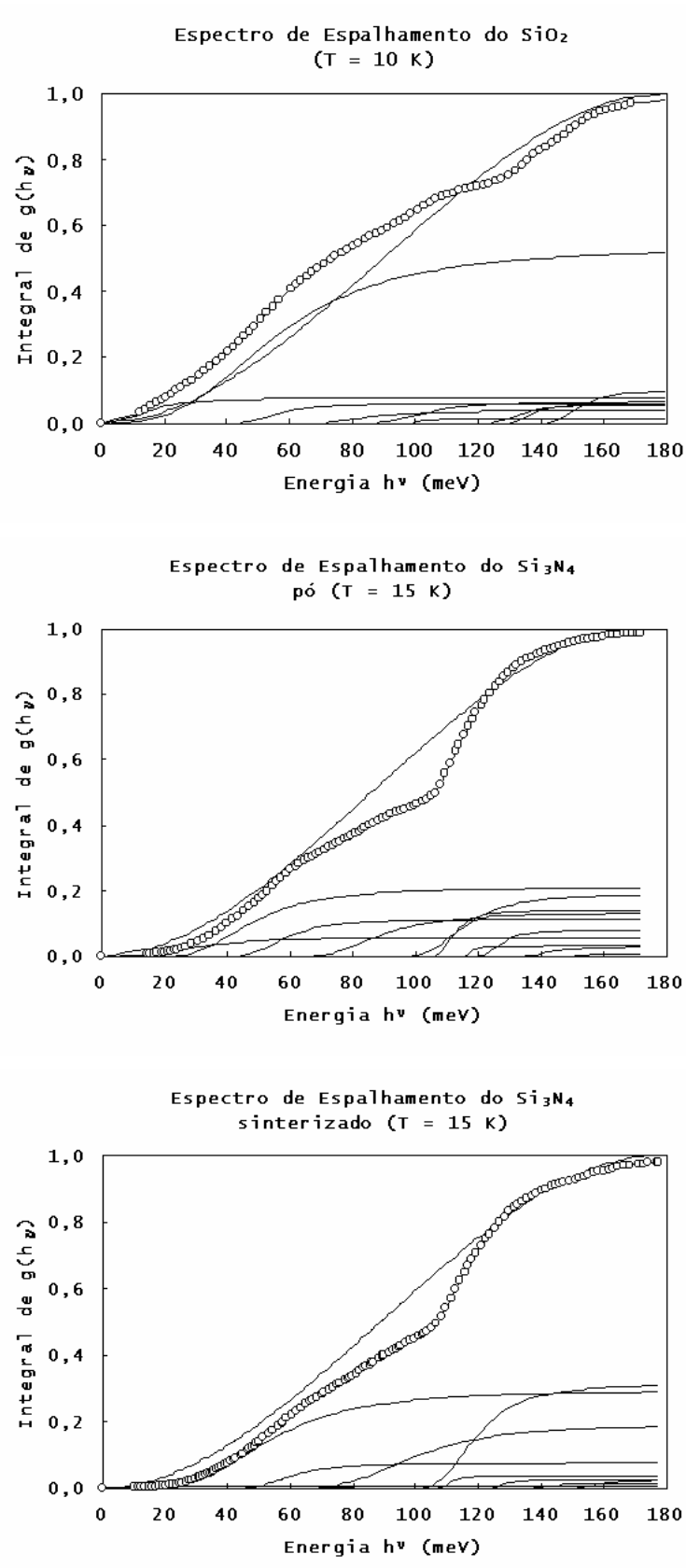


Figura IV.2 - Integração dos espectros(continuação)

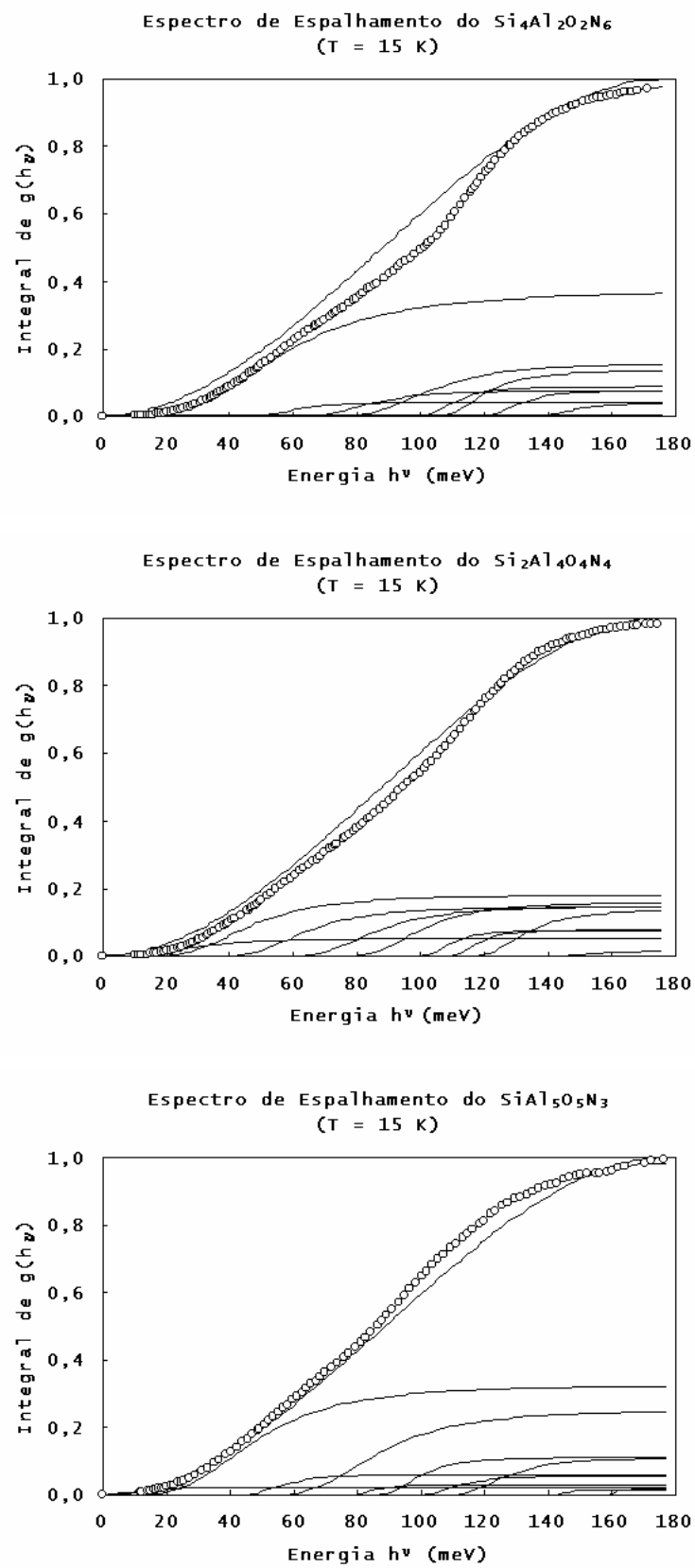


Figura IV.2 - Integração dos espectros(continuação)



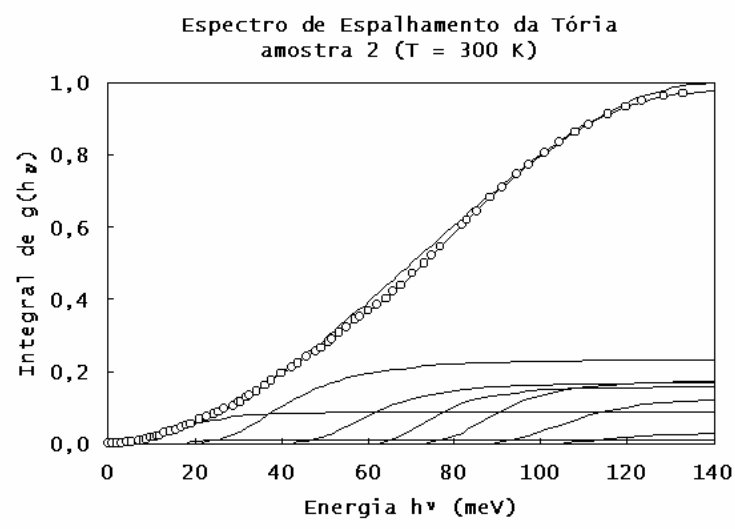
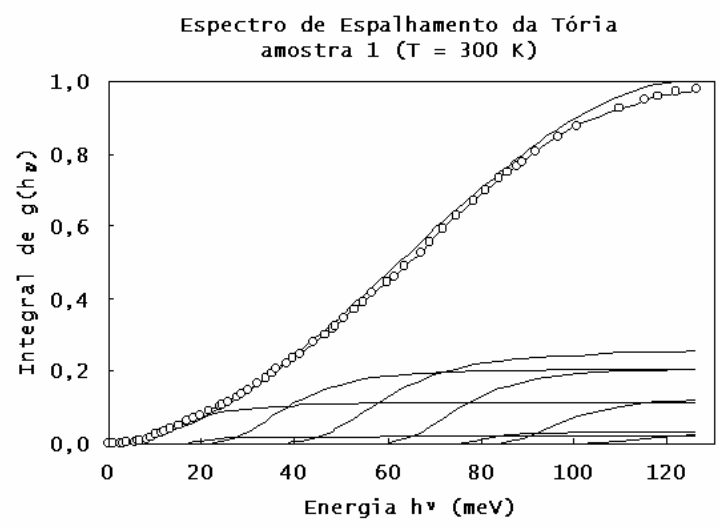
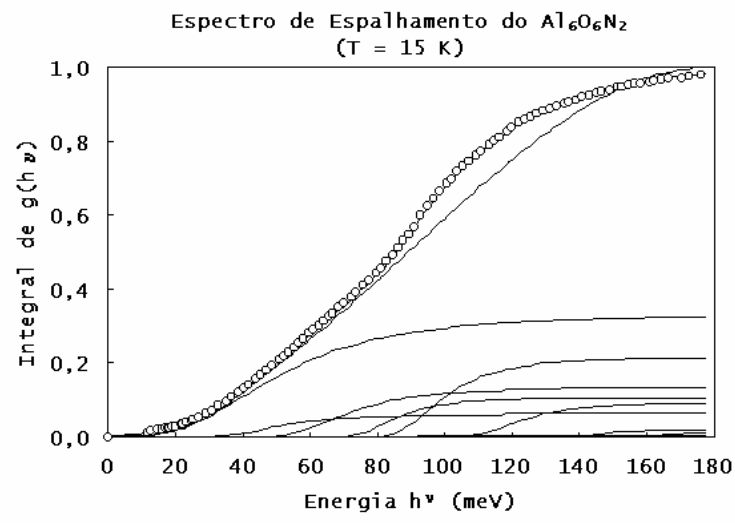


Figura IV.2 - Integração dos espectros(continuação)

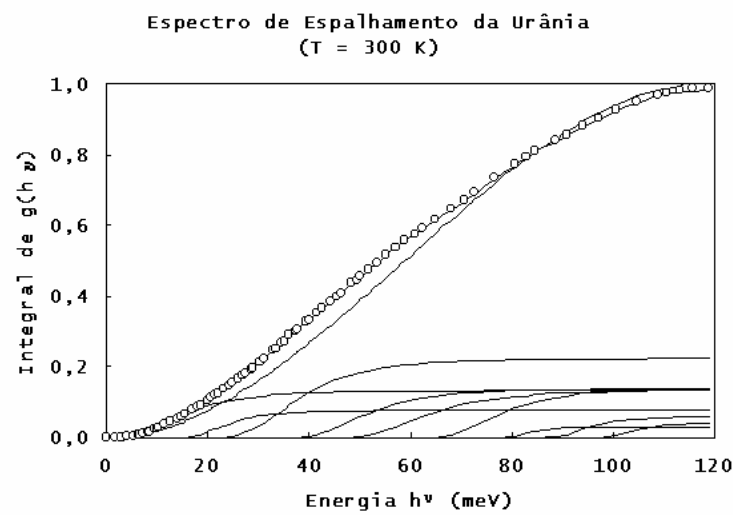
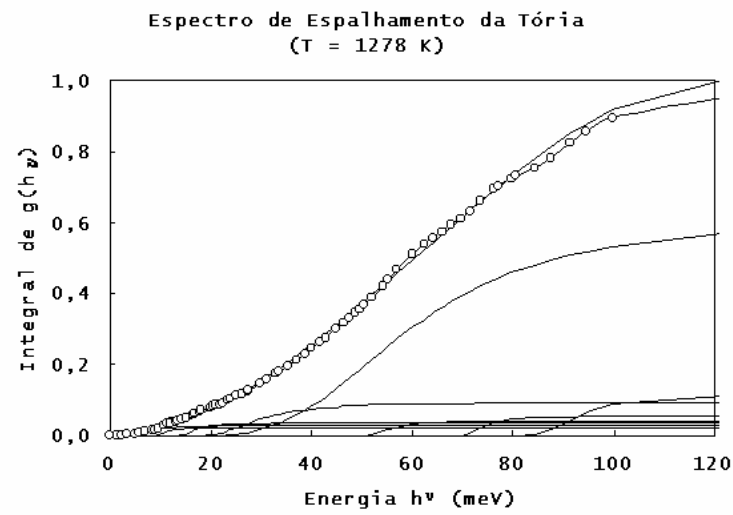
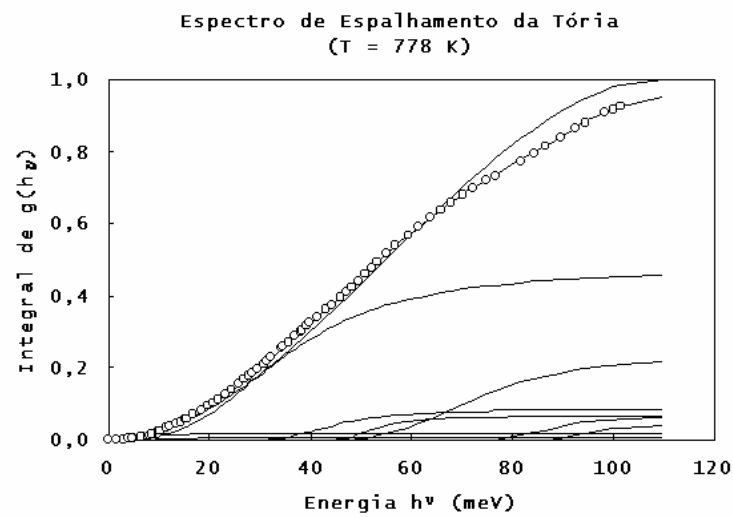


Figura IV.2 - Integração dos espectros(continuação)

## **Anexo V: Dados e Referências das Propriedades Térmicas**

Neste Anexo são relacionadas as fontes das medidas de propriedades físicas e térmicas, que foram utilizadas neste trabalho. São indicadas também, as faixas de temperatura, de porosidade, de estequiometria, etc., cobertas por estas medidas.

As medidas foram obtidas a partir de tabelas, gráficos e relações ajustadas a dados experimentais. Parte dos dados coletados de gráficos puderam ser comparados com leituras similares de outras bases de dados. Neste caso, as divergências das leituras foram menores que 1%.

## V.1 Dados da Alumina

Tabela V.1: Faixa dos dados e referências bibliográficas do calor específico do  $Al_2O_3$ .

Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de medidas	Quantidade excluída	Obs.	Fonte dos Dados
325-1673	67			AMAYA et al., 2001
321-993	8			DITMARS et al., 1982
53-291	25			EDWARDS et al., 1962
552-1386	7			EWING et al., 1963
533-1228	6			FIELDHOUSE et al., 1960
273-1173	46			GINNINGS et al., 1947
5-1200	106			GINNINGS et al., 1953
1273-2273	10			HOCH et al., 1961
400-2000	18			KELLEY, 1960
20-295	50			KERR et al., 1950
435-1883	27			LANG, 1959
490-1884	22			LANG, 1959
293-2073	25			MIYAYAMA et al., 1991, MORRELL, 1997
293-1600	9		Valores ajustados	MUNRO, 1997
533-1922	6			NEEL et al., 1962
344-762	17			OETTING, 1961
342-764	18			OETTING, 1961
1189-2126	11			OGARD et al., 1961
91-291	12			PARKS et al., 1926
1300-2000	14			PROPHET et al., 1963
321-993	8			QIYUAN et al., 1995
65-300	24			ROMANOVSKII et al., 1960
323-1573	14			RUST et al., 1976
325-986	33			SHMIDT et al., 1960
463-1787	15			SHOMATE et al., 1945
155-230	11			STERETT et al., 1965
215-298	11			STERETT et al., 1965
243-287	8			STERETT et al., 1965
309-354	7			STERETT et al., 1965
11-53	10			STERETT et al., 1965
62-91	8			STERETT et al., 1965
77-118	6			STERETT et al., 1965
96-154	10			STERETT et al., 1965
337-923	7			WALKER et al., 1956
312-689	16			WEST et al., 1956
1089-1700	12			WIEBELT, 1960
<b>TOTAL</b>	<b>704</b>			

Tabela V.2: Faixa dos dados e referências bibliográficas da condutividade térmica do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Porosidade (%)	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de medidas	Obs.	Fonte dos Dados
5,00	4,5-89	12		BERMAN et al., 1960
0,00	533-1508	14		CHARVAT et al., 1957
4,90	318-900	64		FRANCL et al., 1954a
6,00	473-1073	4	Porosidade estimada	FRANCL et al., 1954b
12,30	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
23,40	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
30,00	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
44,20	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
48,70	333-1183	11		FRANCL et al., 1954b
4,70	473-1073	4	Porosidade estimada	FRANCL et al., 1954b
7,50	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
12,00	428-1093	19		FRANCL et al., 1954b
18,00	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
22,40	473-1073	4		FRANCL et al., 1954b
4,50	473-1073	3		FRANCL et al., 1954b
9,80	473-1073	3		FRANCL et al., 1954b
13,50	473-1073	3		FRANCL et al., 1954b
19,80	473-1073	3		FRANCL et al., 1954b
6,80	452-973	14		FRANCIS et al., 1958a
7,20	452-973	14		FRANCIS et al., 1958a
6,00	473-973	6	Porosidade estimada	FRANCIS et al., 1958b
0,00	15-600	14		General Elec. Co., 1963
7,80	813-1503	7		JAIN et al., 1954
6,70	813-1498	27		JAIN et al., 1954
8,50	423-1553	20	Porosidade estimada	KINGERY, 1954
15,00	483-1553	29	Porosidade estimada	KINGERY, 1954
5,50	593-1253	10	Porosidade estimada	KINGERY, 1954
19,80	348-1150	10		KINGERY, 1959
5,00	573-1573	13	Porosidade estimada	KINGERY et al., 1955
10,00	803-1533	7		KINGERY et al., 1954
0,50	383-1323	10		LEE et al., 1960
0,00	383-1423	14		LEE et al., 1960
5,00	442-1255	5		MIRKOVICH, 1965
0,50	683-1993	22		NISHIJIMA et al., 1965

Tabela V.2: Faixa dos dados e referências bibliográficas da condutividade térmica do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (cont.)

Porosidade (%)	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de medidas	Obs.	Fonte dos Dados
8,60	846-1737	7	Porosidade estimada	NORTON et al., 1950
12,00	758-1535	11	Porosidade estimada	NORTON et al., 1951a
6,80	873-1473	4	Porosidade estimada	NORTON et al., 1951b
28,00	1273-2028	72	Porosidade estimada	NORTON et al., 1952
2,60	873-1473	4	Porosidade estimada	NORTON et al., 1954
7,80	813-1513	7		NORTON et al., 1953
6,70	813-1513	25		NORTON et al., 1953
7,50	1343-2023	11		NORTON et al., 1953, McQUARRIE, 1954
23,70	293-1263	14		PLUMMER et al., 1962
4,60	293-1573	16		RUST et al., 1976
2,00	273-2100	21	Val. recomendados	TOULOUKIAN et al., 1970a
3,60	423-1292	14		TRUESDALE et al., 1960
2,10	379-1234	16		TRUESDALE et al., 1960
1,90	376-1243	11		TRUESDALE et al., 1960
0,00	403-1241	12		TRUESDALE et al., 1960
3,90	371-1243	13		TRUESDALE et al., 1960
0,00	373-1273	20		TRUESDALE et al., 1960
1,40	347-900	7	Porosidade estimada	TRUESDALE et al., 1958
6,80	373-1273	10	Porosidade estimada	TRUESDALE, 1960
		<b>685</b>		

## V.2 Dados da Urânia

### V.2.1 Expansão Térmica e Deformação Estequiométrica

Tabela V.3: Faixa dos dados e referências bibliográficas da expansão térmica e deformação estequiométrica do  $UO_2$ .

Razão O/U	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de dados: expansão térmica e (estequiométrica)	Fonte dos dados
2,000	ambiente	(1)	ABRAMOWSKI et al., 1999
2,000	1070 a 1732	4	ALBINATI et al., 1980
2,040	ambiente	1(1)	ALBERMAN et al., 1949
1,999	293	2(2)	ANDERSON et al., 1960
1,991	296 a 2523	16	BALDOCK et al., 1966
1,984	296 a 2313	14	BALDOCK et al., 1966
2,000	298	(1)	BALDOCK et al., 1966
2,000	391 a 1200	9	BRETT et al., 1961
2,000	373 a 1530	7	BURDICK et al., 1956
2,000	ambiente	1(1)	BURDESE, 1959
2,000	1263 a 2534	43	CONWAY et al., 1963
2,235	472 a 1138	8	FERGUNSON et al., 1963
2,000	ambiente	2(2)	FUJINO et al., 1997
2,017 e 2,254	ambiente	2(2)	GRØNVOLD et al., 1970
2,000	423 a 1228	6	GRØNVOLD, 1955a
2,250	503 a 1032	4	GRØNVOLD, 1955a
2,000 a 2,250	ambiente	3(3)	GRØNVOLD, 1955b
2,000	1296 a 2236	24	HOCH et al., 1969
2,000	293 a 2903	27(1)	HUTCHINGS, 1987
2,000	298 a 1273	6(1)	KANG et al., 2002
2,000	353 a 1234	10	KEMPTER et al., 1959
2,030	ambiente	1(1)	KEMPTER et al., 1959
2,000	373 a 1328	11	LAMBERTSON et al., 1956
2,00; 2,10 e 2,21	293 a 1273	32	LEBLANC et al., 1962
2,015	298	1(1)	LEIBOWITZ et al., 1969
2,000	297	1(1)	MARPLES, 1976
2,000	293 a 1220	15(2)	MOMIM et al., 1991
2,000	700 a 1745	6	MURRAY et al., 1988
2,130	673 a 1173	6	MURRAY et al., 1988
2,003	ambiente	1(1)	OHMACHI et al., 1981
2,000	ambiente	1(1)	PERIO, 1953
2,250	ambiente	1(1)	PERIO, 1955
2,002	ambiente	1(1)	RONCHI et al., 1999
2,000	ambiente	1(1)	ROSENBAUM et al., 1961

Tabela V.3: Faixa dos dados e referências bibliográficas da expansão térmica e deformação estequiométrica do UO<sub>2</sub> (cont.)

Razão O/U	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de dados: expansão térmica e (estequiométrica)	Fonte dos dados
2,000	293 a 1366	14(2)	ROTH et al., 1965
2,080 e 2,240	313 a 1533	14	ROTH et al., 1967
2,000	ambiente	1(1)	RUNDLE et al., 1948
2,000 a 2,248	ambiente	15(15)	SCHANER, 1960
2,030	ambiente	1(1)	SWANSON et al., 1953
2,010 a 2,240	ambiente	35(11)	VAUGHAN et al., 1957
2,000	298 a 1277	26(3)	YAMASHITA et al., 1997a. 1997b
2,001	298	1(1)	YOUNG et al., 1962
<b>TOTAL</b>		<b>374(59)</b>	



Tabela V.4: Faixa dos dados e referências bibliográficas do calor específico do UO<sub>2</sub>.

Razão O/U	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade de medidas	Quantidade excluída	Fonte dos dados
2,000	298-3120	12		ACKERMANN et al., 1979
2,000	340-1640	53		AMAYA et al., 2001
2,000	525-1378	20	4	CABBAGE et al., 1962
2,000	1227-2620	29		CONWAY et al., 1965
2,000	300-1000	8		ENGEL, 1969
2,005	674-1434	24		FREDRICKSON et al., 1970
2,017 2,254	300-1000	252		GRØNVOLD et al., 1970
2,003	1174-3107	31		HEIN et al., 1968
2,002	5,7-346	108	15	HUNTZICKER et al., 1971
2,004	380-1500	37		INABA et al., 1987
2,015	2557-3083	12		LEIBOWITZ et al., 1969
2,000	14-255	74		LONG et al., 1952
2,000; 2,069; 2,035; 2,084	296-1773	56		LUCUTA et al., 1995
2,000; 2,035; 2,084	373-1673	42		MATZKE et al., 1997
2,000	298-1500	28		MOORE et al., 1947
2,000	1338-2303	13		OGARD et al., 1967
2,0(?)	433-876	28		POPOV et al., 1958
2,002	568-1080 1889-2873	125		RONCHI et al., 1999
2,000	340-1020	29		TAKAHASHI et al., 1993
2,000	373-1573	49		VERRALL et al., 1996
<b>TOTAL</b>		<b>1030</b>	<b>19</b>	

Tabela V.5: Faixa dos dados e referências bibliográficas da condutividade térmica do UO<sub>2</sub>.

Porosidade (%)	Faixa de Temperatura (K)	Quantidade medida e (excluída)	Obs.	Fontes dos Dados
1,6	289-2773	188		BATES et al., 1970
0	371-1279	10		BATES, 1965
9,03	3,8-294	32	UO <sub>2</sub> ,18	BETHOUX et al., 1961
2,6	475-2273	27		BMI, 1969 e 1970
6,6	327-1146	18		BRENDEN et al., 1959
3,0	373-2577	14		CEN, 1969 e 1970
6,0	1312-1838	10		CHRISTENSEN et al., 1964
6,84	526-1317	14		DANIEL et al., 1962
7,11	514-1705	23		DANIEL et al., 1962
12,94	363-1007	11		DANIEL et al., 1962
8,3	364-882	8		DANIEL et al., 1962
4,74	378-1031	8		DANIEL et al., 1962
6,84	361-799	7		DANIEL et al., 1962
7,0	338-724	15		DEAN, 1962
8,2	373-873	6		DEEM et al., 1959
5,5	471 e 473	2		DEEM et al., 1963
2,0	1228-2657	66		GE, 1969
4,2	575-1510	45		GIBBY, 1971
6,6	216-1571	114(5)		GODFREY, 1964
1,4-9,6	670-1270	52		GOLDSMITH et al., 1973
25,52	475,5-1941,1	10		HEDGE et al., 1956
5,0	537-2488	34		HOBSON et al., 1974
4,28	466-1598	10		HOWARD et al., 1961
4,47	430-1613	12		HOWARD et al., 1961
5,01	463-1555	10		HOWARD et al., 1961
5,74	419-1656	13		HOWARD et al., 1961
8,11	375 e 421	2		KINGERY, 1959
2,0	299-2083	35		LASL, 1969
1,7	296-1773	14		LUCUTA et al., 1995
5	331-2390	26		LYONS et al., 1966
4,5	391-1768	15		MINATO et al., 2001
4,0	543-2373	50		NISHIJIMA et al., 1965
27,07	486-1298	6		NORTON et al., 1953
7,93	457,2-1058,2	12		PAPROCKI, 1960
4,28	523	2		PORNEUF, 1962
15,0	1106-2385	6		REISWIG, 1961
5,0	568-1081	125		RONCHI et al., 1999
2,46-23,43	333,2	19		ROSS, 1960
4,28	1073-1423	5		SCOTT, 1958
0	1,4-204	61	Monocristal	SIEVERS et al., 1964
5,0	472-2777	19		STORA et al., 1964
2,0	974-3027	30		WEILBACHER, 1972
0	323-1073	9		WOOD et al., 1960
<b>TOTAL</b>		<b>1195(5)</b>		

### V.3 Referências das Medidas Experimentais

- ABRAMOWSKI, M.; GRIMES, R.W.; OWENS, S. Morphology of  $UO_2$ , *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 275, p. 12-18, 1999.
- ACKERMANN, R.J.; RAUH, E.G.; RAND, M.H. A re-determination and re-assessment of the thermodynamics of sublimation of uranium dioxide. In: THERMODYNAMICS OF NUCLEAR MATERIALS, 1979, Jülich, Germany. *Proc. of an Intern. Symposium.*, Vienna: IAEA, 1980, p.11-27.
- ALBINATI, A. e COOPER, M.J., ROUSE, K.D., THOMAS, M.W. e WILLIS, B.T.M. *Acta Crystallogr.* A36: 265, 1980, *apud* MARTIN, D.G., 1988.
- ALBERMAN, K.B. e ANDERSON, J.S. The oxides of uranium, *J. Chem. Soc. Suppl.*, S303-S311, 1949, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174.
- AMAYA, M.; UNE, K.; MINATO, K. Heat capacity measurements on unirradiated and irradiated fuel pellet, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 294, p. 1-7, 2001.
- ANDERSON, J.S. e SAWYER, J.O. The stability of uranium dioxide in hydrogen at high temperature, *Proc. Chem. Soc.*, London, p.145-6, April 1960, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174, e *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.
- BALDOCK, P.J.; SPINDLER, W.E.; BAKER, T.W. The X-ray thermal expansion of near-stoichiometric  $UO_2$ , *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 18, n. 3, p. 305-313, March 1966.
- BATES, J.L. High Temperature Thermal Conductivity of "Round Robin" Uranium Dioxide, BNWL-1431, July 1970, *apud* HAGRMAN, D.T. (ed.), 1994, e *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.
- BATES, J.L. BNWL-150, 1.8-1.20, 1965, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.
- BELLE J (ed.) *Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*. Washington, D.C., USAEC, 1961. 726 p.
- BERMAN, R. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 31, n. 12, p. 2156-9, 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.
- BETHOUX, O.; THOMAS, P.; WEIL, L. *Compt. Rend*, 253(19), 2043-5, 1961 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.
- BMI - Battelle Memorial Institute, 1969: CONWAY, J. B. e FEITH, A. D. An Interim Report on a Round Robin Experimental Program to Measure the Thermal Conductivity of Stoichiometric Uranium

Dioxide, General Electric Report GEMP-715 (1969), also addendum (1970) *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

BRETT, N.H. e RUSSELL, L.E. Plutonium 1960, Cleaver Hume Press, London, p. 397, 1961, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

BRENDEN, B.B. e NEWKIRK, H.W. USAEC HW-59574, 1-45, 1959, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

BURDICK, M.D. e PARKER, H.S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39:181, 1956, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

BURDESE, A. *Gazz. Chim. Ital.*, 89, p.718, 1959, *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.

CABBAGE, A.; WELCH, F.; TRICE, J.B. NEPA 935-SCR-35, USAEC, 1-11, 1962, [PB 162012], *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

CEN - Centre d'Etudes Nucleaires, 1969: CONWAY, J. B. e FEITH, A. D. An Interim Report on a Round Robin Experimental Program to Measure the Thermal Conductivity of Stoichiometric Uranium Dioxide, General Electric Report GEMP-715 (1969), also addendum (1970) *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

CHARVAT, F.R.; KINGERY, W.D. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 40, n. 9, p. 306-15, 1957 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

CHRISTENSEN, J.A. et al. "Uranium Dioxide Thermal Conductivity," *Trans. American Nuclear Soc.*, 7, 1964, p. 391-392, *apud* HAGRMAN, D.T. (ed.), 1994.

CONWAY, J. B.; HEIN, R. A. Enthalpy of uranium dioxide to 2350°C, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 149-150, 1965.

CONWAY, J. B.; FINCEL, R.M.; HEIN, R. A. The Thermal Expansion and Heat Capacity of UO<sub>2</sub> to 2200 C, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 6, p. 153, 1963

DANIEL, J.L.; MATOLICH Jr., J.; DEEM, H.W. USAEC Rept. HW-69945, 1-42, 1962, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

DEAN, R.A. USAEC CVNA-127, 1-34, 1962, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

DEEM, H.W. e LUCKS, C.F. BMI 1324, 7-8, 1959, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

DEEM, H.W. e MATOLICH Jr., J. BMI 1644 (Del), J1-4, 1963, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

DITMARS, D.A.; ISHIHARA, S.; CHANG, S.S.; BERNSTEIN, G. *J. Res. Natl. Bur. Std.*, v. 87, p.159, 1982 *apud* QIYUAN, C. et al., 1995

EDWARDS, J.W.; KINGTON, G.L. *Trans. Faraday Soc. (G.B.)*, v. 58, Pt.7, p. 1313-22, 1962 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

ENGEL, T. K. The heat capacities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> from 300 to 1100 K, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 31, p.211-214, 1969.

EWING, C.T.; STONE, J.P.; SPANN, J.R.; KOVACINA, T.A.; MILLER, R.R. NRL-5964, 13 p., 1963 (AD 405 673) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

FERGUNSON, I.F. e STREET, R.S. Harwell memo AERE M 1192, 1963, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

FIELDHOUSE, I.B.; LANG, J.I.; BLAU, H.H. WADC TR 59-744, v. 4, 78 p., 1960 (AD 249 166) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

FRANCL, J.; KINGERY, W.D. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 37, p. 80-4, 1954a *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

FRANCL, J.; KINGERY, W.D. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 37, p. 99-107, 1954b *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

FRANCIS, R.K.; BROWN, R.; MCNAMARA, E.P.; TINKLEPAUGH, J.R. Wright Air Development Center, WADC TR 58-600, PB-151664, 69 p., 1958a (AD 205 549) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

FRANCIS, R.K.; MCNAMARA, E.P.; TINKLEPAUGH, J.R. State Univ. of N.Y., College of Ceram. at Alfred Univ., Aeronautical Res. Lab., WADC 1958b (AD 154-872) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

FREDRICKSON, D. R.; CHASANOV, M. G. Enthalpy of uranium dioxide and sapphire to 1500 K by drop calorimetry, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 2, p. 623-629, 1970.

FUJINO, T.; NAKAMA, S.; SATO, N.; YAMADA, K.; FUKUDA, K.; SERIZAWA, H.; SHIRATORI, T. Solubility of magnesium in uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 246, n 2/3, p. 150-157, Augu. 1997

GENERAL ELEC. CO. Lamp Glass Dept., Circle no. 600, Lucalox, 1-11, 1963 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

GE NSP - Nuclear Systems Programs, 1969: CONWAY, J. B. e FEITH, A. D. An Interim Report on a Round Robin Experimental Program to Measure the Thermal Conductivity of Stoichiometric Uranium

Dioxide, General Electric Report GEMP-715 (1969), also addendum (1970) *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

GIBBY, R. L. "The Effect of Plutonium Content on the Thermal Conductivity of (U,Pu)O<sub>2</sub> Solid Solutions," *Journal of Nuclear Materials*, 38, 1971, pp. 163-177, *apud* HAGRMAN, D.T. (ed.), 1994.

GINNINGS, D.C.; CORRUCINI, R.J. RP-1797, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, v.38, n.6, p.593, 1947 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

GINNINGS, D.C.; FURUKAWA, G.T. Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200 K. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., v. 75, p. 522-7, Feb. 1953.

GODFREY, T.G. et al. Thermal Conductivity of Uranium Dioxide and Armco Iron by an Improved Radial Heat Flow Technique, ORNL-3556, June 1964, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a, and *apud* HAGRMAN, D.T. (ed.), 1994.

GOLDSMITH, L. A. e DOUGLAS, "Measurements of the Thermal Conductivity of Uranium Dioxide at 670-1270 K," *Journal of Nuclear Materials*, 47, 1973, pp. 31-42, *apud* HAGRMAN, D.T. (ed.), 1994.

GRØNVOLD, F.; KVESETH, N. J.; SVEEN, A.; TICHY, J. Thermodynamics of the UO<sub>2+x</sub> phase I. Heat capacities of UO<sub>2.017</sub> and UO<sub>2.254</sub> from 300 to 1000 K and electronic contributions, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 2, p. 665-679, 1970.

GRØNVOLD, F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1:357, 1955a, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

GRØNVOLD, F. High Temperature X-ray Study of uranium oxides in the UO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> region, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1, 357-370, 1955b, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174.

HAGRMAN, D.T. (Ed). *SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual: volume IV: MATPRO - A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis*. Idaho Falls:, Idaho National Engineering Lab., 1994. 681 p. (NUREG/CR-6150, EGG-2720, volume IV)

HEDGE, J.C.; FIELDHOUSE, I.B. Measurement of Thermal Conductivity of Uranium Dioxide, AECU-3381, 1-10, 1956 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

HEIN, R.A.; SJODAHL, L.H.; SZWARC, R. Heat content of uranium dioxide from 1200 to 3100 K, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 99-102, 1968.

HOBSON, I.C.; TAYLOR, R.; AINSCOUGH, J.B. Effect of porosity and stoichiometry on the thermal conductivity of uranium dioxide, *J. of Phys. D: Applied Physics* 7, 1003-1015, 1974, *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

HOCH, M. e MOMIM, A.C. *High Temp.-High Press.* 1: 401, 1969, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

HOCH, M.; JOHNSTON, H.L. *J. Phys. Chem.*, v. 65, p. 1184-5, 1961 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

HOWARD, V.C. e GULVIN, T.F. UKAEA IG Rept. 51 (RD/C), 1-23, 1961, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

HUNTZICKER, J.J.; WESTRUM Jr, E. F. The magnetic transition, heat capacity and thermodynamics properties of uranium dioxide from 5 to 350 K, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 3, p. 61-76, 1971.

HUTCHINGS, M.T. High-temperature studies of UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> using neutron scattering techniques, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*, v. 83, p.1083-1103, 1987

INABA, H.; NAITO, K.; OGUMA, M. Heat capacity measurement of U<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0.00 ≤ y ≤ 0.142) from 310 to 1500 K, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 149, n. 3, p. 341-348, Aug. 1987.

INSC database, Argonne Nat. Lab. ([www.insc.anl.gov/matprop/uo2](http://www.insc.anl.gov/matprop/uo2)): Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Solid UO<sub>2</sub>.

JAIN, S.C.; KRISHMAN, K.S. F.R.S., Proc. Roy. Soc. (London), Part II-IV 225A, p. 1-32, 1954 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

KANG, K.H.; et al. Thermal expansion of UO<sub>2</sub> and simulated DUPIC fuel, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 301, p. 242-4, 2002.

KELLEY, K.K. Aluminum and its compounds, Uranium and its compounds. In: \_\_\_\_\_. *Contributions to the data on theoretical metallurgy: High-temperature heat-content, Heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds.* Washington: US Gov. , 1960. XV, p. 10, p. 200. (Bulletin 584 Bureau de Mines).

KEMPTER, C.P. e ELLIOTT, R.O. Thermal expansion of UN, UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys*, 30:1524, 1959, *apud* MARTIN, D.G., 1988 e BELLE, J. (ed.), 1961., p.174.

KERR, E.C.; JOHNSTON, H.L.; HALLETT, N.C. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. III. Heat Capacity of Aluminum

oxide (Synthetic Sapphire) from 10 to 300 K. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., v. 72, p. 4740-2, Oct. 1950.

KINGERY, W.D. *J. Am. Ceramic. Soc.*, v. 37, p. 88-90, 1954 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

KINGERY, W.D. *J. Am. Ceramic. Soc.*, v. 42, n. 12, p. 617-27, 1959 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

KINGERY, W.D.; NORTON, F.H. USAEC Rept. NYO-6447, 14 p., 1955 (AD 55 595) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

KINGERY, W.D.; FRANCL, J.; COBLE, R.L.; VASILOS, T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2, v. 37, n. 2, p. 107-10, 1954 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

LAMBERTSON, W.A. e HANDWERK, J.H. Argonne National Lab. Rep. ANL-5053, 1956, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

LANG, J.I. Specific heat of materials In: THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF GASES LIQUIDS AND SOLIDS, 1959, Lafayette, Indiana: *Symp. on Thermal Properties*. New York: McGraw-Hill, 1959, p. 405-14.

LASL - Los Alamos Scient. Lab., 1969: CONWAY, J. B. e FEITH, A. D. An Interim Report on a Round Robin Experimental Program to Measure the Thermal Conductivity of Stoichiometric Uranium Dioxide, General Electric Report GEMP-715 (1969), also addendum (1970) *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

LEBLANC, J.M. e ANDRIESEN, H. EURATOM/USA Rept. EURAEC-434, 1962, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

LEE, D.W.; KINGERY, W.D. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 43, n. 11, p. 594-607, 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

LEIBOWITZ, L.; MISHLER, L.W.; CHASANOV, M.G. Enthalpy of solid uranium dioxide from 2500 K to its melting point, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 29, n. 3, p. 356-358, 1969

LONG, E.A; JONES, W.M.; GORDON, J. USAEC Rept. A-329, 1-13, 1942 e *J. Chem. Phys.*, 20, p. 695-9, 1952, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970a.

LUCUTA, P.G.; MATZKE, H.J.; VERRALL, R.A. Thermal conductivity of hyperstoichiometric SIMFUEL, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 223, n. 1, p. 51-60, May 1995.

LYONS, M.F. et al. USAEC GEAP-51000-1, 1-76, 1966, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.



MARTIN, D. G. The thermal expansion of solid  $UO_2$  and (U,Pu) mixed oxides - a review and recommendations, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 152, n. 2/3, p. :94-101, May 1988.

MARPLES, J.A.C. In: Plutonium 1957 and Other Actinides, eds. BLANK, H. e LINDNER, R., North-Holland, Amsterdam, p. 353, 1976, *apud* YAMASHITA, T. et al., 1997a.

MATZKE, H.J.; LUCUTA, P.G.; VERRALL, R.A.; HENDERSON, J. Specific heat of  $UO_2$ -based SIMFUEL, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 247, n. 1, p. 121-126, Aug. 1997.

MCQUARRIE, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 37, n. 2, p. 84-8, 1954 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

MINATO, K et al. Thermal conductivities of irradiated  $UO_2$  and (U,Gd) $O_2$ . Elsevier,, NL, *J. Nuclear Mater.*, 288:57-65, 2001.

MIRKOVICH, V.V. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 48, n. 8, p. 387-91, 1965 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

MIYAYAMA, M.; KOUMOTO, K.; YANAGIDA, H. In.: Engineered Materials Handbook, v. 4., Ceramic and Glasses. SCHNEIDER Jr., S.J. (ed.), ASM International, Metals Park, OH, 1991, p. 748-757, *apud* MUNRO, R.G., 1997.

MOMIN, A.C.; MIRZA, E.B; MATHEWS, M.D. High temperature X-ray diffractometric studies on the lattice thermal expansion behaviour of  $UO_2$ ,  $ThO_2$  and  $(U_{0.2},Th_{0.8})O_2$  doped with fission product oxides, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 185, n. 3, p. 308-310, Dec. 1991

MOORE, G. E.; KELLEY, K. K. High-temperature heat contents of uranium, uranium dioxide and uranium trioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa, v. LXIX, p. 2105-2107, Sept. 1947.

MORRELL, R. *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics, part 2: Data Reviews; Section 1: High-Alumina Ceramics;* p. 17, Her Majesty's Stationery Office, London, UK, 1987, *apud* MUNRO, R.G., 1997.

MUNRO, R.G. Evaluated Material Properties for a Sintered  $\alpha$ -Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, Ohio, v. 80, n. 8, p. 1919-28, Aug. 1997.

MURRAY, P. e THACKRAY, R.W. Harwell memo AERE M/M22, 1950, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

NEEL, D.S.; PEARS, C.D.; OGLESBY Jr., S. WADD TR 60-924, 216 p., 1962, (AD 275 536) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

NISHIJIMA, R.S.; KAWADA, T.; ISHIHATA, A. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 48, n. 1, p. 31-4, 1965 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H. e KINGERY, W.D. USAEC Rept. NYO-3646, 1-8, 1953, [AD 16 492] *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H.; FELLOWS, D.M.; ADAMS, M.; McQUARRIE, M. USAEC Rept. NYO-594, 22 p., 1950 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H. et al. USAEC Rept. NYO-597, 15 p., 1951a *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H. USAEC Rept. NYO-598, 10 p., 1951b *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H.; KINGERY, W.D. USAEC Rept. NYO-601, 52 p., 1952 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H.; KINGERY, W.D. USAEC Rept. NYO-6441, 7 p., 1954 (AD 27 184) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

NORTON, F.H. et al. MIT, USAEC Rept. NYO-3643, 124 p., 1953 (AD 13940) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

OETTING, F.L. Univ. Microfilms, Mic. 60-5976, 74 p., 1961 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

OGARD, A.E.; LEARY, J.A. High-temperature heat content and heat capacity of uranium dioxide and uranium dioxide-plutonium dioxide solid solutions. In: THERMODYNAMICS OF NUCLEAR MATERIALS, 1967, Vienna. *Proc. of a Symposium*. Vienna: IAEA, March 1968, p. 651-65.

OHMACHI, T.; FUKUSHIMA, S.; MAEDA, A.; WATANABE, H. On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v.102, n. 1/2, p. 40-46, Nov. 1981.

PAPROCKI, S.J. (ed.) et al. USAEC Rept. BMI-1475, 1-92, 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

PARKS, G.S.; KELLEY, K.K. *J. Phys. Chem.*, v. 30, p. 47-55, 1926 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

PERIO, P. *Bull. Soc. Chim*, p.256, 1953, *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.

PERIO, P. Contribution to the crystallography of the uranium-oxygen system, Doctoral Dissertation, Univ. of Paris, 1955, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174.

PLUMMER, W.A.; CAMPBELL, D.E., COMSTOCK A.A. *J. Am. Ceramic. Soc.*, v. 45, N. 7, P. 310-6, 1962 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

POPOV, M.M.; GAL'CHENKO, G.L.; SENIN, M.D. *Russ. J. Inorgan. Chem.*, 3(8), p.18-21, 1958, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

PORNEUF, A. USAEC CEND-153, 2, 131-4, 1962, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

PROPHET, H.; STULL, D.R. *J. Chem. Eng. Data*, v. 8, n. 1, p. 78-81, 1963 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

QIYUAN, C. et al. Investigation of the thermodynamic properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Thermochimica Acta.*, v. 253, p. 33-39, 1995.

REISWIG, R.D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(1), 48-9, 1961, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

ROMANOVSKII, V.A.; TARASOV, V.V. *Soviet Phys.-Solid State*, v. 2, n. 6, p.1170-5, 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

RONCHI, C.; SHEINDLIN, M.; MUSELLA, M.; HYLAND, G.J. Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity, *J. of Applied Phys.*, Lancaster, Penn., v.85, n.2, p. 776-789, Jan. 1999.

ROSENBAUM, B. e PEDERZANI, G. General Physics Research (Division) Report for period ending December 25, 1943, CP-1168, 1943, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174, e *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.

ROSS, A.M. USAEC Rept. CRFD-817, 1-55, 1960, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

ROTH, J.; HALTEMAN, E.K. Nuclear Materials and Equipment Co. Report NUMEC-2389-9, 1965, *apud* YAMASHITA, T. et al., 1997a.

ROTH, J. HUBERT, M.E., CHERRY, J.R. e CALDWELL, C.S. *Trans. Am. Nuc1. Soc.* 10: 457, 1967, *apud* MARTIN, D.G., 1988.

RUNDLE, R.E.; BAENZIGER, N.C.; WILSON, A.S. e McDONALD, R.A. The structure of the carbides nitrides and oxides of uranium, *J. Am. Chem. Soc.* 70, p.99-105, 1948, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174, e *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.

RUST, K.; MALANG, S.; GÖTZMANN, W. *PEW-Ein Fortran IV-Rechenprogramm zur Bereitstellung physikalischer Eigenschaften von*

*Werkstoffen für LWR-Brennstäben und deren Simulatoren.* Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1976, (KFK-Ext. 7/76-1) *apud* WAGNER, K.; VOLLMER, T., 1977.

SCHANER, B.E. Metallographic determination of the  $UO_2$ - $U_4O_9$  phase diagram, *J. Nuclear Materials*, 2, p.110-120, 1960.

SCHMIDT, N.E.; SOKOLOV, V.A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, v. 5, p 797-802, 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

SCOTT, R. UKAEA Rept. AERE M/R 2526, 1-11, 1958, [AD 209 258 L], *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

SHOMATE, C.H.; NAYLOR, B.F. High-Temperature Heat Contents of Aluminum Oxide, Aluminum Sulphate, Potassium Sulphate, Ammonium Sulphate and Ammonium Bisulphate. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, Pa., v. 67, n. 1, p. 72-74, Jan. 1945.

SIEVERS, A.J. e POHL, R.O. CFSTI NYO-2391-5, CONF-764-4, 1-12, 1964, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

STERETT, K.F.; BLACKBURN, D.H.; BESTUL, A.B.; CHANG, S.S.; HORMAN, J. *J. Res. Natl. Bur. Std. J. Res.*, v. C69, n. 1, p. 19-26, 1965 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

STORA, J. et al. Thermal Conductivity of Sintered Uranium Oxide Under In-Pile Conditions, EURAEC 1095, CEA-R 2585, August 1964, *apud* INSC database, Argonne Nat. Lab., acesso em 2006.

SWANSON, H.E. e FUYAT, R.K. Standard X-ray diffraction powder patterns, NBS Circular 539, v.II, 1953, BELLE, J., 1961., p.174.

TAKAHASHI, Y.; ASOU, M. High-temperature heat-capacity measurements on  $(U,Gd)O_2$  by drop calorimetry and DSC, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 201, p. 108-114, May 1993.

TOULOUKIAN, Y.S.; POWELL, R.W.; HO, C.Y.; KLEMENS, P.G. *Thermophysical Properties of Matter*, v.2: Thermal Conductivity - nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1970a. p. 98-119: Thermal Conductivity of Aluminum Oxide. p. 210-36: Thermal Conductivity of Uranium Dioxide.

TOULOUKIAN, Y.S.; BUYCO, E.H. *Thermophysical Properties of Matter*, v.5: Specific Heat - nonmetallic solids. New York: IFI/Plenum, 1970b. p. 3.a-8.a: Theory of Specific Heat of Solids, p. 25-9: Specific Heat of Aluminum Oxide, p. 259-61: Specific Heat of Uranium Dioxide.

TRUESDALE, R.S.; SWICA, J.J.; TINKLEPAUGH, J.R. College of Ceramics, State Univ. of N.Y. at Alfred Univ., Progr. Rept. 11, Nov. 1959 to Apr. 1960, 1960, 67 p., (AD 240 278) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

TRUESDALE, R.S.; SWICA, J.J.; TINKLEPAUGH, J.R. State Univ. of N.Y., College of Ceramics at Alfred Univ., WADC TR 58-452, 36 P., 1958 (AD 207 079) *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

TRUESDALE, R.S. M.S. Thesis, Alfred Univ., 91 p., 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

VAUGHAN, D.A.; BRIDGE, J.R. e SCHWARTZ C.M. Comparison of active and inactive uranium dioxide-oxygen systems, BMI-1241, Dec. 10, 1957, BELLE, J. (ed.), 1961., p.174.

VERRALL, R.A.; LUCUTA, P.G. Specific heat measurements of UO<sub>2</sub> and SIMFUEL, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 228, n. 3, p. 251-253, April 1996.

WAGNER, K.; VOLLMER, T. *Zusammenstellung von Stoffwerten für Wärmeleitrechnungen an LWR-Brennstäben und deren Simulatoren*. Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1977, 78 p. (KFK-Ext. 15/77-2).

WALKER, B.E.; GRAND, J.A.; EWING, C.T. WADC TR 54-185, Pt. 3, NRLRD 657, 15 p., 1956 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

WEILBACHER, J. C. "Diffusivite Thermique de l'Oxyde d'Uranium et de l'Oxyde de Thorium a Haute Temperature," *High Temperatures--High Pressure*, 4, 1972, pp. 431-438, *apud* HAGRMAN, D.T., 1994.

WEST, E.D.; GINNINGS, D.C. *J. Res. Natl. Bur. Std.*, v. 60, p. 309-16, 1958 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

WIEBELT, J.A. PhD Thesis, Oklahoma State Univ., 91 p., 1960 *apud* TOULOUKIAN, Y.S. e BUYCO, E.H., 1970b.

WOOD, W.D.; LUCKS, C.F.; DEEM, H.W. BMI-1448, 31-4, 1960, *apud* TOULOUKIAN, Y.S. et al., 1970a.

YAMASHITA, T.; NITANI, N.; TSUJI, T.; KATO, T. Thermal expansion of neptunium-uranium mixed oxides, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 247, p. 90-93, Aug. 1997b.

YAMASHITA, T.; NITANI, N.; TSUJI, T.; INAGAKI, H. Thermal expansion of NpO<sub>2</sub> and some other actinide dioxides, *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 245, n. 1, p. 72-78, May 1997a

YOUNG, W.A.; LYND, L.; MOHL, J.S., LIBOWITZ, G.G. Atomic Intern. Report NAA-Sr-6765, 1962, *apud* BALDOCK, P.J. et al., 1966.