

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

_____ CNEN/SP _____

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE NIÓBIO EM LIGAS URÂNIO-NIÓBIO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 59
IPEN - Pub - 59 .

JANEIRO 1984

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 59
IPEN - Pub - 59

JANEIRO/1984

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE NIÓBIO EM LIGAS URÂNIO-NIÓBIO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ME

CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

EMISSION SPECTROSCOPY
NIOBIUM
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
URANIUM BASE ALLOYS

Recebida em Novembro de 1982.

Aprovada para publicação em Junho de 1983.

Nota: A redação ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE NIÓBIO EM LIGAS URÂNIO-NIÓBIO

Maria Youssef Charbel e Antonio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um método para determinação espectrográfica de nióbio em ligas urânio-nióbio, na faixa de concentrações de 1 a 10%. A amostra metálica é calcinada em mufla a 800°C por duas horas para conversão a óxido. Os padrões são preparados pelo método convencional de homogeneização de sólidos.

As amostras e padrões são diluídos com grafita na proporção em massa 1:19, respectivamente. Excita-se a mistura em arco de corrente contínua, empregando-se o háfnio como padrão interno. A precisão do método é de $\pm 4,8\%$.

I – INTRODUÇÃO

O estudo e emprego de ligas de urânio, em substituição ao urânio metálico como combustível nuclear, tem apresentado um interesse crescente. A liga urânio-nióbio, em particular, apresenta propriedades que conferem ao material alta resistência à corrosão e estabilidade dimensional sob a irradiação de nêutrons. No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (IPEN/CNEN/SP) esse tipo de combustível está sendo estudado por um grupo de pesquisadores do Departamento de Metalurgia Nuclear (MM). Desenvolveu-se o presente trabalho, em colaboração com esse grupo, com a finalidade de dar o apoio analítico necessário para a caracterização desse tipo de liga.

Poucos são os trabalhos da literatura que descrevem um método espectrográfico para a determinação de nióbio em ligas de urânio-nióbio. Goleb⁽²⁾ faz a determinação de nióbio e zircônio na liga ternária zircônio-nióbio-urânio. O autor emprega a técnica de ponto-a-plano e a excitação por meio de uma centelha de alta tensão; usa o urânio como padrão interno para ambos os elementos. A precisão do método é $\pm 2,89\%$ para o zircônio e $\pm 2,16\%$ para o nióbio. Para avaliar a exatidão compara os resultados com o método químico, tendo obtido um erro relativo de $\pm 3,14\%$ para o zircônio e $\pm 3,83\%$ para o nióbio.

O manual de laboratório da Seção de Espectroscopia, Divisão de Química, da Junta de Energia Nuclear, Madri, Espanha⁽³⁾, apresenta métodos espectrográficos para a determinação de alumínio em ligas urânio-alumínio, cromo em urânio-cromo e molibdênio em urânio-molibdênio. Nos três casos emprega-se, basicamente, o mesmo procedimento. As amostras de urânio-alumínio e urânio-cromo são transformadas em óxidos mediante calcinação a 800°C; a liga urânio-molibdênio, todavia, é dissolvida, previamente, mediante ataque com ácido nítrico e calcinada a 550°C por uma hora. O material é misturado com grafita, contendo 0,1% Co_3O_4 , na proporção 1:19 (massa/massa), respectivamente. Faz-se a excitação por meio de um arco de corrente contínua de 10A, empregando-se o cobalto como padrão interno.

Outras técnicas têm sido utilizadas para a medida do teor de nióbio em ligas urânio-nióbio. Long⁽⁴⁾ emprega a fluorescência de raios-X, por meio de duas técnicas, solução e pó, obtendo uma precisão maior com o emprego de uma pastilha compactada.

Bane⁽¹⁾ determina nióbio (precipitação com cupferron) e estanho, pelo método gravimétrico, na liga ternária urânio-nióbio-estanho. West⁽⁵⁾ faz uma análise quantitativa de superfície, por espectroscopia eletrônica Auger, para vários tipos de liga, inclusive urânio-nióbio.

O objetivo desse trabalho é o estudo e estabelecimento de um método para a determinação espectrográfica de nióbio em ligas urânio-nióbio na faixa de concentrações de 1 a 10%.

A determinação espectrográfica de elementos de alta e média volatilidade em compostos de urânio é feita, convencionalmente, pela técnica da destilação fracionada com carreador. Nesse caso, suprime-se a volatilização de matriz (urânio), permitindo que as impurezas, mais voláteis, entrem na região da descarga sem interferência daquele elemento. Devido ao caráter refratário do nióbio, todavia, o sucesso da aplicação dessa técnica ficaria comprometido, inclusive por uma diminuição na precisão da análise.

II – PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e Outros Materiais

Espectrógrafo de emissão: Montagem Ebert, da Jarrell-Ash, de 3,4 m, equipado com retículo de difração de 590 linhas/mm, com dispersão linear recíproca de 0,247nm/mm no espectro de segunda ordem.

Fonte de Excitação: Modelo Jarrell-Ash Standard Varisource.

Microfotômetro: Microfotômetro comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador: Modelo da Jarrell-Ash, com controle termostático.

Filtro óptico: Modelo 16 – 830, da Jarrell-Ash, com sete escalões de transmitância (100; 62,3; 42,1; 27,7; 18,1; 11,9 e 7,5%).

Misturador/triturador mecânico: Wig-L-Bug, da Crescent Dental MFG Co.

Eletrodos de Grafita:

Anodo:	AGKSP L - 4031
Catodo:	AGKS L - 4303
Suporte:	AGKSP L - 3919
Procedência:	Union Carbide Co
Dimensões do Anodo:	6,14 mm de diâmetro externo, cratera com 4,75 mm de diâmetro e 1,59 mm de profundidade.

Compostos de pureza espectrográfica: U_3O_8 , Co_3O_4 , La_2O_3 , HfO_2 e Nb_2O_5 de procedência Johnson Matthey Co. Grafita, grau SP2, de procedência Union Carbide Co.

Preparação dos Padrões

Prepara-se, inicialmente, o padrão 10% Nb/U – Nb misturando quantidades adequadas dos compostos Nb_2O_5 e U_3O_8 . Homogeneiza-se a mistura em almofariz de ágata por uma hora.

Os padrões menos concentrados são obtidos por diluições sucessivas com U_3O_8 de pureza espectrográfica. A homogeneização de cada padrão é feita num triturador/misturador mecânico por trinta minutos.

A série é composta pelos seguintes padrões: 10, 5, 2 e 1% Nb / U – Nb.

Padrão Interno

Devido ao caráter refratário do nióbio ensaiaram-se os padrões internos háfnio e lantânio que apresentam características semelhantes às daquele elemento. Incluiu-se também, o elemento cobalto por ter sido utilizado anteriormente como padrão interno na análise de ligas de mesma natureza.

Os três padrões internos foram incorporados, independentemente, a um pó de grafita de pureza espectrográfica nas seguintes porcentagens em massa: 0,5% HfO_2 , 0,1% Co_3O_4 e 0,05% La_2O_3 . Em seguida, diluiu-se o padrão 5% Nb/U – Nb com a grafita contendo o padrão interno correspondente, obedecendo-se à proporção, em massa, 1:19, respectivamente.

Avaliou-se a volatilização desses elementos por intermédio de um estudo de placa móvel. Fez-se a excitação em um arco de corrente contínua de dezoito amperes durante noventa segundos, dividindo-se o registro do espectro em períodos de cinco segundos.

Preparação da Amostra

Pesa-se aproximadamente 1g da liga urânio-nióbio e transfere-se para um cadinho de platina. Devido ao caráter pirofórico do material, introduz-se o conjunto, durante alguns segundos apenas, em uma mufla a 800°C . Em seguida, leva-se a uma capela para evitar uma projeção maior de partículas dentro da mufla do óxido que se forma. Repete-se várias vezes essa operação até todo o material se estabilizar. Transfere-se novamente para a mufla a 800°C e calcina-se por um período de duas horas. O óxido resultante é homogeneizado em um misturador/triturador mecânico.

Prepara-se, paralelamente, por homogeneização em almofariz de ágata, pó de grafita com 0,5% HfO_2 .

Mistura-se o óxido e a grafita, preparados da maneira descrita, na proporção em massa 1:19, respectivamente. O material é homogeneizado em almofariz de ágata e, em seguida, num misturador/triturador mecânico. Preparam-se três eletrodos com 8mg dessa mistura e excitam-se sob as condições experimentais estabelecidas.

Condições Experimentais

Posição da rede de difração: para comprimentos de onda de 290 a 350 nm, para uma placa fotográfica, na segunda ordem do espectro.

Filtro óptico: 5º dente (18,1% de transmitância).

Fenda do espectrógrafo: 10μ de largura.

Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo: 50cm.

Distância entre o anodo e catodo ("GAP"): 4 mm.

Carga do material no anodo: 8 mg.

Tempo de pré-exposição: 30 s.

Tempo de exposição: 30 s.

Corrente: 18A, arco de corrente contínua estabilizado em 230V.

Placa fotográfica: 1SA-1 (Kodak).

Revelação: revelador D-19 (Kodak) - 3 minutos a 18°C .

Largura da fenda do microfotômetro: 5μ .

Altura da fenda do microfotômetro: 0,7 mm.

Curva Analítica

Os padrões, preparados da forma já mencionada, foram diluídos com grafita, contendo 0,5% de HfO_2 , na proporção 1:19 (massa/massa) e homogeneizados em um almofariz de ágata durante 15 minutos e, em seguida, em um misturador/triturador mecânico por igual período.

As intensidades relativas médias das raias (Nb e Hf) foram obtidas a partir da excitação de quatro séries desses padrões sob as condições experimentais descritas.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio Preliminares

Para a determinação de nióbio em ligas urânio-nióbio, optou-se pela técnica espectrográfica de excitação em arco de corrente contínua.

Para o estabelecimento do método propriamente dito programou-se uma série de ensaios envolvendo as seguintes variáveis: massa do material introduzida no eletrodo (8 e 15 mg), corrente elétrica (10, 18 e 25A) e diluição da amostra com grafita (1:9 e 1:19, em massa). Estabeleceu-se um tempo de exposição de trinta segundos sem pré-arco. Mantiveram-se fixas as outras condições experimentais descritas no ítem correspondente deste trabalho. Os resultados, relacionados na Tabela I, foram interpretados por meio das medidas da relação linha/fundo referentes à raia do nióbio em 316,34 nm.

Todas as queimas realizadas a 25A apresentaram um fundo espectral muito intenso e, por esse motivo, excluíram-se tais resultados.

Tabela I

Medidas da Relação Linha/Fundo (I_L / I_F) da Raia Nb 316,34 nm. Variáveis Estudadas: Massa da Mistura Introduzida no Eletrodo, Corrente Elétrica e Proporção de Grafita

CORRENTE (A)	MASSA (mg)	PROPORÇÃO DE GRAFITA (MASSA DA AMOSTRA/MASSA DE GRAFITA)	I_L / I_F
18	15	1:9	18,0
18	8	1:9	3,6
18	15	1:19	12,4
18	8	1:19	6,0
10	15	1:9	9,8
10	8	1:9	4,3
10	15	1:19	8,9
10	8	1:19	5,8

Pela Tabela I, observa-se que as maiores relações linha/fundo são obtidas com a massa de 15 mg, sendo que a 18A as relações maiores que a 10A. Para a mesma massa de 15 mg e a mesma corrente (18 ou 10A), obtêm-se a maior relação com um fator de diluição menor (1:9). Já, para a massa de 8 mg e uma mesma corrente (18 ou 10A), obtêm-se a maior relação com um fator de diluição maior (1:19). Genericamente, para a mesma intensidade de corrente e as mesmas condições de diluição com grafita, a duplicação aproximada da carga no eletrodo resulta em um aumento da relação linha/fundo por um fator aproximadamente igual a dois ou, mesmo, maior.

Comparando-se as relações linha/fundo (mesma massa e diluição com grafita) entre 18 e 10A, constata-se que não existem diferenças significativas, excetuando-se a massa de 15 mg com diluição 1:9. Esses resultados comprovam a notável ação da grafita como tampão espectrográfico, favorecendo a volatilização e excitação do nióbio (elemento refratário) mesmo em condições menos energéticas (10A). Por outro lado, a precisão dos resultados é melhor quando da aplicação de uma corrente de 18A. Isso foi verificado pelo cálculo do desvio padrão relativo para três grupos de variáveis: 18A, 8 mg e diluição 1:9, 18A, 8 mg, e diluição 1:19, 10A, 8 mg e diluição 1:19. Os desvios padrão relativos foram 6,6%, 11,9% e 27,3%, respectivamente. Esses resultados decorreram da excitação de dez eletrodos preparados a partir do padrão 10% Nb/U–Nb e sem emprego do padrão interno.

No presente trabalho optou-se por uma massa de 8 mg, diluição 1:19 e arco de 18A.

Padrão Interno

Observa-se pela Figura 1, que o cobalto inicia sua volatilização nos primeiros segundos e termina logo depois que o nióbio começa a entrar na zona de descarga. Situação mais ou menos semelhante a essa é observada quando se compara a volatilização dos elementos lantânio e nióbio (Figura 2). Pela Figura 3 observa-se, porém, que o elemento háfnio volatiliza-se de maneira muito semelhante ao nióbio a partir de vinte e cinco segundos de queima. Dos três elementos ensaiados o háfnio é o que apresenta as melhores características para ser utilizado como padrão interno.

Curva Analítica

Embora os padrões tenham sido preparados pela mistura e homogeneização dos compostos Nb_2O_5 e U_3O_8 , as concentrações, tanto nos padrões como na curva analítica, são expressas em porcentagem do elemento nióbio na liga urânio-nióbio. A faixa útil de determinação é de 1 a 10%. A curva analítica correspondente encontra-se representada na Figura 4.

Precisão do Método

A precisão do método espectrográfico foi avaliada pelo desvio padrão relativo calculado a partir de vinte determinações de um mesmo padrão (2% Nb/U–Nb).

O desvio padrão relativo obtido foi de $\pm 4,8\%$, considerado um resultado muito bom, uma vez que se usa o arco de corrente contínua como fonte de excitação. Esse resultado satisfatório deve-se, principalmente, à escolha criteriosa do padrão interno.

Exatidão do Método

Avaliou-se a exatidão do método pelos resultados da análise de duas ligas urânio-nióbio, obtidos por meio das seguintes técnicas: fluorescência de raios-X, espectrografia de emissão e gravimetria. Os valores encontram-se na Tabela II.

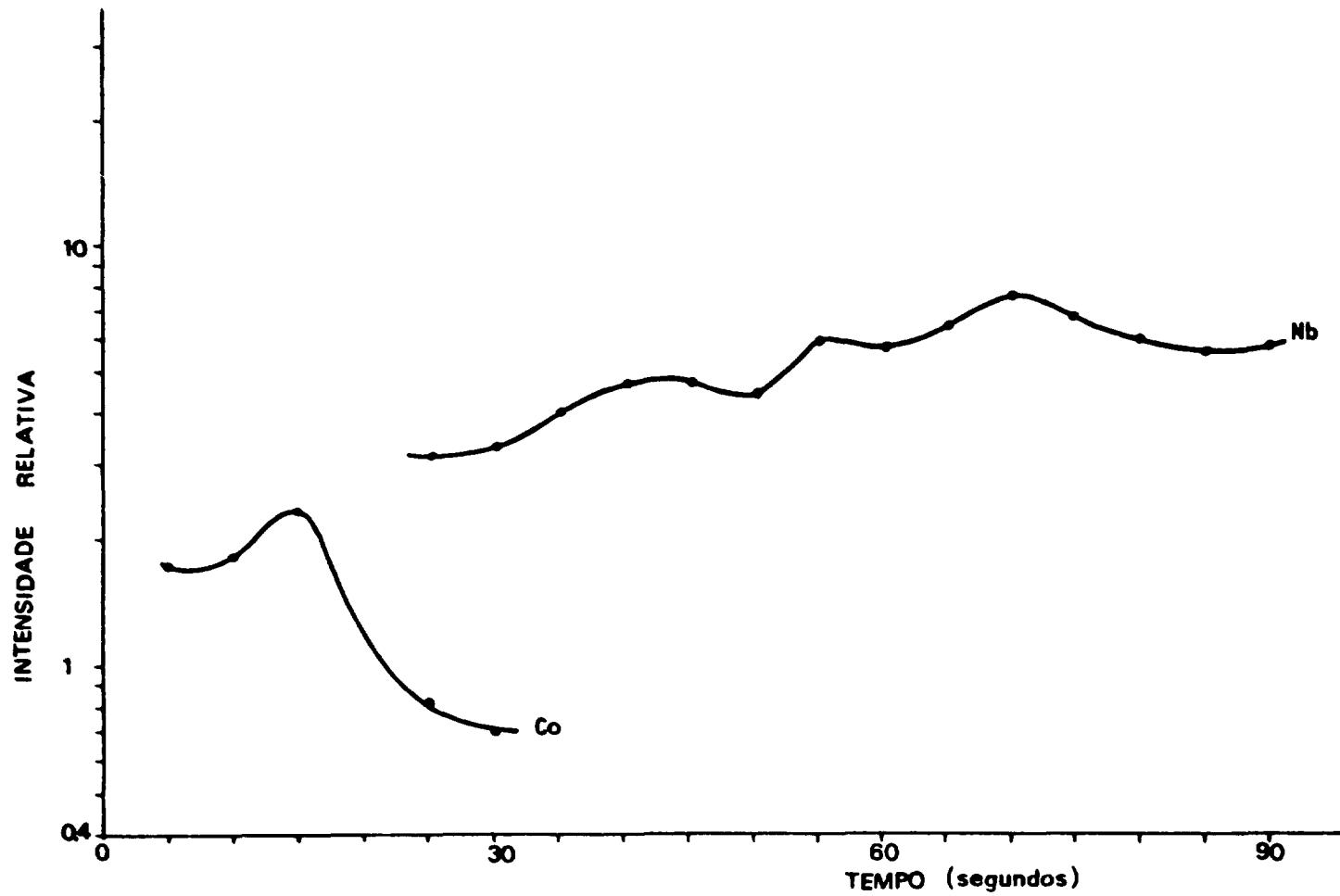


Figura 1 - Curvas de Volatilização para os Elementos Nb (316,34 nm) e Co(266,35 nm)

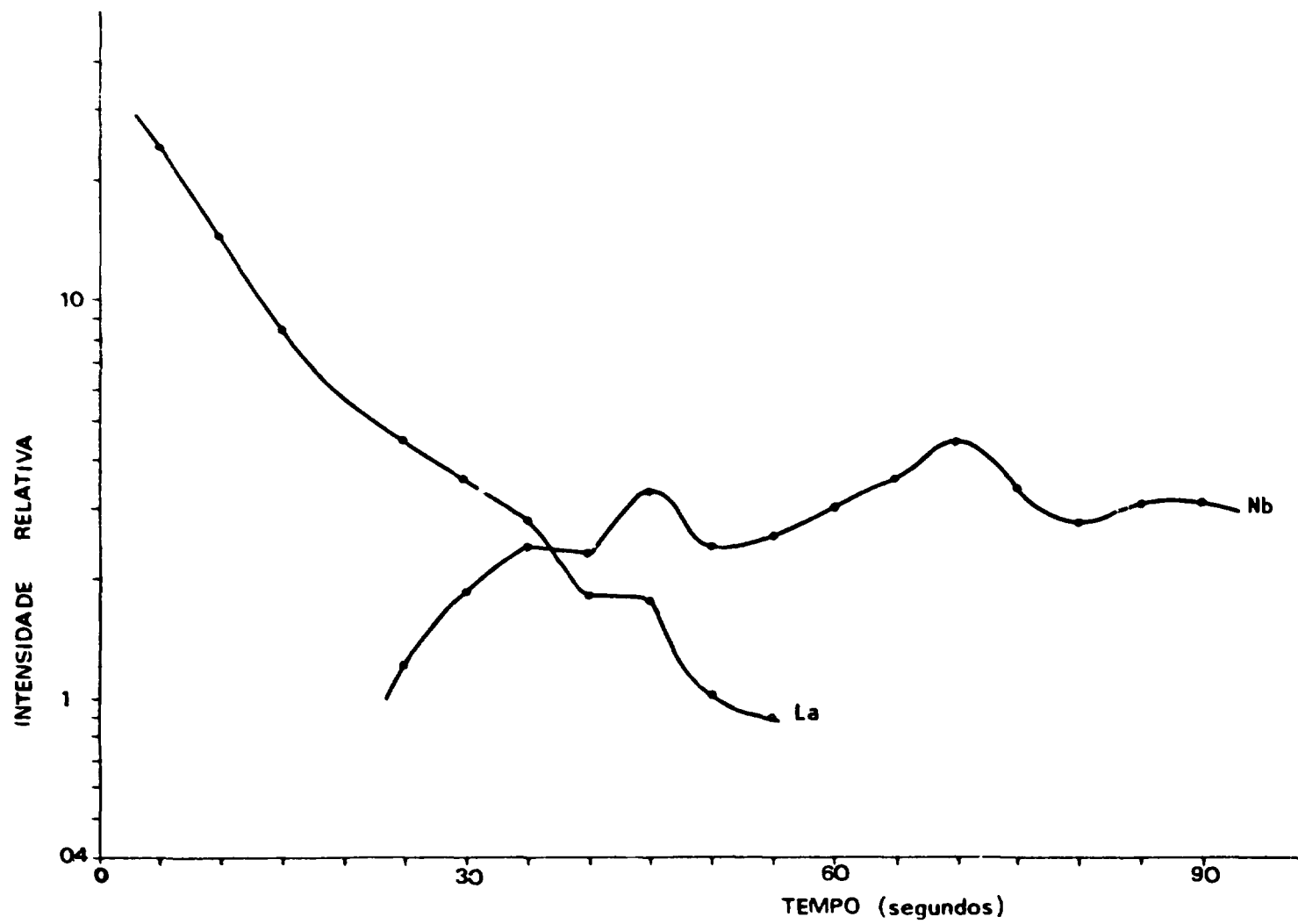


Figura 2 - Curvas de Volatilização para os Elementos Nb (316,34 nm) e La (330,31 nm)

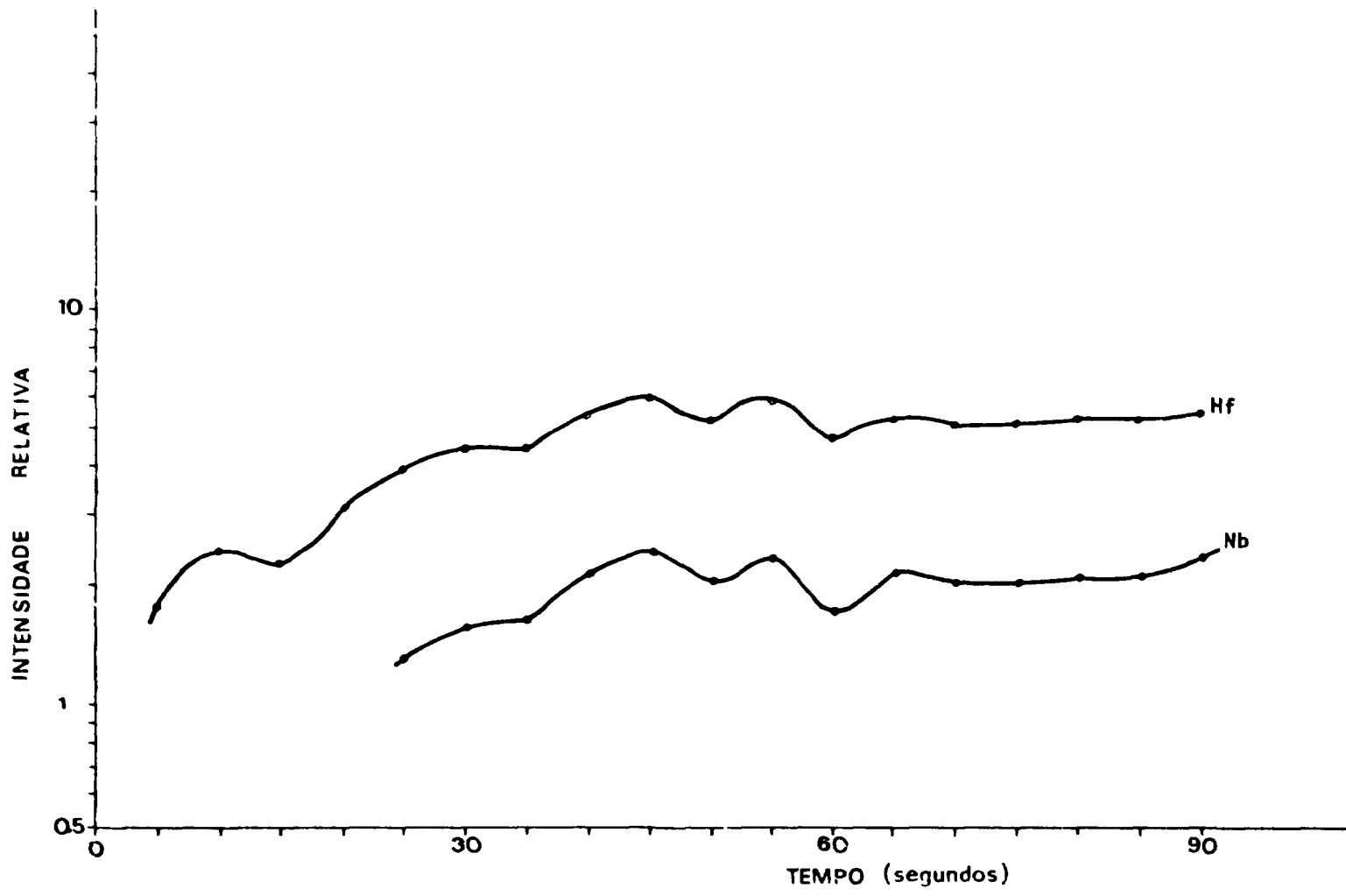


Figura 3 - Curvas de Volatilização para os Elementos Nb (316,34 nm) e Hf (319,42 nm)

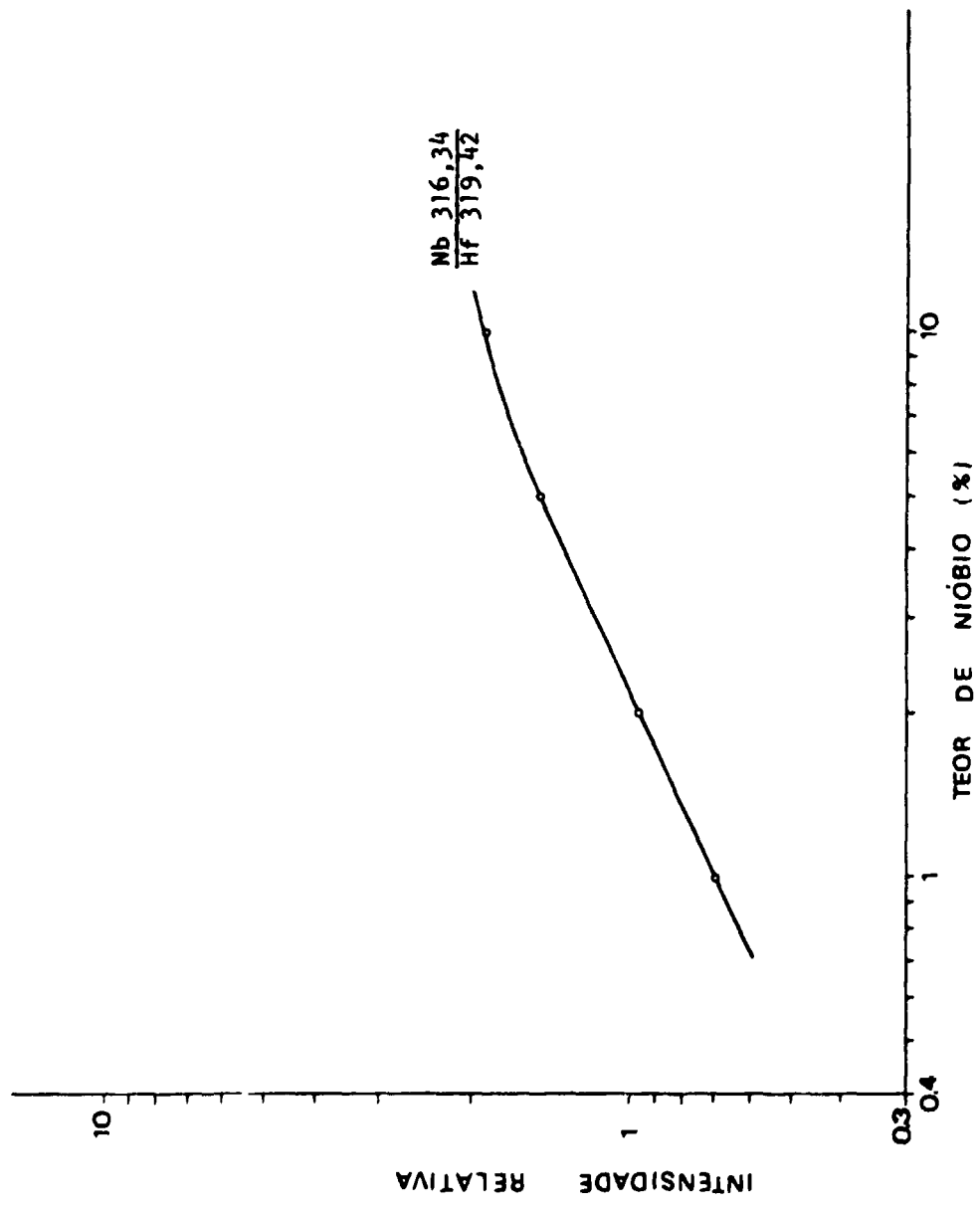


Figura 4 -- Curva Analítica para o Elemento Nióbio

Excluiu-se o cálculo do erro relativo pois as amostras analisadas não são padrões primários. O valor nominal, mencionado na Tabela II, se refere à proporção nióbio/urânio utilizada na fusão desses metais para a preparação da liga, independentemente da homogeneidade do lingote obtido. Esse valor nominal, todavia, foi mencionado como ponto de referência para a comparação dos dados analíticos.

Pela Tabela II observa-se que os resultados da determinação gravimétrica são os que mais se aproximam do valor nominal. Os valores obtidos por intermédio da espectrografia de emissão são coerentes com a ordem de grandeza de erros que ocorrem, normalmente, em uma análise espectrográfica. Ainda, pela Tabela I, constata-se que todos os resultados analíticos, para a amostra 2, são inferiores a 3% (valor nominal); esse fato sugere a possibilidade de que o teor real de nióbio nessa amostra seja inferior a 3%.

Tabela II
Análise de Duas Ligas Urânio-Nióbio por Fluorescência de Raios-X
Espectrografia de Emissão e Gravimetria

TEOR DE NIÓBIO (%)				
	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X ^(*)	ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO	GRAVIMETRIA ^(**)	VALOR NOMINAL
Amostra 1	2,28	2,8	3,11	3,0
Amostra 2	2,19	2,4	2,89	3,0

(*) Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Processos Especiais (ME-IPEN).

(**) Laboratório Analítico do Departamento de Engenharia Química (MQ-IPEN).

Análise de Ligas Urânio-Nióbio

Analisaram-se doze amostras da liga urânio-nióbio de valor nominal discriminado, preparadas no Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN/CNEN/SP. O nióbio foi adicionado ao urânio em um teor conhecido. Uma vez obtida a liga final, recolheram-se amostras de regiões diferentes do lingote.

A Tabela III, indica o valor nominal de cada lingote e os valores determinados pelo método espectrográfico proposto.

Pela Tabela III, observa-se que os valores encontrados são próximos aos valores nominais.

Tabela III
Análise Espectrográfica de Doze Amostras, Segundo o Método Proposto. O Valor Encontrado se Refere a Média Aritmética de Três Determinações

AMOSTRAS	TEOR DE NIÓBIO (%)	
	VALOR NOMINAL	VALOR ENCONTRADO
IM - 1	2,5	2,5
IL - 1	2,5	2,7
NL - 1	2,5	3,1
MM - 1	2,5	3,1
NS - 1	2,5	3,3
SL - 1	2,5	3,4
IM - 2	5,0	5,5
IL - 2	5,0	5,5
MM - 2	5,0	5,3
ML - 2	5,0	5,6
SL - 2	5,0	5,8
NS - 2	5,0	6,4

CONCLUSÃO

O método estudado atingiu ao objetivo proposto, permitindo analisar as amostras com facilidade, rapidez e boa precisão.

No presente trabalho estabeleceu-se o emprego de uma massa de 8 mg (carga no eletrodo), diluição da amostra com grafita na proporção 1:19 e excitação em arco de corrente contínua de 18A, permitindo cobrir, adequadamente, a faixa de concentrações considerada. No caso de determinações de nióbio em concentrações inferiores a 1%, sugere-se aumentar a relação linha/fundo por meio de uma massa de 15 mg de carga no eletrodo, mantendo-se fixas as outras condições experimentais.

A técnica da diluição da amostra com grafita permitiu contornar o problema da interferência espectral produzida pelo urânio. O uso de um filtro óptico com apenas 18,1% de transmitância também auxiliou na diminuição do fundo espectral. Essa técnica exclui, ainda, a necessidade de se empregar um conjunto de padrões metálicos⁽²⁾ de composição definida e nem sempre disponível. Por outro lado, o procedimento usado é muito versátil e pode ser adaptado facilmente à análise de outros tipos de ligas de urânio⁽³⁾. O Laboratório de Espectrografia de Emissão do ME-IPEN tem utilizado o mesmo procedimento descrito neste trabalho, para a determinação de zircônio em ligas urânio-zircônio, obtendo-se excelentes resultados.

ABSTRACT

A method for the spectrographic determination of niobium in uranium-niobium alloys in the concentration range 1 - 10% has been developed. The metallic sample is converted to oxide by calcination in a muffle furnace at 800°C for two hours. The standards are prepared synthetically by dry-mixing. One part of sample or standard is added to nineteen parts of graphite powder and the mixture is excited in a DC arc. Hafnium has been used as internal standard. The precision of the method is $\pm 4.8\%$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Cláudio Rodrigues, diretor de Materiais Nucleares e ao Dr. Spero Penha Morato, Chefe do Departamento de Processos Especiais, pelo apoio permanente às atividades do Laboratório de Espectrografia de Emissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. BANE, R. W. Analysis of reactor alloys. In: USAEC. *Analytical chemistry in nuclear reactor technology, 2nd conference on , held in Gatlinburg, Tenn., 29 September-1 October 1958, pt. 1: specific applications of diverse methods of chemical analysis.* Oak Ridge, Tenn., 1958. p. 3-8 (TID-7568).
2. GOLEB, J. A. The quantitative spectrographic determination of zirconium and niobium in uranium metal. In: USAEC. *Reactor fuel measurements techniques, symposium on , held in East Lansing, Mich., 18-20 June, 1958.* p. 157-63. (TID-7560).
3. JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR - Division de Química Analítica, Sección de Espectroscopia. *Manual de Laboratorio.* Madrid, s. d. (ES-0204/1-3; publicação interna).
4. LONG, S. L. Direct determination of niobium in uranium-niobium alloys. *Adv. X-Ray Anal.*, 23:177-83, 1980.
5. WEST, L. A. Relative sputtering yields and quantitative surface analysis by Auger spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, 13:198-203, 1976 apud ERDA, 1:14817, 1976.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN - CNEN/SP foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 · IPEN · BR