

Silicium

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGAS METÁLICAS DE U_3Si_2 POR WD-XRF UTILIZANDO-SE A TÉCNICA DE PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Vera Lucia R. Salvador^{*}, Ivone Mulako Sato^{**}, Wilson Santo Scapin Jr., Marcos Antonio Scapin and Kengo Imakuma^{***}

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049

05422-970, São Paulo, Brasil

*e-mail: vsalvado@net.ipen.br

**e-mail: imsato@net.ipen.br

***e-mail: kengo@sup.ipen.br

RESUMO

Usualmente as técnicas instrumentais necessitam de padrões para a determinação dos elementos presentes nas amostras, uma vez que necessitam de uma curva de calibração para cada elemento determinado. A metodologia proposta não necessita de padrões específicos para a determinação dos componentes da liga, uma vez que podemos utilizar o Método de Parâmetros Fundamentais (FP), que nos permite calcular as intensidades fluorescentes teórica a partir das intensidades medidas dos elementos presentes na amostra, utilizando-se apenas a sensibilidade instrumental do espectrômetro de fluorescência de raios X. A sensibilidade instrumental é basicamente um fator entre a intensidade medida e a teórica e é uma função do sistema óptico do sistema do equipamento como eficiência de reflexão do cristal analisador, eficiência nas contagens do detetor e colimadores. No método proposto podem ser determinados os componentes da liga U e Si e todos os contaminantes (ordem de $\mu\text{g/g}$) presentes na faixa de comprimento de onda entre Na e U num espaço de tempo menor que 20 minutos. As amostras podem ser analisadas na própria superfície do lingote, necessitando-se de uma fatia do mesmo, com superfície lisa e plana ou na forma pulverizada (partículas menores que 200 mesh), onde a amostra é prensada com o auxílio de um aglutinante. No presente trabalho são discutidos a precisão e exatidão do método e a determinação dos principais contaminantes presentes nas ligas, como Al, Fe, Mg, Cr, Ni, Mn e outros.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de U_3Si_2 são utilizadas na tecnologia de fabricação do elemento de combustível nuclear tipo MTR por apresentar alta densidade de urânio, sendo este enriquecido a 20% em ^{235}U .

Estas ligas são fundidas na forma de lingotes e apresentam gradiente de concentração, tanto radial como longitudinal.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRFS) mostra-se eficiente para poder ser utilizada na

caracterização química das ligas U_3Si_2 , pois além de ser rápida e precisa, não necessita de processos químicos para a preparação das amostras. Apresenta ainda a vantagem de poder informar o teor dos elementos químicos que compõem a liga em toda a extensão do lingote, necessitando apenas analisar as fatias do mesmo.

O método utilizado foi o de Parâmetro Fundamentais - FP e a curva de sensibilidade do equipamento (1). Este método mostrou-se adequado, pois possibilita não só a determinação dos teores dos componentes das ligas (U e Si), mas também a determinação dos teores das impurezas presentes nas

mesmas, que podem ser provenientes das etapas de sua fabricação. Neste método não é necessário especificar as impurezas (elementos químicos) previamente, pois faz parte do método identificá-las e quantificá-las no momento da análise, uma vez que se parte inicialmente de uma determinação qualitativa.

Este método consiste em calcular a intensidade teórica para os elementos químicos que compõem uma amostra de composição conhecida (podendo ser próxima da amostra, não necessitando ser uma matriz exatamente igual à da amostra a ser analisada), submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos (excitação do tubo de raios X e geometria óptica).

Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade para o equipamento e assim determinar a composição das ligas e as impurezas, utilizando-se o método FP, sem a necessidade de padrões.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Cálculo da Intensidade Fluorescente de Raios X Teórica. O método de Parâmetros Fundamentais foi apresentado em 1955, por Sherman (2) passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino (3), onde foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária. Isto devido ao advento dos modernos computadores, que possibilitaram os cálculos mais refinados. Em 1968, Criss and Birks (4) conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e parâmetros instrumentais, que são as bases para as correções do efeito matriz. As maiores dificuldades que encontraram foram as expressões envolvidas, que constavam de integrais múltiplas, difíceis de serem resolvidas na prática e também a dificuldade de obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente para qualquer tipo de amostra.

O cálculo da intensidade fluorescente de raios X teórica baseia-se nos seguintes critérios (5):

- todos elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra;
- a intensidade é geralmente proporcional à concentração, podendo ser afetada por efeitos de intensificação ou absorção da matriz;
- o efeito matriz pode ser calculado usando-se o coeficiente de absorção de massa;
- a intensidade fluorescente de raios X provenientes da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições de medida;

A intensidade fluorescente teórica é calculada por meio de relações matemáticas que levam em conta o coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência, coeficiente de absorção fotoelétrica, barreira

de absorção, tensão aplicada ao tubo de raios X e a eficiência do equipamento.

Sensibilidade do Equipamento. A sensibilidade é uma função do sistema óptico do equipamento, da eficiência de reflexão do cristal analisador, da eficiência das contagens do detector. Varia com cada elemento químico. Pode-se montar uma curva de sensibilidade do equipamento utilizando-se a relação entre a intensidade fluorescente medida e a teórica em função de cada elemento químico. Para isto é necessário amostras puras ou com composição química bem conhecida.

Na Figura 1. é mostrada a curva de sensibilidade obtida experimentalmente para o espectrometro de fluorescência de raios X da Rigaku, modelo RIX 3000. Para esta curva foi utilizado tubo de raios X com ânodo de Rh, submetido a uma corrente de 50 mA e uma tensão de 50 kV, e colimador grosso.

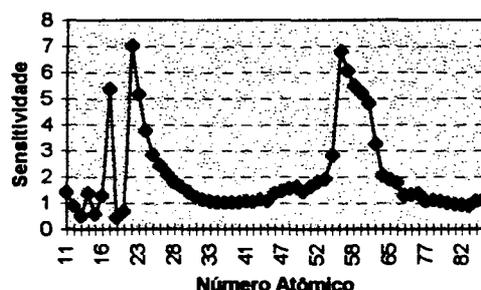


Figura 1. Curva de Sensibilidade

Preparação das Amostras. As amostras foram preparadas na forma de pastilha prensada de dupla camada, utilizando-se 10% de cera Wax como aglutinante.

Para verificar a exatidão do método, foram preparadas duas pastilhas com uma quantidade conhecida de U_3O_8 e SiO_2 .

III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Foram adicionadas quantidades de óxido de silício em duas amostra de óxido de urânio. Na TABELA 1 encontram-se os teores de silício adicionados e os determinados nestas duas amostras. A amostra codificada como U_3O_8 , é um óxido de urânio espectroquimicamente puro da Johnson Matthey. A amostra codificada como 95-1 é um padrão de óxido de urânio da United States Atomic Energy Commission - New Brunswick Laboratory, contendo impurezas a nível de traços.

Pode-se verificar na TABELA 1, que a incerteza do método para a determinação do teor de SiO₂ foi de 1,6 % para a amostra de U₃O₈ e de 3,2 % para o padrão 95-1. Apresentando respectivamente precisão de 3,2 % e 4,7 %.

TABELA 1. Teores de Silício Adicionados e Determinados nas Amostras de Óxido de Urânio

Amostra	SiO ₂ adicionado (%)	SiO ₂ determinado (%)
U ₃ O ₈	6,2	6,3 ± 0,2
95-1	6,2	6,4 ± 0,3

TABELA 2. Teores das Impurezas, Nominais e Obtidos Experimentalmente, para a Amostra Padrão 95-1 e o Respetivo Valor Percentual da Incerteza do Método

Elemento	Teor Nominal (µg/g)	Teor determinado (µg/g)	Incerteza do Método (%)
Na	400	340	15,0
Mg	100	82	18,0
Al	500	473	5,4
P	500	423	15,4
Cr	95	106	11,6
Mn	54	61	13,0
Fe	520	487	6,3
Ni	110	131	19,1
Cu	51	61	19,6
Zn	500	558	11,6

Na TABELA 2, encontram-se os teores nominais e os obtidos experimentalmente para as impurezas presentes na amostra padrão 95-1, e os respectivos valores percentuais da incerteza do método.

Pode-se observar na TABELA 2, que os valores percentuais para a incerteza do método são inferiores a 20%, o que é aceitável para essa faixa de concentração.

O limite mínimo de determinação para as impurezas é de 20 µg/g.

Foram realizadas também análise em duas amostras de ligas de U₃Si₂. Os valores dos teores determinados de Si e das impurezas presentes nas mesmas, encontram-se na TABELA 3.

Com os valores obtidos para a incerteza e precisão do método, pode-se dizer que a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X também pode ser utilizada para a caracterização química das ligas de U₃Si₂, com a vantagem ainda de ser muito rápida e não precisar de métodos complexos para a preparação das amostras.

TABELA 3. Teores Determinados dos Componentes e das Impurezas Presentes nas Ligas de U₃Si₂

Elemento	Amostra -1 (%)	Amostra-2 (%)
U	92,8	92,9
Si	6,62	6,81
	(µg/g)	(µg/g)
Al	4030	2548
Fe	838	798
Zn	< 20	89
Ni	360	267
Mg	< 20	< 20
Mn	273	260
Cu	152	118
Cr	< 20	91

REFERÊNCIAS

- [1] Kataoka, Y., Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry-Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library, The Rigaku Journal, vol.6, 33-39, 1989.
- [2] Sherman, J., The Theoretical Derivation of fluorescent X-Ray Intensities from Mixtures. Spectrochim. Acta, vol. 7, 283-306, 1955.
- [3] Shiraiwa, T. and Fujino, N., Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis, Jpn. J. Appl. Phys, vol. 5, 886-899, 1966.

[4] Criss, J. W. and Birks, L.S., **Calculation Methods for Fluorescent X-Ray spectrometry**, Anal. Chem., vol.40, 1080-1086, 1968.

[5] Lachance, G.R., **Defining and Deriving Theoretical Influence Coefficient Algorithm**, Adv. X-Ray Anal., vol. 31, 471-478, 1988.

ABSTRACT

Usually the instrumental techniques need standard samples for the determination of elements present in them, using the calibration curves for each determination. In this methodology specific standards are not necessary because the Fundamental Parameters Method allows to calculate the theoretical fluorescent intensities from measured intensities of the elements present in sample, using only the instrumental sensitivity of x-ray fluorescence spectrometer. The instrumental sensitivity is basically a factor between theoretical and measured intensities, which is a function of the spectrometer optical system such as efficiency of crystal analyzer, detector and collimators. The proposed method allows the determination of U_3Si_2 alloy composition as well as the determination of impurities on a $\mu g/g$ level. The elements from Na to U can be analyzed in about 20 minutes. Those samples can be analyzed on the ingot form, requiring only a flat and plane surface or they can be analyzed if reduced to powder (less than 200 mesh), where the sample is pressed with a binding material. In the present work the precision and accuracy for U and Si determinations and the sensibility of the method for the main important impurities such as Al, Fe, Mg, Cr, Ni, Mn and others are discussed