

# ESTUDO DE MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE FASES NO INTERMETÁLICO $UAl_x$

Conturbia, G. (1), Garcia, R. H. L. (1), J. A. B. de Souza (1), Urano de Carvalho E. F. (1,3), Riella, H. G. (2,3), Durazzo, M. (1,3).

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

(2) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa. Catarina. Florianópolis, Brasil.

(3) Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Reatores Inovadores, Brasil.

*O  $UAl_x$  é um composto intermetálico usado na fabricação de alvos de irradiação para produção de molibdênio-99. O urânio fissionável urânio-235 está presente na forma de pó do intermetálico  $UAl_x$ , o qual é disperso em uma matriz de alumínio. O índice  $x$  identifica a composição de fases do composto, usualmente uma mistura de  $UAl_2$ ,  $UAl_3$  e  $UAl_4$ . A composição de fases foi quantificada por meio de análise de imagem e por meio de difração de raios-X, aplicando-se método de Rietveld. Ambos os métodos possibilitaram a identificação das fases  $UAl_2$  e  $UAl_3$ , além de uma terceira fase rica em urânio que foi identificada como sendo  $UO$ . Ficou demonstrada a ausência de  $UAl_4$ . Os resultados de quantificação provenientes dos dois métodos divergiram entre si no que se refere à concentração das fases. Possíveis fontes de erro são discutidas.*

Palavras-chave: urânio-alumínio, alvos de irradiação, molibdênio-99, Dispersão

## INTRODUÇÃO

Anualmente o mundo demanda mais de 30 milhões de procedimentos médicos de imagens que usam o radioisótopo tecnécio-99m ( $Tc^{99m}$ ). Isso corresponde a aproximadamente 80% de todos os diagnósticos feitos na medicina nuclear.<sup>(1)</sup> Esse radiofármaco é o produto do decaimento radioativo do molibdênio-99 ( $Mo^{99}$ ), o qual é comercialmente produzido em reatores de pesquisa por meio de irradiação de alvos contendo urânio-235. Todavia, o fornecimento seguro de  $Mo^{99}$  tem decrescido ao longo da última década, devido principalmente aos desligamentos que têm ocorrido nos principais

reatores produtores de radioisótopos.<sup>(2)</sup> Para lidar com esse cenário o Brasil decidiu pela construção de um reator multipropósito que entre outras funções irá irradiar alvos de urânio para produzir Mo-99 para atender a demanda interna.

Existem atualmente duas tecnologias disponíveis para produzir alvos de urânio. Uma delas é baseada em folhas finas de urânio metálico<sup>(3)</sup> e a outra é baseada em uma liga de urânio-alumínio dispersa em uma matriz de alumínio<sup>(4)</sup>.

O urânio e o alumínio formam um sistema binário cujo diagrama de fases mostra a existência de compostos intermetálicos que consistem em três fases, denominadas de  $UAl_2$ ,  $UAl_3$  e  $UAl_4$ . A mistura dessas fases é conhecida na literatura por  $UAl_x$ <sup>(5)</sup>. Devido à experiência adquirida no decorrer dos anos pelo IPEN na tecnologia de fabricação de combustíveis a base de dispersão de compostos físséis de urânio em alumínio, foi decidido adotar a tecnologia de alvos de dispersão  $UAl_x-Al$  para a futura produção de  $Mo^{99}$  no Brasil.

Caracterizar a composição de fases no pó de  $UAl_x$  usado como material de partida para a fabricação desses alvos é importante pois a quantidade máxima de urânio que pode ser colocada no alvo depende da composição de fases presentes no pó. Além disso, é importante mencionar que o  $UAl_3$  e o  $UAl_4$  dissolvem-se mais facilmente em meio alcalino do que o  $UAl_2$ , o que define, em última instância, o rendimento do processamento radioquímico posterior a irradiação<sup>(6)</sup>.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a preparação do intermetálico, uma mistura de urânio metálico e alumínio metálico na proporção estequiométrica para obtenção do  $UAl_2$  (81,5% p/p em U), foi carregada em um cadinho de zircônia e fundida utilizando um forno de indução da marca ELATEC de potência 15 kW. Antes da fusão foram feitas três purgas de argônio na câmara, atingindo uma pressão de  $2,6 \times 10^{-3}$  mbar. Durante a fusão foi mantida a uma pressão de argônio de 200 mbar. O lingote de  $UAl_x$  obtido foi moído em almofariz sob atmosfera de argônio.

Uma mistura de pós de  $UAl_x$  e alumínio, correspondendo a 45 e 50 % em volume, foi compactada para a formação do núcleo do alvo, denominado briquete, o qual contém partículas de  $UAl_x$  dispersas numa matriz de alumínio.

A distribuição granulométrica do pó de  $UAl_x$  no briquete foi de 80% em peso de partículas na faixa de 44-150  $\mu\text{m}$  e 20% em peso de partículas menores do que 44  $\mu\text{m}$ .

Numa amostra polida do briquete, foram coletados dados de difração de raios-X por um difratômetro Rigaku Multiflex, operando com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  a 40 kV e 20 mA, com varredura de  $0,02^\circ$  por 8 s. As informações de referência foram obtidas dos arquivos ICDD 58195, 58196 e 24233. As fases cristalinas foram quantificadas utilizando o método de Rietveld, com CGAS como método de refinamento de dados.

A microestrutura do briquete e a composição de fases foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (imagem de elétrons retroespalhados) e espectroscopia de energia dispersiva, utilizando um microscópio da marca Philips modelo XL30.

A análise de imagem foi realizada utilizando-se o software Omnimet Enterprise, licenciado da Buehler.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta uma micrografia eletrônica obtida da secção transversal do briquete onde as partículas de  $UAl_x$  encontram-se homogeneamente dispersas na matriz de alumínio. Devido ao contraste de composição (número atômico) é possível observar nas partículas a existência de três tons de cinza.

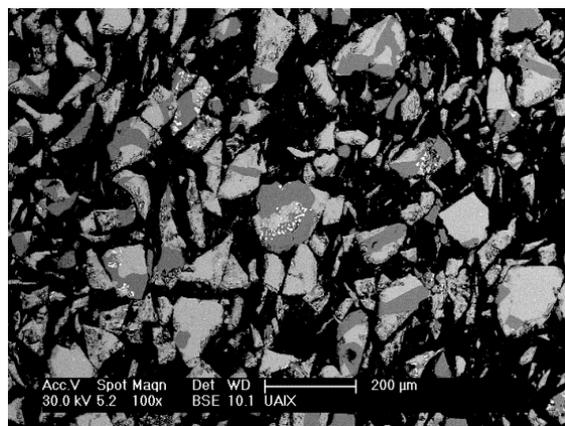


Figura 1: Micrografia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) de corte transversal do briquete ilustrando a dispersão de  $UAl_x$  na matriz de alumínio e as fases presentes.

Análises de EDS (Fig. 2) foram usadas para quantificar os teores de urânio e alumínio nessas fases. A região 1 (tom de cinza mais claro) apresentou uma composição de 98,97 % p/p de U e 1,03 % p/p de Al. Como será discutido posteriormente, essa fase foi identificada por difração de raios-X como sendo UO.

O tom de cinza assinalado pela região 2 apresentou teores de 82,49% p/p de urânio e 17,51% p/p de Al, enquanto que o tom de cinza mais escuro referente à região 3 apresentou uma composição de 76,62 p/p de U e 23,38% p/p de Al. Com base na composição estequiométrica, as composições determinadas caracterizam as fases das regiões 2 e 3 como sendo  $UAl_2$  e  $UAl_3$ , respectivamente.

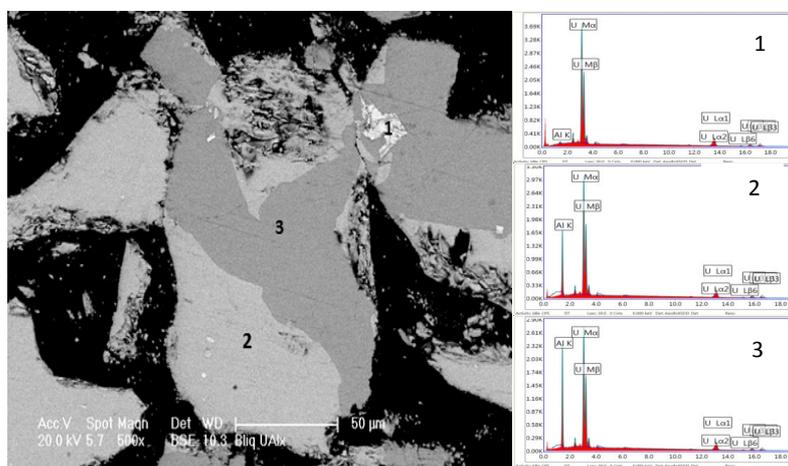


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) e análise de EDS das regiões designadas por 1, 2 e 3. As composições das regiões 2 e 3 indicam a presença de  $UAl_2$  e  $UAl_3$ , respectivamente.

Por meio de análise de imagem, foram determinadas as frações volumétricas das três fases presentes, num total de 8 imagens. A Fig. 3 apresenta uma imagem típica de microscopia eletrônica analisada. A cor azul clara foi usada para identificar a fase de  $UAl_2$ , a amarela para identificar a fase  $UAl_3$ , o azul escuro para a fase mais densa (UO) e a cor vermelha para identificar a matriz de alumínio.

A quantificação por análise de imagem forneceu as composições (% em peso) de 42,6% de  $UAl_2$ , 56,26% de  $UAl_3$  e 1,2% de UO. Dispondo desses percentuais foi possível estimar a fórmula empírica sendo essa  $UAl_{2,6}$ .

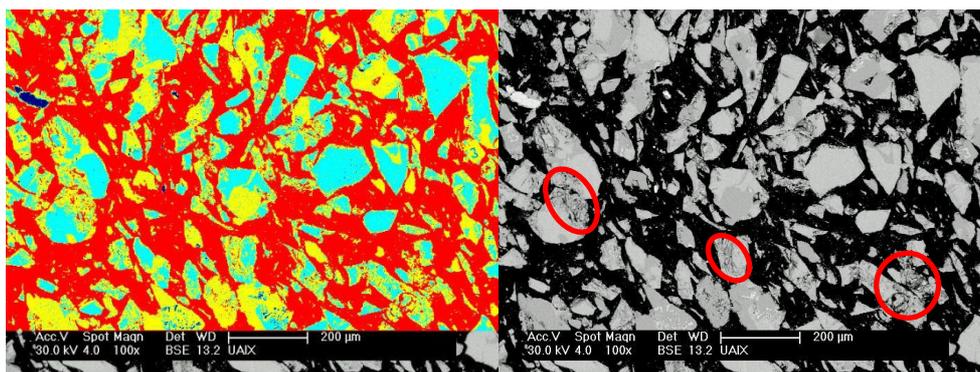


Figura 3: À esquerda, imagem processada pelo analisador de imagens, onde o vermelho representa a matriz de alumínio, o azul claro a fase  $UAl_2$ , o amarelo a fase  $UAl_3$  e o azul escuro a fase  $UO$ . À direita, imagem não processada. Os círculos vermelhos ilustram regiões de fragmentação das partículas de  $UAl_2$  sendo processadas como sendo  $UAl_3$ .

A análise química determinou o teor de urânio na liga em 80,05% p/p, destacando uma perda de 1,45 % em relação ao teor de urânio nominal da carga de fusão (81,50% p/p). Essa perda pode ser atribuída à oxidação de urânio durante a fusão da liga.

Com base no diagrama de equilíbrio U-Al<sup>(Erro! Indicador não definido.)</sup>, considerando-se o teor de urânio determinado quimicamente e desprezando a presença da fase oxidada remanescente na amostra, a composição de fases esperada é de aproximadamente 80% em peso de  $UAl_2$  e 20 % em peso de  $UAl_3$ . O resultado obtido por meio de análise de imagem mostra valores subestimados para a concentração de  $UAl_2$ . O desvio observado pode ser explicado pela fragmentação das partículas frágeis de  $UAl_2$ . Ocorre que durante a compactação há fragmentação das partículas frágeis de  $UAl_2$ , ocasionando diferenças de alturas nas regiões da fragmentação que resultam numa quantidade menor de elétrons retroespalhados que chegam ao detector, diminuindo o brilho nessas regiões, resultando num tom de cinza mais escuro nas bordas das partículas de  $UAl_2$  e nos seus fragmentos. Esse tom de cinza mais escuro na imagem obtida por microscopia eletrônica é confundido pelo analisador de imagens como sendo  $UAl_3$ , como ilustram as regiões assinaladas por círculos vermelhos na Fig. 3. Desse modo, quando a imagem é processada pelo analisador este distingue as bordas das partículas de  $UAl_2$  como sendo

UAl<sub>3</sub>, o que leva à uma concentração subestimada da fração de UAl<sub>2</sub> e superestimada da fração de UAl<sub>3</sub>. Isso não ocorre com as partículas de UAl<sub>3</sub>, devido à sua maior utilidade<sup>(7)</sup>.

O resultado obtido por difratometria está apresentado na Fig. 4, que mostra o difratograma experimental e o calculado pelo método de Rietveld. O valor de  $\chi^2$  resultante da simulação foi 66, mostrando uma concordância razoável entre os valores teóricos e experimentais.

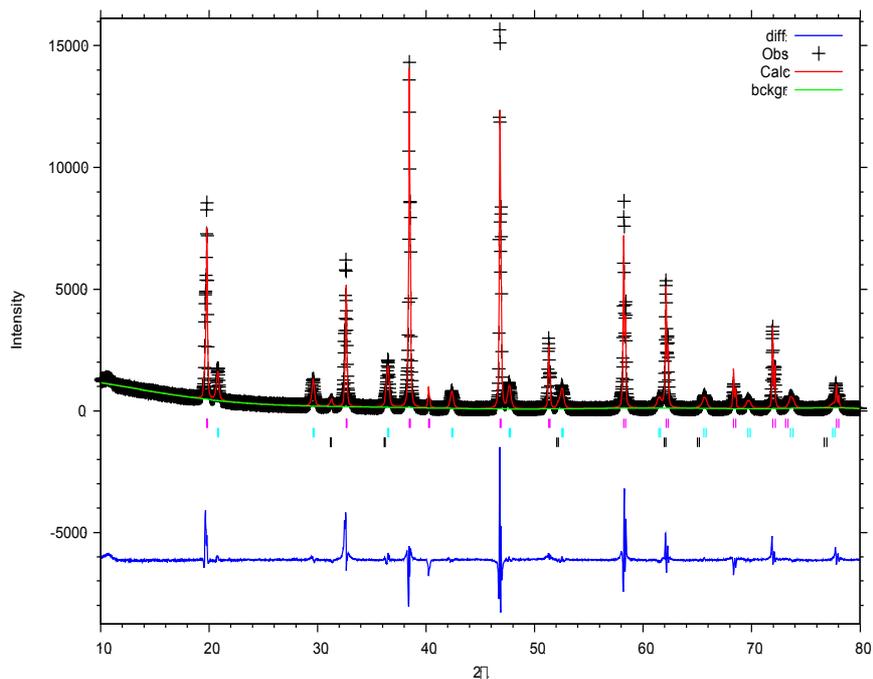


Figura 4: Difratograma experimental e calculado para o pó de UAl<sub>x</sub>. Os picos assinalados com barras lilás são provenientes do UAl<sub>2</sub>, barras ciano do UAl<sub>3</sub> e barras pretas do UO.

Os resultados dos cálculos de quantificação de fases pelo método de Rietveld revelaram teores (% em peso) de 69,9% para UAl<sub>2</sub>, 26,2% para UAl<sub>3</sub> e 3,9% para UO. Através dos valores desses cálculos foi possível estimar a fórmula empírica do UAl<sub>x</sub> como sendo UAl<sub>2,2</sub>.

A análise composicional das fases obtida por MEV-EDS apontou para a existência de UAl<sub>2</sub> e UAl<sub>3</sub> e uma terceira fase rica em urânio e pobre em alumínio. Esses resultados são confirmados pela difração de raios-X, que demonstram que a fase rica em urânio é UO. Entretanto, esses resultados diferem significativamente entre si no que diz a respeito à quantificação dessas

fases. A tabela 1 resume os resultados obtidos por meio de análise de imagem e difração de raios-X com refinamento por Rietveld.

Tabela 1: Resultados de quantificação de fases no pó de  $UAl_x$  (% em peso).

Fase	Rietveld	Análise de imagem
$UAl_2$	69,9	42,6
$UAl_3$	26,2	56,2
UO	3,9	1,2
Fórmula empírica	$UAl_{2,2}$	$UAl_{2,6}$

O teor de  $UAl_2$  proveniente do refinamento por Rietveld está abaixo do teor esperado com base na análise química. Isso é reflexo do baixo ajuste entre os dados experimentais e os calculados pelo método. O baixo ajuste aos dados experimentais possivelmente decorreu da impossibilidade de rotacionar a amostra durante a realização da difração de raios-X, uma vez que não foi possível o uso do “spiner”, o qual tem a função de girar a amostra durante a análise evitando orientação preferencial de planos e consequentemente intensificação de alguns picos no difratograma.

## CONCLUSÃO

Com uso conjunto das técnicas de MEV-EDS e DRX com refinamento de Rietveld foi possível identificar  $UAl_2$ ,  $UAl_3$  e UO como as fases presentes no pó de  $UAl_x$  produzido. A fase  $UAl_4$  não foi encontrada. No entanto, os métodos para análise quantitativa das fases mostraram valores discrepantes de composição em relação aos valores obtidos pela análise química, ambos na direção de subestimação do teor de  $UAl_2$ . Os possíveis erros são a orientação preferencial no caso do método de difração de raios-X e Rietveld, e o contraste obtido em partículas de  $UAl_2$  fragmentadas no caso de MEV e análise de imagem.

O uso do “spiner” no método de DRX possivelmente possibilitará o seu uso para a quantificação de fases. Com respeito à análise de imagem, é necessária a correção da imagem obtida por MEV (melhoria das condições do feixe eletrônico) ou a utilização de imagens obtidas por microscopia óptica

utilizando-se técnicas de contraste adequadas para discriminação das fases presentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 OECD-NEA (2012), A Supply and Demand Update of the Molybdenum-99 Market-2012. OECD, Paris. Disponível em <http://www.oecd-nea.org/med-radio/#docs> acesso em 26/09/12
- 2 OECD-NEA (2011a), The Supply of Medical Radioisotopes: the Path to Reliability, OECD, Paris. ISBN 978-92-64-99164-4. Disponível em <http://www.oecd-nea.org/med-radio/#docs> acessa em 26/09/12
- 3 Briyatmoko,B.; Boybul, Guswardani, Suhardyo, Purwanta Indonesia's current status for conversion of Mo-99 production to LEU fission. **International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors**, Prague, Czech Republic, Setembro 23–27, 2007.
- 4 Carlos MarianoF.; Patricia E.; DanielP.;ADELFANG P.; Targets development of low enrichment for production of Mo99 for fission. **International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors**, Las Vegas, Nevada, October 1-, 2000.
- 5 Bramfitt, B. L.; Leighly H. P. Jr.; A Metallographic Study of Solidification and Segregation in Cast Aluminum-Uranium Alloys **Metallography**, I(1968) 165-193.
- 6 H. J. Cols , P. R. Cristini , A. C. Manzini, Mo – 99 FROM LOW – ENRICHED URANIUM 2000 **International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors**, Las Vegas, Nevada, Outubro 1-6, 2000
- 7 IAEA-TECDOC-643 Research reactor core conversion guidebook Volume 4: Fuels. (Appendices I-K)

## STUDY OF METHODS FOR PHASE CHARACTERIZATION IN $UAl_x$ INTERMETALLICS

### ABSTRACT

*$UAl_x$  is an intermetallic compound used to fabricate uranium irradiation targets. The uranium existing in the targets is present as an intermetallic uranium-aluminum alloy -  $UAl_x$  powder, which is dispersed in an aluminum matrix. The subscript "x" denotes the phase composition of the compound and can be expressed by 2, 3 and 4. The phases were scrutinized by means of scanning electronic microscopy, dispersive energy spectroscopy as well as image analysis. Concurrently it was also performed a quantification using X-ray diffraction technique applying the Rietveld's method. The results suggest an existence of a mixture of  $UAl_2/UAl_3$  and a third phase rich in uranium and poor in aluminum, which was identified by Rietveld as uranium oxide. No  $UAl_4$  could be found. The quantification from Rietveld and image analysis showed different results regarding  $UAl_2$  and  $UAl_3$  concentration.*

*Key-words: uranium-aluminum, irradiation targets, molybdenum-99, dispersion*