

PR 9028.888

CNSN 0101 3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**ANÁLISE DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM MATRIZES
DE NIÓBIO METÁLICO PELO MÉTODO DE ANÁLISE
POR ATIVAÇÃO COM NÉUTRONS INSTRUMENTAL**

**Déborah Irás Teixeira FÁVARO, Marina Beatriz Agostini VASCONCELLOS e
Claudio SANTOS¹**

IPEN - PUB - 275

PUBLICAÇÃO IPEN 275

OUTUBRO/1989

SÃO PAULO

**ANÁLISE DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM MATRIZES DE NIÓBIO
METÁLICO PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
COM NÉUTRONS INSTRUMENTAL**

**Déborah Inês Teixeira FÁVARO, Marina Beatriz Agostini VASCONCELLOS
e Claudio SANTOS¹**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

GAMMA SPECTROSCOPY
IMPURITIES
NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS
NIOBIUM

IPEN - Doc - 3379

Aprovado para publicação em 29/08/99

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

ANÁLISE DE IMPUREZAS AO NÍVEL DE TRAÇOS EM MATRIZES DE NIÓBIO METÁLICO
PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS INSTRUMENTAL*

Déborah Inês Teixeira FÁVARO, Marina Beatriz Agostini VASCONCELLOS e
Claudio SANTOS¹

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

O interesse na obtenção de nióbio de alta pureza tem aumentado em consequência da necessidade desse material nas tecnologias de vácuo e de altas temperaturas, e do grande potencial de aplicação nos campos da indústria aeronáutica e aeroespacial e da energia nuclear.

Estabeleceu-se, no presente trabalho, um método de análise de impurezas, a níveis de partes por milhão, em amostras de nióbio eletrolítico e não eletrolítico, utilizando-se o método de análise por ativação com neutrons seguido de espectrometria de raios gama de alta resolução. Determinaram-se os elementos Al, Na, Mn, Cl e In a níveis de ppm e Y ao nível de porcentagem, não destrutivamente, após irradiações curtas, de 1 a 20 minutos, das amostras sob um fluxo de neutrons térmicos de 10^{11} neutrons.cm⁻².s⁻¹ no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e medindo-se a atividade de seus respectivos radioisótopos por espectrometria γ , usando um detetor de Ge(Li), acoplado a um analisador de 4096 canais. Sob um fluxo de 10^{12} neutrons.cm⁻².s⁻¹ e com um tempo de irradiação de 8 horas, determinaram-se os elementos Ta, Cr e W, a níveis de ppm.

(*) Trabalho apresentado na 39ª Reunião Anual da SBPC - Brasília, Julho de 1987.

(1) Instituto de Física - UNICAMP

ANALYSIS OF IMPURITIES AT TRACE LEVELS IN METALLIC NIOBIUM
BY INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS*

Déborah Inês Teixeira FÁVARO, Marina Beatriz Agostini
VASCONCELLOS e Claudio SANTOS¹

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

The interest in obtaining niobium of high purity has increased due to the recent applications of this material in both vacuum and high temperature technologies and to its potential uses in the aeronautic and aerospace industries and in the nuclear energy field.

In the present work, a procedure of analysis of impurities in the parts per million level, in eletrolitic and non-eletrolitic niobium samples has been established. The method of neutron activation analysis followed by high resolution gamma ray spectrometry has been used.

The elements Al, Na, Mn, Cl and In, in ppm level and Y, in the percentage level, were determined after irradiation from 1 to 20 minutes, under a thermal neutron flux of 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹ at the IEA-R1 reactor of the IPEN-CNEN/SP. The γ -rays from the radioactive products were measured with a Ge(Li) detector coupled to a 4096 channel analyzer.

The elements Ta, Cr and W, in the parts per million level, were determined with irradiation of 8 hours under a thermal neutron flux of 10^{12} n.cm⁻² .s⁻¹.

(*) Paper presented at the 39th Annual Meeting of the Brazilian Society for the Advancement of Science, Brasília, July 1987.

(1) Physis Institute - UNICAMP

I. INTRODUÇÃO

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, chegando a 80% do total existente. Esse elemento pode ser encontrado nos pirocloros comerciais do tipo bariopirocloro, em carbonatitos enriquecidos que ocorrem em Araxá, MG. (Nb_2O_5 66% , BaO 14% , H_2O 18%)⁽¹⁾.

O nióbio de alta pureza, assim como suas ligas, tem aplicações tecnológicas de extrema importância, devido a seu alto ponto de fusão, alta resistência à tração em temperaturas elevadas, excelente plasticidade, mesmo a temperaturas criogênicas, boa supercondutividade, baixa densidade em relação a outros metais refratários.

O nióbio é atualmente um dos metais mais promissores, sendo previstas aplicações na indústria aeronáutica e na aeroespacial, em aviões supersônicos, mísseis, projéteis, satélites, naves espaciais, assim como também na química e em aplicações nucleares, como substituto do "zircalloy", no monitoramento de neutrons de alta energia nos programas de segurança de reatores, na fusão termonuclear controlada e outras aplicações⁽²⁾.

A partir de Nb_2O_5 ou pirocloros, obtêm-se, por aluminotermia, o metal com pureza da ordem de 95%. A fusão posterior em forno de feixe de elétrons em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr) permite obter nióbio com pureza da ordem de 99.8% ; o material assim obtido apresenta Ta (~ 2000 ppm) e W (~ 50 ppm) como impurezas metálicas e N_2 , H_2 , O_2 e C como impurezas não-metálicas. A eletrólise em fluoretos fundidos a 750°C reduz a concentração de Ta para cerca de 1 a 2 ppm e de W para a faixa de ppb⁽³⁾.

Dentro desse contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos altamente sensíveis para a determinação de impurezas em amostras de nióbio purificado, para assegurar o controle de qualidade do metal. Entre os métodos utilizados estão a espectroscopia de absorção e emissão atômica, espectrometria de raios-X e métodos radioquímicos. Atualmente a análise por ativação com neutrons associada à espectrometria de raios gama tem sido aplicada com sucesso.

Emery e colaboradores⁽⁴⁾ determinaram cerca de 20 elementos macro e microconstituintes em nióbio e zircônio metálicos usando análise por ativação com neutrons instrumental e com separação radioquímica.

Kawashima⁽⁵⁾ também determinou impurezas em Nb e Ta de alta pureza por AAN seguido de espectrometria γ . Foram determinadas microquantidades (ppm) de Na, Mn, Ta e W em amostras de Nb não destrutivamente. Já a determinação do conteúdo de Na, Mn, Nb e W em amostras de Ta foi feito com separação química seguido de espectrometria γ .

Ejaz⁽⁶⁾ estudou a separação de tântalo, ao nível de traços, de nióbio e alguns outros íons de metais pesados por extração com N - - óxido de trioctilamina em meio sulfúrico 0.5 M. Usou-se como traçador o radioisótopo ^{182}Ta e as medidas das atividades das fases orgânica e aquosa foram feitas radiometricamente.

Caletka⁽⁷⁾ em 1981, estudou a extração de nióbio e tântalo a partir de soluções de ácido fluorídrico com diantipirilmetanos e propôs um método de separação de nióbio e tântalo.

Krivan⁽⁸⁾ estudou a caracterização de traços em metais refratários por meio de técnicas de ativação. Segundo o autor, a matriz de nióbio é conveniente para análise por ativação com neutrons instrumental, uma vez que o ^{94m}Nb tem apenas 6.26 min de meia vida. Dessa forma determina-se o Ta e o W, instrumentalmente, uma vez que esses dois elementos estão em concentração maior que os demais e são favoráveis tanto para ativação térmica quanto para a epitérmica. Consegue-se, neste caso, determinar Ta e W abaixo de 1 ppb. Já para outras impurezas em nióbio, o autor sugere um esquema envolvendo separações radioquímicas, eliminando inicialmente os radionuclídeos de Nb, Ta e W que representam normalmente a radioatividade dominante.

Caletka e Krivan⁽⁹⁾ descrevem um bom esquema de separação de nióbio e tântalo como matrizes, de outros elementos que aparecem como impurezas, ao nível de traços.

Estudou-se a dissolução dessas matrizes e sua separação de elementos traços por meio de extração com diantipirilmetano e hexil-diantipirilmetano em meio fluorídrico⁽⁷⁾, com bons resultados.

Já os autores Das e Bhattacharyya⁽¹⁰⁾ desenvolveram um procedimento simples porém efetivo de extração por solvente utilizando acetilacetona para separação de traços de tântalo e nióbio a partir de rochas fosfatadas e usando AAN para sua determinação.

Para a separação de Nb e Ta de outros elementos, usou-se também troca iônica em meio fluorídrico⁽¹¹⁾. A separação por extração com

fosfato de tri-n-butila (TBP)⁽¹²⁾, metil-isobutilcetona (MIBK)⁽⁵⁾, diisopropilcetona (DIPK)⁽¹³⁾ e outros extratores já foi estudada.

Em vista da importância do controle de qualidade do nióbio purificado, desenvolveu-se o presente trabalho, com objetivo de estabelecer um método rotineiro de análise de traços em amostras de nióbio de alta pureza, extraído e purificado no Brasil, utilizando-se o método de análise por ativação com neutrons instrumental.

Determinaram-se por esse método os elementos Ta, W, Cr, In, Y, Mn, Na e Al em amostras de nióbio eletrolítico e não eletrolítico.

O trabalho foi realizado como colaboração entre a Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP, onde foi desenvolvido o método de análise e o grupo de baixas temperaturas do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais da UNICAMP, onde está sendo desenvolvido o processo de purificação do nióbio.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Preparação das amostras e padrões

As amostras de nióbio metálico são primeiramente mergulhadas em uma mistura de HF + HNO₃ concentrados (1:9), por 10 segundos, conforme procedimento recomendado por Caletka e Krivan⁽⁹⁾. A seguir, lava-se com água desionizada e destilada e seca-se na estufa.

Após esse tratamento as amostras são pesadas (de 50 a 100 mg) e acondicionadas em envelopes de polietileno para irradiações curtas e em cápsulas de polietileno importadas da Free University of Amsterdam para irradiações longas.

Os padrões dos elementos In, Y, Ta, Cr e W são preparados a partir dos respectivos compostos de grau analítico, dissolvendo-os em ácidos minerais, diluindo-os até a concentração desejada e pipetando-se alíquotas adequadas sobre papel de filtro analítico. Na Tabela II.1 são apresentados os dados referentes à preparação desses padrões.

Para determinação de Al usou-se como padrão a rocha W-1 do United States Geological Survey que contém valor certificado de $7.93 \pm 0.14\%$ de Al⁽¹⁴⁾.

Para a determinação de Na e Mn usou-se o padrão biológico Bowen's Kale com valores certificados para ambos os elementos, contendo 2392 ± 326 ppm para Na e 14.95 ± 1.40 ppm para o Mn⁽¹⁵⁾.

II.2. Irradiação

As amostras juntamente com os padrões dos elementos a serem determinados, são irradiados no reator nuclear de pesquisas IEA-R1.

Para a determinação de alumínio, faz-se irradiações de cerca de 2 minutos, sob um fluxo de neutrons térmicos de aproximadamente 10^{11} neutrons.cm⁻².s⁻¹.

Com irradiações de 20 minutos e uma hora de resfriamento para decaimento da atividade do radioisótopo ^{94m}Nb ($t_{1/2} = 6,6$ minutos), sob esse mesmo fluxo, determinam-se os elementos Na, Mn, Y e In.

Sob um fluxo de 10^{12} neutrons.cm⁻².s⁻¹ e com um tempo de irradiação de 8 horas para as amostras de nióbio eletrolítico e de 4 horas para o nióbio não eletrolítico, é possível analisar os elementos Ta, Cr e W.

II.3. Medidas de radioatividade

As amostras e padrões irradiados são medidos em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detetor de estado sólido de Germânio-Lítio, marca ORTEC, acoplado a um multianalisador Hewlett-Packard de 4096 canais e eletrônica associada. A resolução do detetor é de cerca de 3 keV, no pico de 1332,5 keV do ⁶⁰Co. O tratamento dos dados é feito por meio de um mini-computador HP 2100 A, usando o programa FALA, em linguagem BASIC, desenvolvido por Atalla e Lima⁽¹⁶⁾.

Usou-se também o espectrômetro de raios gama "ORTEC" constituído de um analisador de 4096 canais, modelo 6240 B, acoplado a um detetor de Ge(Li) ORTEC, modelo 8001-1521 W com resolução de 2,4 keV no pico de 1332,5 keV do ⁶⁰Co.

Os cálculos são feitos utilizando-se um mini-computador PDP - 11/04 da DIGITAL e o programa GELIGAM, em linguagem ORACL, desenvolvido pela ORTEC.

As concentrações dos elementos analisados são calculadas por meio da comparação entre as áreas dos picos obtidos no espectro de raios gama das amostras e padrões, utilizando-se a expressão:

$$C_A = \frac{A_A \cdot M_P \cdot C_P}{M_A \cdot A_P} e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} (t_a - t_p)}$$

onde

C = concentração

M = massa total da amostra ou do padrão

A = taxa de contagem (área do pico) no tempo t em contagens por minuto ou contagens por segundo

t = tempo de resfriamento

$T_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo medido

Os índices a e b referem-se a amostra e padrão, respectivamente.

III. RESULTADOS

Na Tabela III.1 são apresentados os dados nucleares dos radioisótopos que foram medidos⁽¹⁷⁾.

Na Tabela III.2 são apresentados os resultados das análises de nióbio eletrolítico e não eletrolítico, pelo método de análise por ativação com neutrons instrumental.

IV. CONCLUSÕES

O método de análise por ativação com neutrons instrumental demonstrou ser eficiente para a análise dos elementos: Al, Na, Mn, Y, Ta, Cr e W em amostras de nióbio eletrolítico e não eletrolítico, na faixa de concentração de partes por milhão.

Os teores de tântalo e tungstênio foram sensivelmente reduzi dos, ao purificar-se o nióbio por eletrólise. Entretanto, não houve alteração significativa nos teores dos elementos sódio, manganês, ítrio e índio, se compararmos os resultados entre o nióbio eletrolítico e não eletrolítico. De um modo geral, o nível de impurezas encontrado foi bas tante baixo.

O tântalo genêticamente relacionado ao nióbio, se encontra associado a ele em minérios e minerais e nos produtos de processamento in dustrial desses minérios. Dessa forma, é de extrema importância a sua determinação, ao nível de traços, em amostras de nióbio de alta pureza.

Para determinar-se outras impurezas, ao nível de traços, nas amostras de nióbio, torna-se necessário desenvolver um processo de sepa ração radioquímica, eliminando inicialmente os elementos Nb, Ta e W que representam, normalmente, a radioatividade dominante⁽⁸⁾.

TABELA II.1 - Preparação das Soluções Padrões dos Elementos Analisados

Elemento	Composto Utilizado	Procedência	Dissolução com	Concentração da Solução Padrão	Massa Utilizada (μg)
Ta	Ta metálico	BDH reagents P.A.	HF + HNO ₃ à quente	1,16mg Ta/ml	2,5
W	tungstato de amônio	P.A. Carlo Erba	H ₂ O	0,956 μg W/ml	0,19
Y	Y ₂ O ₃	specpure JMC	HNO ₃ diluído	2,20mg Y/ml	1000
In	fio de índio	specpure JMC	HNO ₃ conc à quente	218,5 μg In/ml	2,3
Cr	cromato de potássio	REAGEN P.A.	H ₂ O	520 μg Cr/ml	13

TABELA III.1 - Dados Nucleares dos Radioisótopos Utilizados para as Análises de Impurezas em Nióbio Metálico⁽¹⁷⁾.

Elemento	Radioisótopo Formado	Meia Vida	Energia da Radiação Gama Medida (keV)
Al	^{28}Al	2,3 min	1779
Na	^{24}Na	15,0 h	1368
Mn	^{56}Mn	2,58 h	847
Y	$^{90\text{m}}\text{Y}$	3,14 h	202
In	$^{116\text{m}}\text{In}$	54 min	1293
Ta	^{182}Ta	115 d	222 , 1121
Cr	^{51}Cr	27,7 d	320
W	^{187}W	23,8 h	134 , 686

TABELA III.2 - Resultados das Análises de Impurezas em Nióbio Eletrolítico e Não Eletrolítico, pelo Método de Análise por Ativação com Neutrons Instrumental.

Amostra	CONCENTRAÇÃO (ppm)							
	Al	Na	Mn	Y	In	Ta	Cr	W
2 _{1,2}	62,2	3,1	2,6	6175	-	4,2	43,5	0,07
3 (1)	29,2	3,6	1,4	6721	-	4,9	47,2	0,3
4 (1)	9,9	2,0	0,14	6436	0,01	6,4	-	-
5 (1)	3,9	1,3	0,05	7521	0,11	10,6	1,1	-
6 (1)	3,7	1,3	0,07	7991	0,03	15,2	1,5	-
7 (1)	11,7	1,8	0,02	8460	-	15,0	2,8	-
8 (1)	5,1	1,7	0,06	7645	0,01	23,0	2,1	-
A (2)	10,2	4,4	0,10	9809	0,21	1621	22,5	16,9
A (3)	16,0	3,1	0,25	8925	0,14	1595	8,5	17,4
A (4)	16,3	3,9	0,10	9089	0,09	1873	-	28,3
A (5)	8,4	2,4	0,05	9523	0,06	1801	12,0	21,0
A (6)	6,8	3,2	0,04	7716	0,10	1814	-	17,4
A (7)	7,0	0,9	0,03	7033	-	1506	-	-
A (8)	7,1	2,9	0,05	4474	0,05	1740	-	18,0

- Pico não detectado.

OBS.: As amostras de 2_{1,2} a 8 (1) são de nióbio eletrolítico e de A (2) a A (8) são de nióbio não-eletrolítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STUART, H. ed. Niobium: proceedings of the international symposium on ... held in San Francisco, California, 8-11 November, 1981. Warrendale, Pennsylvania, Metallurgical Society of AIME, 1984.
2. LYAKISKEV, N.R.; TULIN, N.A. e PEINER, Yu. L. Niobium in Steels and Alloys. S. Paulo, Cia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 1984.
3. SANTOS, C. Comunicação pessoal.
4. EMERY, J.F.; MULLINS, W.T.; BATE, L.C.; LEDDICOTE, G.W. Trace Element Determination in Niobium and Zirconium Metal by Radioactivation Analysis, Oak Ridge, Tn, Oak Ridge National Laboratory, 1961, p. 239-44 (TID - 7629).
5. KAWASHIMA, T. Determination of impurities in high-purity niobium and tantalum by radioactivation analysis. In: Guinn, J.P., ed. Modern trends in activation analysis: proceedings of the international conference on ... held in College Station, Texas, 19-22 April, 1965. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1965, p. 61-5.
6. EJAZ, M. Separation of Trace Concentrations of Tantalum from Niobium and Some other Heavy Metal Ions by Extraction with N-Oxide of Trioctylamine. J.Radioanal.Chem., 27: 67-75, 1975.
7. CALETKA, R. Extraction of Niobium and Tantalum from Hydrofluoric Acid Solutions with Diantipyrilmethanes. J.Inorg.Nucl.Chem., 43: 1619-24, 1981.
8. KRIVAN, V. Trace Characterization of Refractory Metals by Activation Techniques. Pure & Appl.Chem., 54(4): 787-806, 1982,

9. CALETKA, R. & KRIVAN, V. Dissolution of Niobium and Tantalum Matrixes and their Separation from Trace Elements by Means of Extraction with Diantipyrilmethanes. Fresenius Z.Anal. Chem., 313: 125-31, 1982.
10. DAS, N.R. & BHATTACHARYYA, S.N. Separation of Tantalum from Niobium in Rock Phosphates and its Determination through Neutron Activation Analysis. J.Radioanal.Chem., 68(1-2): 75-81, 1982.
11. FAIX, W.G.; MITCHELL, I.W. & KRIVAN, V. Determination of Chromium, Iron and Copper in Niobium by Radiochemical Proton Activation Analysis. J.Radioanal.Chem., 53(1-2): 97-106, 1979.
12. CALETKA, P.; FABIAN, W. & KRIVA, V. Separations with TBP from Acid Solutions with Special Regard to Niobium as Matrix. Fresenius Z.Anal.Chem., 310(1-2): 39-44, 1982.
13. STEVENSON, P.C. & HICKS, H.G. Separation of Tantalum and Niobium by Solvent Extraction. Anal.Chem., 25: 1517-9, 1953.
14. ABBEY, S. Studies in Standard Samples for Use in the General Analysis of Silicate Rocks and Minerals. Geostandards Newsletter, 4(2): 163-90, 1980.
15. WAINERDI, R.E. Reference Material for Trace Analysis by Radio-analytical Methods: Bowen's Kale. Pure & Appl.Chem., 51(5):
16. ATALLA, L.T. & LIMA, F.W. A program in BASIC Language for Analysis of gamma-spectra using on-line minicomputers. J. Radioanal.Chem., 20: 769-7, 1974.

17. ADAMS, F. & DAMS, R. A Compilation of Precisely Determined Gamma-Transition Energies of Radionuclides produced by Reactor Irradiation. J.Radioanal.Chem., 3: 99-125, 1969.