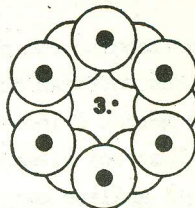


ANAIS

do

**3º Congresso Brasileiro
de Engenharia e
Ciência dos Materiais****CBECIMAT****COPPE / UFRJ****Dezembro de 1978****CNPq****CONSELHO NACIONAL
DE DESENVOLVIMENTO
CIENTIFICO E TECNOLÓGICO****PREMESU****ABM****ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA POR ATIVAÇÃO EM LIGAS
METÁLICAS SUBMETIDAS A IRRADIAÇÕES IRREGULARES**Nelson Veissid^{*}Georgi Lucki^{*}**RESUMO**

Desenvolveu-se um método analítico semiquantitativo, por análise por ativação com nêutrons, para a determinação das impurezas e confirmação da composição de ligas metálicas.

Pelas leis de transformação radioativa, determina-se o número de átomos de cada elemento existente na amostra, através da medida da atividade em um multicanal.

Duas amostras foram analisadas, a saber;

- a) Amostra de composição nominal FeNiCr (49-95-49,95 - 0,1% at)
- b) Amostra de composição nominal NiCr (80-20% at).

* Área de Danos de Radiação - CARREI - IEA-São Paulo

1. Introdução

Praticamente todos os métodos modernos de análise química, fazem uso de algum tipo de espectrometria, sendo a análise tanto mais complicada e menos precisa quanto menor for a concentração do elemento a ser estudado.

Este trabalho vem auxiliar a análise química, no sentido de determinar a concentração dos elementos traços.

Este método é incompleto, sendo necessário uma prévia análise química de alguns dos elementos de maior concentração e dos elementos não detetáveis pela análise por ativação, tais como Be, B, C, P, Pb e outros.

É possível a análise das amostras que foram submetidas a irradiações irregulares, é também possível determinar-se o limite de detetabilidade da maioria dos elementos da tabela periódica.

2. Objetivo

Consideramos uma amostra contendo "n" átomos, sendo " n_i " átomos de um mesmo elemento, onde o índice "i" identifica o i-ésimo elemento da tabela periódica.

O número de átomos isótopos para o mesmo elemento será designado por " n_i^j ", onde o índice "j" identifica os diferentes isótopos estáveis para o mesmo elemento. Portanto temos:

$$n_i = \sum_j n_i^j \quad (1)$$

O número total de átomos pode ser expresso por:

$$n = \sum_i n_i \quad (2)$$

O trabalho tem como objetivo determinar as razões (R) dos números de átomos entre os elementos, em relação aos elementos de maior concentração na amostra em condições de irradiações irregulares.

$$R = \frac{n_i}{n_k} \quad (3)$$

Onde:

n_k - número de átomos de um dos elementos da matriz.

n_i - número de átomos do elemento detetado.

3. Teoria

Partindo-se das leis de transformação radioativa, determina-se a atividade respectiva de cada elemento no fim das irradiações irregulares.

Um isótopo estável, (n_1^j) , capturando um nêutron poderá se transformar em um isótopo instável $'N_1^j'$.

Durante exposição da amostra a um fluxo de nêutrons, temos a seguinte taxa de aumento dos isótopos instáveis.

$$\frac{dN_1^j}{dt} = Q_1^j - \lambda N_1^j \quad \text{onde:}$$

Q_1^j - taxa de formação dos isótopos instáveis, suposta constante durante a irradiação.

λ - constante de decaimento do nuclídeo formado.

Integrando-se a expressão acima, temos:

$$N_1^j = \frac{Q_1^j}{\lambda} + Ce^{-\lambda t} \quad (4)$$

Onde "C" pode ser determinado pelas condições iniciais.

Durante o intervalo entre as irradiações, temos a seguinte taxa de decaimento:

$$\frac{dN_1^j}{dt} = -\lambda N_1^j \quad (5)$$

Integrando-se, temos:

$$N_1^j = Ce^{-\lambda t} \quad (6)$$

Onde "C" é determinado pelas condições iniciais.

A amostra é submetida ao fluxo de nêutrons no intervalo de tempo $t_0 = 0$ seg e t_1 , e no intervalo t_1 e t_2 temos uma nula taxa de formação, e assim sucessivamente até o tempo t de contagem da atividade no multicanal, conforme esquema abaixo:



para: $0 < t < t_1$, temos que:

de (4)
$$N_1^j(t) = \frac{Q_1^j}{\lambda} + Ce^{-\lambda t} \quad (7)$$

sabendo-se que:
$$N_1^j(0) = 0$$

substituindo-se em (4), temos que:

$$N_1^j(0) = \frac{Q_1^j}{\lambda} + C \rightarrow C = \frac{-Q_1^j}{\lambda}$$

Desta maneira a expressão (7) pode ser escrita como:

$$N_1^j(t) = \frac{Q_1^j}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (8)$$

para: $t_1 < t < t_2$, temos que:

de (6)
$$N_1^j(t) = ce^{-\lambda t} \quad \text{portanto, } C = \frac{Q_1^j}{\lambda} (e^{\lambda t_1} - 1)$$

de (8)
$$N_1^j(t_1) = \frac{Q_1^j}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_1}) \quad (9)$$

substituindo, temos:

$$N_1^j(t) = \frac{Q_1^j}{\lambda} (e^{\lambda t_1} - 1)e^{-\lambda t} \quad (10)$$

de (5)

$$\frac{dN_1^j(t)}{dt} = -Q_1^j \{e^{-\lambda(t-t_1)} - e^{-\lambda t}\} \quad (11)$$

para: $t_2 < t < t_3$, temos que:

de (4)
$$N_1^j(t) = \frac{Q_1^j}{\lambda} + Ce^{-\lambda t} \quad (12)$$

de (10)
$$N_1^j(t_2) = \frac{Q_1^j}{\lambda} \{e^{-\lambda(t_2-t_1)} - e^{-\lambda t_2}\}$$

portanto,

$$\frac{Q_i^j}{\lambda} + C e^{-\lambda t_2} = \frac{Q_i^j}{\lambda} \{e^{-\lambda(t_2-t_1)} - e^{-\lambda t_2}\} \quad e$$

$$C = -\frac{Q_i^j}{\lambda} \{e^{\lambda t_2} - e^{\lambda t_1} + 1\} \quad (13)$$

substituindo em (12) temos:

$$N_i^j(t) = \frac{Q_i^j}{\lambda} - \frac{Q_i^j}{\lambda} \{e^{-\lambda(t-t_2)} - e^{-\lambda(t-t_1)} + e^{-\lambda t}\}$$

ou

$$N_i^j(t) = \frac{Q_i^j}{\lambda} \{1 - e^{-\lambda(t-t_2)} + e^{-\lambda(t-t_1)} - e^{-\lambda t}\} \quad (14)$$

para: $t_3 < t < t_4$, temos que:

$$\text{de (6)} \quad N_i^j(t) = C e^{-\lambda t} \quad (15)$$

$$\text{de (14)} \quad N_i^j(t_3) = \frac{Q_i^j}{\lambda} \{1 - e^{-\lambda(t_3-t_2)} + e^{-\lambda(t_3-t_1)} - e^{-\lambda t_3}\}$$

$$\text{de (15)} \quad N_i^j(t_3) = C e^{-\lambda t_3}$$

$$\text{portanto,} \quad C = \frac{Q_i^j}{\lambda} \{e^{\lambda t_3} - e^{\lambda t_2} + e^{\lambda t_1} - 1\} \quad (16)$$

Analisando-se os valores das constantes "C", em (7), (9), (13) e (15), extrapola-se o seu valor para $t > t_r$, que é:

$$C = \frac{-Q_i^j}{\lambda} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i}$$

onde: $\frac{r+1}{2}$ = número de irradiações e $t_0=0$ seg.

$$\text{de (6), temos:} \quad N_i^j(t) = \frac{-Q_i^j}{\lambda} e^{-\lambda t} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i} \quad (17)$$

substituindo-se em (5), temos:

$$\frac{dN_i^j(t)}{dt} = \rho_i^j e^{-\lambda t} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i} \quad (18)$$

A taxa de formação " ρ_i^j " é definida, por:

$$\rho_i^j = \phi n_i^j \sigma \quad (19)$$

ϕ - fluxo de nêutrons

n_i^j - número de átomos isótopos na amostra.

σ - respectiva secção de choque.

A atividade medida no multicanal, pode ser escrita por:

$$A = K f \epsilon p (1-M) \frac{dN_i^j}{dt} \quad (20), \text{ onde:}$$

K - número de raios gamas de mesma energia emitida em cada 1.000 decaimentos.

f - fator de atenuação da atividade devido aos fatores geométricos do sistema de medida, tais como: ângulo sólido do detetor, forma geométrica do detetor, forma geométrica da amostra e etc.

ϵ - eficiência do detetor. É função da energia.

p - atenuação da contagem devido aos efeitos de empilhamento. É função do número de contagens por canal e por minuto; determina-se experimentalmente.

M - tempo morto do multicanal.

Substituindo (19) e (20) em (18), temos que:

$$n_i^j = A \{ K f \epsilon p (1-M) \phi \sigma e^{-\lambda t} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i} \}^{-1} \quad (21)$$

Para uma amostra contendo inicialmente somente isótopos estáveis, encontra-se em tabelas de isótopos a porcentagem atômica de cada isótopo para o mesmo elemento.

Temos que:

$$n_i^j = s_i^j n_i \quad (22)$$

Onde s_i^j é a porcentagem do isótopo "j" do elemento "i".

Considerando o número de nuclídeos estáveis formados, pela captura de um nêutron, muito menor do que os presentes na amostra, tem-se:

$$Q_i^j t = \phi n_i^j \sigma t = \phi s_i^j n_i \sigma t \ll n_i^{j+1} \quad \text{ou}$$

$$t \ll \frac{s_i^{j+1} n_i}{\phi s_i^j n_i \sigma} = \frac{s_i^{j+1}}{\phi \sigma s_i^j}$$

Se esta condição for satisfeita, temos que " s_i^j " é constante durante a irradiação, portanto substituindo (22) em (21), temos que:

$$n_i = A \{s_i^j\} K f \epsilon p(1-M) \phi \sigma e^{-\lambda t} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i} i^{-1} \quad (23)$$

4. Resultados

Foram considerados os picos, com contagem superior a $3 \bar{n}$, onde \bar{n} é a contagem média nas vizinhanças do pico.

A eficiência do detector foi considerada como sendo proporcional a uma eficiência relativa, isto é:

$$\epsilon = g \epsilon_{rel} \quad (24), \text{ onde:}$$

g - constante para cada medida.

ϵ_{rel} - determina-se experimentalmente.

A curva de eficiência relativa foi traçada a partir dos picos do ^{60}Co , ^{64}Ni e ^{56}Mn , existentes na própria amostra.

Foi considerada nula a perda de contagem pelo efeito de empilhamento. Para obter melhores resultados é necessário um melhor estudo a esse respeito.

Foram analisadas duas amostras, a saber:

1) A mostra de composição nominal FeNiCr (49,95-49,95-0,1 %at.), de alta pureza da Johnson Matthey.

A amostra de forma toroidal, com diâmetro interno de 10,7 mm, diâmetro externo de 17,35 mm e espessura de 0,3 mm, foi submetida a seguinte condição de irradiação:

| <u>Data</u> | <u>Tempo (min)</u> | <u>Hora</u> | <u>Situação</u> |
|-------------|--------------------|-------------|-------------------------------------|
| 06/02/76 | | 8:40 | Reator entrando em funcionamento(F) |
| | $t_0=0$ | 9:12 | Reator crítico a 2 MW (C) |
| | $t_1= 458$ | 16:50 | Reator sendo desligado (D) |

| <u>Data</u> | <u>Tempo (min)</u> | <u>Hora</u> | <u>Situação</u> |
|-------------|--------------------|-------------|-------------------------------------|
| 10/02/76 | | 8:34 | F |
| | $t_2=5744$ | 8:56 | C |
| | $t_3=6218$ | 16:50 | D |
| 11/02/76 | | 8:43 | F |
| | $t_4=7213$ | 9:25 | C |
| | $t_5=7658$ | 16:50 | D |
| 12/02/76 | | 8:31 | F |
| | $t_6=8631$ | 9:03 | C |
| | $t_7=9098$ | 16:50 | D |
| 13/02/76 | | 8:25 | F |
| | $t_8=10071$ | 9:02 | C |
| | $t_9=10538$ | 16:50 | D |
| 16/02/76 | | 9:16 | F |
| | $t_{10}=14431$ | 9:43 | C |
| | $t_{11}=14858$ | 16:50 | D |
| 17/02/76 | | 8:34 | F |
| | $t_{12}=15833$ | 9:05 | C |
| | $t_{13}=16298$ | 16:50 | D |
| 18/02/76 | | 8:24 | F |
| | $t_{14}=17269$ | 9:01 | C |
| | $t_{15}=17738$ | 16:50 | D |
| 19/02/76 | | 8:50 | F |
| | $t_{16}=18726$ | 9:18 | C |
| | $t_{17}=18861$ | 11:33 | Scram O.T. (Desligamento acidental) |
| | | 12:54 | F |
| | $t_{18}=18962$ | 13:14 | C |
| | $t_{19}=19178$ | 16:50 | D |
| 20/02/76 | | 8:29 | F |
| | $t_{20}=20160$ | 9:12 | C |
| | $t_{21}=20615$ | 16:50 | D |
| 24/02/76 | | 9:05 | F |
| | $t_{22}=25927$ | 9:22 | C |
| | $t_{23}=26375$ | 16:50 | D |
| 25/02/76 | | 8:43 | F |
| | $t_{24}=27369$ | 9:24 | C |
| | $t_{25}=27815$ | 16:50 | D |

| | | | |
|----------|-----------------|-------|------------|
| 25/02/76 | | 8:47 | F |
| | $t_{26}=28805$ | 9:20 | C |
| | $t_{27}=29255$ | 16:50 | D |
| 27/02/76 | | 8:41 | F |
| | $t_{28}=30226$ | 9:01 | C |
| | $t_{29}=30650$ | 16:05 | Scram O.T. |
| 16/09/77 | $t_{30}=846802$ | 10:37 | |
| | $t_{31}=846812$ | 10:47 | |

A última irradiação teve por finalidade "ressuscitar" os elementos de meia vida curta. Foram feitas duas contagens nesta amostra com $t=846850$ min na primeira contagem e $t=852467$ min na segunda contagem.

Estando interessado nas proporções atômicas, a razão dada por (3), cancela os fatores multiplicativos de (22) e (23) (f , ν , e σ).

Foi obtido a seguinte composição:

Fe e Ni mesmo número de átomos

| Cr | Mn | Co | Ar |
|------------|-------|---------|---------|
| 0,079 %at. | 24ppm | 9,7 ppm | 6,0 ppm |

2) Amostra de composição nominal NiCr (80-20) %at), da Villares, com impurezas.

A amostra em forma de fio, com 3 cm de comprimento e secção transversal de 1 mm^2 , foi submetida a uma irradiação de 10 min ($t_0 = 0$ e $t_1 = 10$ min) e em seguida foi feita a primeira medida no multicanal ($t = 63$ min) durante 5 min. Uma segunda contagem ($t = 5697$ min) foi feita durante 10 min, aproximando-se a amostra do detetor e uma terceira contagem foi feita ($t = 336905$ min), durante 7000 seg.

Nesta amostra, além da composição acima mencionada, foram determinadas os limites de detecção de alguns elementos:

| Cr | Ti | Mn | La | Au | Zn | Co |
|----------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| 19,8 %at | 5,06 %at | 0,305 %at | 7,7 ppm | 2,1 ppm | 1,4 ppm | 1,3 ppm |

Na < 98 ppm, Cl < 130 ppm, Ar < 46 ppm, Sc < 53 ppb, Fe < 1500 ppm, Cu < 3000 ppm, Ca < 52 ppm, Ge < 2100 ppm, As < 7,1 ppm, Se < 4,2 ppm, Br < 1600 ppm, Rb < 3600 ppm, Zr < 74 ppm, Nb < 460 ppm, Mo < 2200 ppm, Ru < 7,7 ppm, Ag < 1,3 ppm, Cd < 200 ppm, In < 69 ppm, Sn < 130 ppm, Sb < 0,55 ppm, Te < 1200 ppm, I < 15 ppm, Cs < 42 ppb, Ba < 220 ppm, Pr < 740 ppm, Sm < 14 ppm, Eu < 21 ppb, Gd < 69 ppm, Tb < 8,6 ppm,

Dy < 26 ppm, Ho < 130 ppm, Er < 130 ppm, Lu < 3,0 ppm, Ta < 1,4 ppm,
W < 5,5 ppm, Re < 5,8 ppm, Os < 71 ppm, Pt < 520 ppm, e Hg < 2,1 ppm.

Os possíveis erros cometidos na análise destas duas amostras são:

- Na primeira amostra não foi considerada nos cálculos, a variação do fluxo de nêutrons entre o instante em que o reator entra em funcionamento a té atingir a potência crítica de 2 MW.
- Para o cálculo da composição, foi usada a secção de choque para nêutrons térmicos, fomecido pela ref. 2. Sabe-se que, pelo espectro de nêutrons do reator, parte do fluxo é epitérmico, tendo inclusive nêutrons rápidos.
- O fator de atenuação da contagem, devido ao efeito do empilhamento, pode ser determinado fazendo-se um estudo da contagem de uma amostra variando a sua distância ao detetor. Nos cálculos do presente trabalho foi considerado que a perda de contagem por empilhamento era nula.
- A curva da eficiência relativa do detetor versus energia, foi traçada usando-se poucos pontos. Esta foi a maior fonte de erro no cálculo da composição das duas amostras.

5. Referências

- 1) KAPLAN, I. - "Nuclear Physics", 2^a ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- 2) PAGDEN, I.M.H., PEARSON, G.J. AND BENORS, J.M. - "An Isotope Catalogue for Instrumental Activation Analysis" J. Radioanal. Chem. (9) 1971.
- 3) CALADO, C.E. - "Determinação da quantidade de Oxigênio no Aço através da análise por ativação com nêutrons de 14 MeV", IEAO43, Fev. 1978.