

2

BR8206251

**CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCALOY-2 E ZIRCALOY-4 POR  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

**Ivone Mulako Sato, Kengo Imakuma, Vera L. R. Salvador**

**PUBLICAÇÃO IPEN 18  
IPEN - Pub - 18**

**MARÇO/1981**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente  
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

### **CONSELHEIROS**

Dr. Hélio Modesto da Costa  
Dr. Iveno Humbert Marchesi  
Dr. Waldyr Muniz Olive

### **REPRESENTANTES**

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios  
Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

### **SUPERINTENDENTE**

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCALOY-2 E ZIRCALOY-4 POR  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

**Ivone Mulako Sato, Kengo Imakuma, Vera L. R. Salvador**

**ÁREA DE PROCESSOS ESPECIAIS**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**INIS Categories and Descriptors**

**B-11**

**ZIRCALOY-2: Alloys**

**ZIRCALOY-4: Alloys**

**FLUORESCENCE: X-ray fluorescence analysis**

**X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS: Fluorescence**

**ZIRCALOY-2: Fluorescence**

**ZIRCALOY-4: Fluorescence**

# CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCALOY-2 E ZIRCALOY-4 POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X\*

Ivone Mulako Sato, Kengo Imakuma, Vera L. R. Salvador

## RESUMO

A caracterização analítica de Zircaloy-2 e Zircaloy-4 está intimamente ligada a determinação dos elementos Sn, Fe, Cr, Ni, O, N, H, C e Hf.

Neste trabalho desenvolveu-se um método analítico para determinação dos elementos metálicos Sn, Fe, Cr, e Ni pela técnica de fluorescência de raios-X.

Prepararam-se as amostras na forma de pestilhas prensadas de dupla camada, utilizando como aglutinante o ácido bórico. O Zircaloy-4 foi dissolvido em ácido fluorídrico e os elementos metálicos transformados em fluoretos. Prepararam-se as amostras-padrões com auxílio de compostos sintéticos.

Realizaram-se determinações dos elementos pelas medidas das linhas características K  $\alpha$  de primeira ordem. Os seguintes resultados foram obtidos: Sn =  $1,34 \pm 0,03\%$ ; Fe =  $0,18 \pm 0,01\%$ ; Cr =  $0,088 \pm 0,004\%$  e Ni =  $14 \pm 3$  ppm.

Discutem-se a reprodutibilidade do método, a precisão, bem como o limite mínimo de detecção teórico.

A determinação dos elementos O, N, H ocultos em Zircaloy encontra-se em fase de conclusão, onde uma alíquota do gás será analisado pela técnica de espectrometria de massa.

## I – INTRODUÇÃO

Zircaloy é um material especialmente projetado para reatores nucleares. Ele foi especificamente desenvolvido como um material estrutural para reator devido às suas propriedades apropriadas sob o aspecto de economia de nêutrons. A maioria dos produtos à base de zircaloys, tais como revestimento ou tubos-guia para barra de controle são utilizados para desempenharem funções especificamente nucleares. Aspectos de segurança são importantes para a maioria dos componentes do núcleo do reator onde o zircaloy é utilizado. Esses fatores requerem o desenvolvimento de um sistema bastante eficaz de controle da qualidade para assegurar as suas propriedades especificadas<sup>(6)</sup>.

Hoje, zircaloy-4 é universalmente a liga mais utilizada de zircônio para revestimento de combustíveis para reatores de tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) e HWR (*Heavy Water Reactor*), para tubos guias do PWR e para espaçadores de todos os tipos de reatores HWR e LWR (*Light Water Reactor*).

A liga zircaloy-2 é também largamente utilizada como material de revestimento em reatores tipo LBWR (*Light Breeder Water Reactor*).

A liga Zr-2 ½ Nb é principalmente utilizada em tubos pressurizados de reator tipo HWR.

O controle da qualidade do zircaloy compreende os testes não destrutivos e destrutivos.

Dentro dos testes destrutivos a determinação da composição química é importante em termos de corrosão e propriedades mecânicas em operação no reator. Por outro lado, a composição química influencia a estrutura final do zircaloy afetando conseqüentemente a sua microestrutura. O efeito da composição na microestrutura do zircaloy afeta fortemente as propriedades de corrosão e comportamento mecânico do elemento combustível no reator.

(\*) Trabalho apresentado no 21º Congresso Brasileiro de Química, realizado de 21 a 26 de outubro de 1980, em Porto Alegre, RS.

A especificação química<sup>(4)</sup> para os zircaloy-2 e zircaloy-4 estão na Tabela I.

O presente trabalho apresenta um método de análise para elementos Sn, Fe, Cr e Ni por fluorescência de raios-X em zircalloys.

Tabela I

Especificação Química para os Zircalloys 2 e Zircaloy-4<sup>(2)</sup>

ELEMENTOS CONSTITUINTES	ZIRCALLOY-2	ZIRCALLOY-4
Sn	1,2 – 1,7 %	1,2 – 1,7 %
Fe	0,07 – 0,2 %	0,18 – 0,24 %
Cr	0,05 – 0,15 %	0,07 – 0,13 %
Ni	0,03 – 0,08 %	40 ppm máximo
Fe + Ni + Cr	0,18 – 0,38 %	0,28 – 0,37 %
O	1000 – 1400 ppm	1000 – 1500 ppm
IMPUREZAS		
N	80 ppm máximo	80 ppm máximo
H	25 ppm máximo	25 ppm máximo
Hf	100 ppm máximo	150 ppm máximo
C	270 ppm máximo	270 ppm máximo

Com esta finalidade foram construídas curvas de calibração para os elementos citados utilizando uma faixa de concentração útil tanto para a análise de zircaloy-2 ou zircaloy-4.

Para a realização deste trabalho, a amostra escolhida foi zircaloy-4. Optou-se para a preparação de amostras o método de pastilhas prensadas de dupla-camada<sup>(1)</sup>.

## II -- PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 – Procedimento

Num cadinho de liga de  $Pt_{0,95}-Au_0$ , contendo 2 ml de ácido fluorídrico (HF) diluído (50% v/v) adicionaram-se cerca de 200 mg de amostra exatamente pesada. Após a dissolução completa aqueceu-se cuidadosamente numa chapa aquecedora até a secura. Os fluoretos de metais obtidos foram exatamente pesados e adicionou-se o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) até completar uma massa total de cerca de 2,000 g.

As pastilhas-padrões foram confeccionadas utilizando-se de óxidos metálicos sintéticos, espectrograficamente puros ( $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  e  $NiO$  – J. Matthey Chemicals Ltd.). Quantidades conhecidas e requeridas de óxidos foram exatamente pesados e agregados também em ácido bórico até completar uma massa total de cerca de 2,000 g.

As quantidades pesadas das amostras e padrões foram cuidadosamente homogeneizadas em almofariz de ágata durante 30 (trinta) minutos e prensadas numa prensa hidráulica utilizando-se de uma matriz de 4 cm de diâmetro.

A primeira camada (base de pastilha) é feita com cerca de 4 g de ácido bórico e prensada a  $0,8 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-1}/50 \text{ s}^2$ . A segunda camada que consiste de misturas de ácido bórico, ora com amostra ora com óxidos sintéticos para padrões, foi prensada a  $1,6 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-1}/50 \text{ s}^2$ .

### II.2 – Equipamento

Utilizou-se um espectrômetro de raios-X da Rigaku Denki Co. Ltda., modelo semi-automático com gerador Geigerflex, um detector de cintilação  $NaI(Tl)$ , um cristal analisador de  $LiF$  de plano de reflexão (200).

As condições de operação estabelecidas no espectrômetro de raios-X para a determinação dos elementos Sn, Fe, Cr e Ni constam na Tabela II.

Ainda foram utilizadas balança microanalítica eletrônica modelo BE22 da Mettler para as pesagens e uma prensa hidráulica modelo HTP40 da H. G. Herzog para a preparação de pastilhas prensadas.

Tabela II

Condições de Operação Estabelecidas no Espectrômetro de Raios-X

ELEMENTO	Sn	Fe	Cr	Ni
Radiação Característica	$K\alpha$ (n = 1) 0,490 A	$K\alpha$ (n = 1) 1,936 A	$K\alpha$ (n = 1) 2,289 A	$K\alpha$ (n = 1) 1,658 A
Tubo	Cr	W	W	W
Excitação	40 mA; 40 kV	30 mA; 40 kV	50 mA; 40 kV	60 mA; 40 kV
Tempo fixo contagem	40 s	40 s	40 s	40 s
Ângulo de Bragg $2\theta$ : Pico	14,05°	57,54°	69,37°	48,69°
Background	13,50 e 14,60°	56,54 e 58,54°	68,37 e 70,37°	48,14 e 48,99°

### III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As intensidades líquidas das radiações características é a diferença entre a média das contagens no pico e a média das contagens do background individuais. O desvio padrão das contagens líquidas foram obtidas através da lei de propagação de erros.

Foram levantadas curvas de calibração para os elementos Sn, Fe, Cr e Ni inter-relacionando as intensidades líquidas com a concentração do elemento em questão (respectivamente Figuras 1, 2, 3, 4).

A determinação quantitativa dos elementos em amostras de Zircaloy-4 foi realizada por meio de suas respectivas equações da reta padrão.

As intensidades líquidas experimentais, concentração de padrões e amostras utilizadas, bem como o teor determinado para os 4 (quatro) elementos encontram-se relacionada nas Tabelas III, IV, V e VI.

A reprodutibilidade do método foi verificada pelas análises estatísticas<sup>(4)</sup> como:

- a) determinação do coeficiente de correlação;
- b) verificação da hipótese da linearidade das curvas de calibração;
- c) comprovação dos parâmetros  $a = 0$  e  $b = 1$ .

Dentro de um nível de significância de 0,05 os resultados indicam a linearidade dos pontos e ausência de erro sistemático.

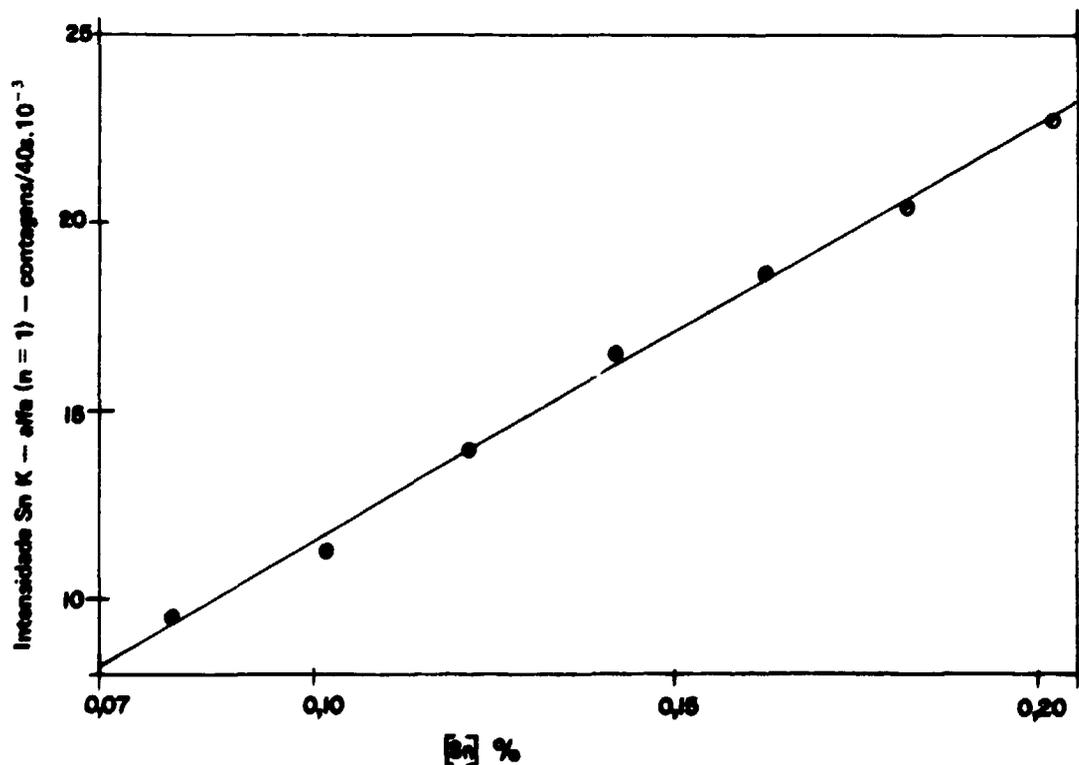


Figura 1 – Curva de calibração para o Sn – Intensidade fluorescente da radiação Sn K – alfa (n = 1) em função da concentração de estanho.

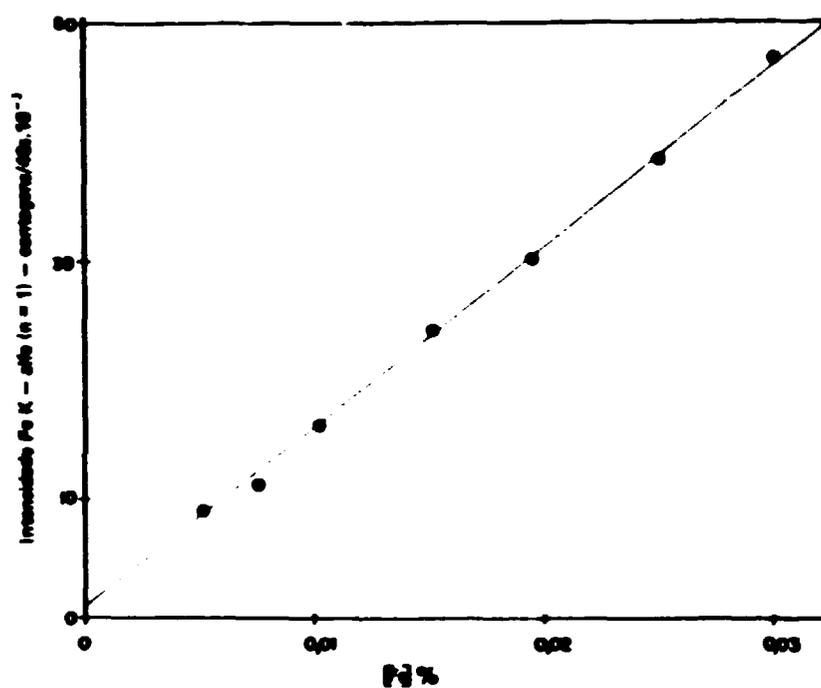


Figura 2 - Curva de calibração para o ferro - Intensidade fluorescente da radiação Fe K - alfa (n = 1) em função da concentração de ferro.

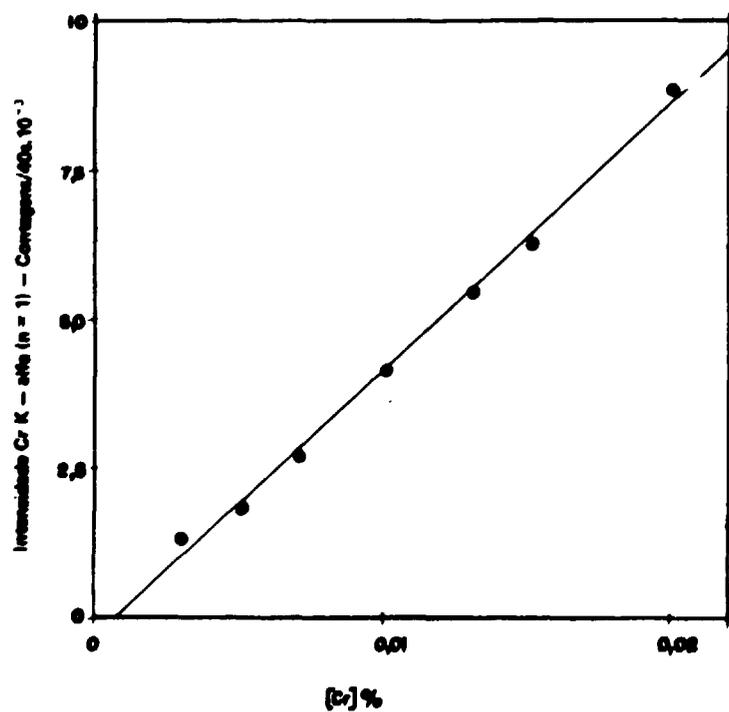


Figura 3 - Curva de calibração para o cromo - Intensidade fluorescente da radiação Cr K - alfa (n = 1) em função da concentração de cromo.

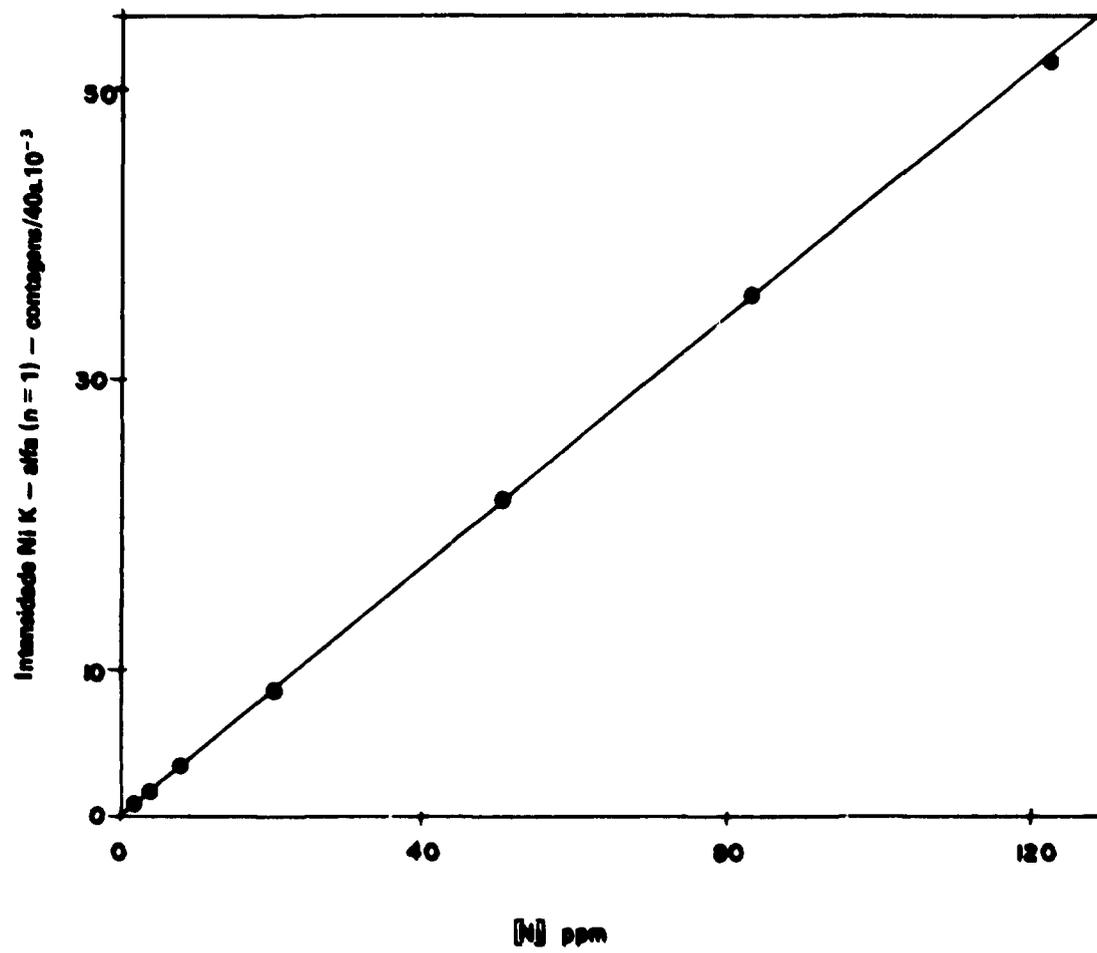


Figura 4 - Curva de calibração para o níquel - Intensidade fluorescente da radiação NiK - alfa (n = 1) em função da concentração de níquel.

Tabela III

Determinação de Estanho em Zircaloy - 4

PAST. Nº	INTENSIDADE LIQ. N (CONTAGENS/40s)	[ Sn ] %	[ DILUIÇÃO DA AMOSTRA ] %	[ Sn ] DETERM. %
P-1	9 522 ± 321	0,08044	—	—
P-2	11 289 ± 356	0,10149	—	—
P-3	13 944 ± 232	0,12161	—	—
P-4	16 488 ± 358	0,14152	—	—
P-5	18 501 ± 228	0,16219	—	—
P-6	20 473 ± 264	0,18169	—	—
P-7	22 758 ± 206	0,20151	—	—
A-1	15 367 ± 289	—	10,02034	1,341
A-2	15 521 ± 294	—	10,03484	1,363
A-3	15 685 ± 362	—	10,00004	1,373
A-4	15 100 ± 416	—	10,00355	1,316
A-5	14 946 ± 282	—	10,00470	1,306
A-6	15 579 ± 316	—	10,02864	1,369
A-7	15 187 ± 310	—	10,02960	1,325

O teor de estanho determinado na amostra é: [ Sn ] = 1,34 ± 0,03%.

Tabela IV

Determinação de Ferro em Zircaloy - 4

PAST. Nº	INTENSIDADE LIQ. N (CONTAGENS/40s)	[ Fe ] %	[ DILUIÇÃO DA AMOSTRA ] %	[ Fe ] DETERM. %
P-1	8 830 ± 204	0,00514	-	-
P-2	11 348 ± 103	0,00712	-	-
P-3	16 346 ± 245	0,01020	-	-
P-4	24084 ± 188	0,01518	-	-
P-5	30 042 ± 219	0,01967	-	-
P-6	38 858 ± 133	0,02516	-	-
P-7	47 187 ± 168	0,03013	-	-
A-1	28 321 ± 248	-	10,02034	0,1808
A-2	24 567 ± 391	-	10,03483	0,1558
A-3	27 495 ± 256	-	10,00004	0,1755
A-4	28 096 ± 227	-	10,00355	0,1788
A-5	28 129 ± 148	-	10,00470	0,1796
A-6	29 212 ± 267	-	10,02884	0,1882
A-7	26 383 ± 253	-	10,02950	0,1677

O teor de ferro determinado na amostra é: [ Fe ] = 0,18 ± 0,01%.

Tabela V

Determinação de Crômio em Zircaloy - 4

PAST. Nº	INTENSIDADE LIQ. N (CONTAGENS/40s)	[ Cr ] %	[ DILUIÇÃO DA AMOSTRA ]%	[ Cr ] DETERM. %
P-1	1 318 ± 67	0,00305	-	-
P-2	1 834 ± 98	0,00516	-	-
P-3	2 713 ± 159	0,00713	-	-
P-4	4 172 ± 93	0,01013	-	-
P-5	5 457 ± 115	0,01310	-	-
P-6	6 278 ± 92	0,01511	-	-
P-7	8 915 ± 112	0,02018	-	-
A-1	3 933 ± 120	-	10,02034	0,0853
A-2	3 546 ± 76	-	10,03483	0,0866
A-3	3 624 ± 71	-	10,00004	0,0888
A-4	3 646 ± 84	-	10,03549	0,0888
A-5	3 549 ± 104	-	10,00470	0,0869
A-6	3 490 ± 123	-	10,02860	0,0854
A-7	3 317 ± 76	-	10,02950	0,0815

O teor de crômio determinado na amostra é: [ Cr ] = 0,098 ± 0,004%.

Tabela VI

Determinação de Níquel em Zircaloy - 4

PAST. Nº	INTENSIDADE LIQ. N (CONTAGENS/40s)	[ Ni ] ppm	[ DILUIÇÃO DA AMOSTRA ] %	[ Ni ] DETERM. ppm
P-1	998 ± 210	2,03	—	—
P-2	1 813 ± 210	4,06	—	—
P-3	3 588 ± 163	8,26	—	—
P-4	8 751 ± 146	20,30	—	—
P-5	21 895 ± 252	50,61	—	—
P-6	35 846 ± 269	83,41	—	—
P-7	51 834 ± 356	122,54	—	—
A-1	680 ± 169	—	10,02034	11,74
A-2	879 ± 215	—	10,03483	16,40
A-3	946 ± 181	—	10,00004	15,68
A-4	544 ± 150	—	10,03549	8,52
A-5	796 ± 137	—	10,00470	14,49
A-6	847 ± 209	—	10,02884	15,66
A-7	765 ± 179	—	10,02950	13,73

O teor de níquel determinado na amostra é: [ Ni ] = 14 ± 3 ppm.

Os limites mínimos de detecção teórico foram calculados, para condições experimentais específicas deste trabalho, baseando-se no conceito 3 sigma. A precisão do método foi calculado em termos de coeficiente de variação percentual (Tabela VII).

Tabela VII

Comparação entre a Especificação Química e Determinada dos Elementos Sn, Fe, Cr e Ni em Zircaloy-4

ELEMENTO	Sn	Fe	Cr	Ni
Especificação química	1,2 – 1,7 %	0,18 – 0,24%	0,07 – 0,13 %	40 ppm máx.
Composição determ.	1,34 ± 0,03%	0,18 ± 0,01%	0,088 ± 0,004%	14 ± 3 ppm
LMDT (ppm)	46	1,3	3	0,84
Precisão – Coef. Variação (V)	2,24%	6,54%	4,54%	21,43%

Dentro do intervalo de concentração utilizada para a determinação dos elementos, a precisão obtida é boa para Sn (V = 2,24%), Fe (V = 6,54%) e Cr (V = 4,54%). A precisão do Ni (V = 21,43%) é aceitável dentro dos limites do erro estatístico para um método de análise considerando que ela é dependente da concentração<sup>(2)</sup>.

O limite mínimo de detecção teórico dos elementos demonstra que a faixa de concentração utilizada e condições experimentais otimizadas são adequadas para a determinação de Sn, Fe, Cr e Ni em amostras de Zircalloys.

A vantagem do método analítico aqui proposto reside na facilidade de preparação de amostras demonstrado na rapidez da análise. Assim ele é perfeitamente apropriado para ser utilizado em controle analítico rotineiro da qualidade.

#### IV – CONCLUSÃO

Um método de análise quantitativa dos elementos Sn, Fe, Cr e Ni para fins de controle de qualidade em Zircalloys foi estabelecido.

O método demonstrou uma perfeita aplicabilidade em rotinas de controle do processo e do produto na fabricação de Zircalloys.

Os elementos determinados neste trabalho Sn, Fe, Cr e Ni não satisfazem todas as exigências do controle analítico dos Zircalloys. Para tanto, os elementos O, N, H, C e Hf deverão ser ainda determinados.

Um equipamento para extração de O, N, e H ocultos em Zircalloys já está em fase de conclusão onde uma alíquota do gás será analisado no espectrômetro de massa.

## AGRADECIMENTO

Este trabalho foi realizado com o suporte financeiro da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

## ABSTRACT

The analytical characterization of zircaloy-2 and zircaloy-4 is intimately connected with the determination of Sn, Fe, Cr, Ni, O, N, H and Hf.

In this paper is described an analytical method developed in this laboratory for the determination of metallic elements like Sn, Fe, Cr and Ni using the technique of X-ray fluorescence.

The samples are prepared in the form of double-layer pellets using boric acid as a binding agent.

The zircaloy-4 is dissolved in hydrofluoric acid and the metallic elements are converted to fluorides. The standard samples used for calibration are prepared from synthetic materials.

The elements are determined by measuring the characteristic first order K  $\alpha$  lines. A Zircaloy-4 sample analysed yielded the following values: Sn =  $1.30 \pm 0.03\%$ , Fe =  $0.18 \pm 0.01\%$ , Cr =  $0.088 \pm 0.004\%$  and Ni =  $14 \pm 3$  ppm.

The reproducibility, precision, as well as the theoretical limit of detection of the method are discussed.

The determination of the elements O, N and H present as occluded gas in the zircaloy is nearing completion. These analyses are being carried out by a Mass Spectrometric technique where an aliquot of the released gas is analysed.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. CHANDOLA, L. C.; MACHADO, J. J.; MOHILE, A. N. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by X-ray fluorescence technique. *J. Radioanal Chem.*, 34:389 - 391, 1976.
2. CHANDOLA, L. C. & MOHILE, A. N. Determination of rare earth impurities in praseodymium oxide and oxalate by X-ray fluorescence technique. *Curr. Sci.*, 46(9):299-300, 1977.
3. NALINOV, V. V. *The applications of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon Press. 1963. (ADIWES international series in chemistry).
4. PARFENOV, B. G.; GERASIMOV, V. V.; VENEDIKTOVA, G. I. *Corrosion zirconium and zirconium alloys*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1969.
5. WEINDINGER, A. G. Status of process and product control in zircaloy technology for nuclear fuel application. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Quality in nuclear fuel technology: regional seminar*, Buenos Aires, November 19-22, 1979.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telefónico – IPENUCLEAR**  
**Telex – (011) 23592 - IPEN - BR**