

BR87 15738

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS  
EM ZIRCALOY 2 E 4**

**Luiz Carlos de Paula Leite e Antonio Roberto Lordello**

**PUBLICAÇÃO IPEN 107**

**JUNHO/1987**

**SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS  
EM ZIRCALOY 2 E 4**

**Luiz Carlos de Paula Reino e Antonio Roberto Lordello**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

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

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11**

**IMPURITIES  
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS  
SPECTROSCOPY  
ZIRCALOY 2  
ZIRCALOY 4**

# DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM ZIRCALLOY 2 E 4

Luiz Carlos de Paula Reino e Antonio Roberto Lordello

## RESUMO

Apresenta-se um método para a determinação espectrográfica de Hf, Co, Mo, Pb, Ti, V, Al, Si, W, Cu, Mg, Mn, B e Cd em zircaloys 2 e 4. Na determinação de háfnio utiliza-se como tampão espectrográfico 10%  $\text{CuF}_2$  em relação ao zircaloy oxidado previamente; as amostras são colocadas em eletrodos de cratera pouco profunda do tipo Scribner Mullin e excitadas em um arco de corrente contínua. Para os demais elementos empregou-se a técnica de destilação fracionada e 25%  $\text{AgCl}$  como carregador espectroquímico. A precisão do método situa-se em uma faixa de 4% para o cobre até 29% para o boro. Para a maior parte dos elementos, todavia, o desvio padrão relativo não excede a 17%.

## SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF IMPURITIES IN ZIRCALLOY 2 AND 4

## ABSTRACT

A method has been developed for the determination of Hf, Co, Mo, Pb, Ti, V, Al, Si, W, Cu, Mg, Mn, B and Cd in zircaloy 2 and 4. For hafnium determination 10 %  $\text{CuF}_2$  is added as spectrographic buffer on a previously oxidized zircaloy; the samples are loaded in a shallow cup electrode of Scribner Mullins type and excited in a direct current arc. The carrier distillation technique has been used for the other elements. Better results were obtained with 25%  $\text{AgCl}$  as carrier. The precision of the method varies from 4% for copper to 29% for boron but it does not exceed 17% for most elements.

## I. INTRODUÇÃO

O zircaloy foi desenvolvido como um material estrutural para reatores nucleares devido a sua baixa seção de choque de absorção de neutrons (aproximadamente 0,2 barns), alta resistência a corrosão e propriedades mecânicas favoráveis. Algumas propriedades do zircônio (refratariedade, resistência aos efeitos de água e vapor) são melhoradas pela adição de pequenas quantidades de estanho, ferro, cromo e níquel. As ligas que contêm esses elementos são conhecidas como zircaloy. Diversos componentes que utilizam o zircaloy em sua fabricação tais como revestimento de elemento ou tubos guia para barra de controle, desempenham funções específicas em relação à área nuclear.

O zircaloy-4 é universalmente a liga de zircônio mais utilizada no revestimento de combustíveis

para reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) e HWR (Heavy Water Reactor), em tubos guias do PWR e como espaçadores em todos os tipos de reatores HWR e LWR (Light Water Reactor).

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

Devido às pequenas variações desses tipos de ligas (Zircaloy 2 e 4) quanto ao conteúdo de estanho (1,2 a 1,7%), optou-se pelo desenvolvimento de um método geral, empregando-se padrões que contêm 1,5% de estanho.

O zircaloy para uso nuclear segue uma especificação rigorosa de pureza. A Tabela I fornece os limites permissíveis máximos de impurezas em zircaloy 2 e 4.

Bowles<sup>(3)</sup>, para a determinação de impurezas em zircaloy 2 e 4, usou a técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP). Os coeficientes de variação estão em uma faixa de 4 a 10%.

Roca<sup>(4)</sup>, aplicou a técnica de destilação fracionada para os diferentes elementos, agrupando-os segundo suas características em dois grupos. Em um deles os elementos foram determinados com o emprego de AgCl como carreador; no outro, utilizou-se o SrF<sub>2</sub>. Devido à pouca sensibilidade alcançada para o Hf com a destilação fracionada, empregou-se a técnica da combustão total.

Tabela I

Secção Nuclear de Choque e Limites Permissíveis de Impurezas em Zircaloys para fins Nucleares<sup>(1)</sup>

Elemento	Secção Nuclear de Choque (Barns)	Teor (1) $\mu\text{g/g}$
Al	0,23	75
B	759	0,5
Cd	2450	0,5
Co	37	20
Cu	3,8	50
Hf	105	100
Mg	0,063	20
Mn	13,3	50
Mo	2,6	50
Pb	0,17	-
Si	0,16	120
Ti	6,1	50
W	19	100
V	4,9	-

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e Materiais

Espectrógrafo de emissão: montagem Ebert de 3,4m da Jarrell-Ash Co.

Fonte de excitação: modelo Standard Varisource da Jarrell Ash Co.

Fotoprocessador: com controle termostático de temperatura da Jarrell Ash Co.

Eletrodos: grafita-Grau AGKSP - de procedência da National Carbon Company.

Anodo	AGKSP	L-4031	e	9066
Catodo	SPK	L-4236		
Suporte	AGKSP	L-3919	e	9068

Homogeneizador mecânico: Wig-L-Bug, da Crescent-Dental MFG Co.

#### Preparação das Amostras de Referência

As amostras de referências foram preparadas a partir do óxido de zircônio de pureza espectrográfica (Johnson Matthey) contendo 1,5% de estanho na forma de  $\text{SnO}_2$ . Preparou-se inicialmente um padrão concentrado (I) adicionando-se a essa matriz ( $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ ) os óxidos dos diversos elementos, todos eles de pureza espectrográfica.

As demais amostras foram sintetizadas por meio de diluições sucessivas do concentrado I com a matriz zircaloy ( $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ ).

Os elementos B e Cd foram adicionados diretamente na amostra 1, por meio de alíquotas de soluções padrão desses elementos. Posteriormente, a amostra foi seca sob uma lâmpada de raios infravermelho e homogeneizada.

Embora as amostras de referência tenham sido preparadas em matriz de  $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ , os teores das impurezas são expressos em relação ao zircaloy metálico. A tabela II ilustra a composição dessas amostras de referência.

#### Preparação de Amostras

Lavam-se 3 g, aproximadamente, de zircaloy com acetona e, posteriormente, com HCl (1:1) contendo algumas gotas de HF até produzir um ataque superficial. Seca-se a amostra em uma estufa a  $110^\circ\text{C}$  e calcina-se primeiro a aproximadamente  $250^\circ\text{C}$  durante 30 minutos e, posteriormente, a  $900^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas, tendo a precaução de remover a amostra com a espátula de platina dentro do próprio cadinho várias vezes durante esse período de tempo.

O óxido obtido é homogeneizado no Wig-L-Bug durante 15 minutos.

#### Preparação dos Eletrodos

Determinação de Hf: as amostras são misturadas com 10%  $\text{CuF}_2$  (m/m), transferidas para frescos de poliestireno e homogeneizadas no Wig-L-Bug. Pesam-se 40 mg de cada mistura, em triplicata, e transferem-se para eletrodos de grafita AGKSP L 4031.

Determinação dos demais elementos: as amostras são misturadas com 25% AgCl. Pesam-se 120mg de cada mistura, em triplicata, e transfere-se para eletrodos de grafita AGKSP 9066. A amostra contida no eletrodo é perfurada com o estilete usado na técnica de destilação fracionada com carreadores.

As condições experimentais para a determinação dos dois grupos de impurezas em zircaloy estão descritas na Tabela III.

**Tabela II**

Composição das Amostras de Referência de Impurezas em Zircalloys. Preparação em uma Base de  $ZrO_2$  - 1,5%  $SnO_2$ .

Teores Expressos em Base de Zircaloy Metálico.

Elementos	Conc. I %	Conc. II %	Padrão 1 $\mu g/g$	Padrão 2 $\mu g/g$	Padrão 3 $\mu g/g$	Padrão 4 $\mu g/g$	Padrão 5 $\mu g/g$	Padrão 6 $\mu g/g$	Padrão 7 $\mu g/g$
Al, Co, Mo, Pb, Ti, V Hf, Si, W	2	0,2	500	200	100	50	20	10	5
Cu, Mg, Mn	1	0,1	250	100	50	25	10	5	2,5
B, Cd	—	—	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05

Tabela III

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica de Impurezas em Zircaloys 2 e 4.

Rede de Difração . . . . .	15.000 linhas por polegada
Posição da Rede de Difração . . . . .	09: 75 e 10: 08 para cobrir a região de 220nm a 350 nm
Fenda do Espectrógrafo . . . . .	10 $\mu$ de abertura
Filtro Óptico . . . . .	42,5% transmitância
Placas Fotográficas . . . . .	Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1)
Revelação . . . . .	Revelador D-19 Kodak, 3 minutos a 18° C
Largura da Fenda do Microfotômetro . . . . .	5 $\mu$
Altura da Fenda do Microfotômetro . . . . .	0,7 mm
<b>Determinação de B, Cd, Si, Mg, Cu, Co, Mo, Pb, Ti, V, Al, W, Mn</b>	
Tempo de Exposição/Amperagem . . . . .	12 segundos a 5 ampères e 45 segundos após atingir 10 ampères
Distância entre o Catodo e o Anodo (GAP) . . . . .	4 mm
Carga do Anodo (AGKSP 9086) . . . . .	120 mg de amostra
<b>Determinação de Hf</b>	
Tempo de Pré- Exposição . . . . .	20 segundos
Tempo de Exposição . . . . .	90 segundos
Amperagem . . . . .	15 ampères
Distância entre o Catodo e o Anodo (GAP) . . . . .	4 mm
Carga do Anodo (AGKSP L-4031) . . . . .	40 mg de amostra

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Técnicas Espectrográficas Empregadas

Optou-se pela técnica da destilação fracionada com corretores devido ao fato da matriz zircaloy ser um material refratário e, portanto, adequado à aplicação dessa técnica para a determinação de micro-constituintes de média a alta volatilidade. O emprego de 25% de AgCl resultou ser adequado para a determinação de Al, Co, Mo, Pb, Ti, V, Si, W, Cu, Mg, Mn, B e Cd, obedecendo a um compromisso entre sensibilidade de detecção e precisão de resultados.

Com o intuito de melhorar a estabilidade do arco elétrico, empregou-se um recurso, pouco difundido, de se iniciar a queima com uma amperagem mais baixa e, após um certo tempo, aumentá-la até o valor desejado. Esse procedimento diminui a projeção e perda de amostra durante o início do arco elétrico, favorecendo uma volatilização mais lenta e estável do material contido no eletrodo. No caso presente as amostras foram excitadas a 5A durante 12 segundos; em seguida, a corrente é aumentada gradativamente de 5 a 10A, contando-se um tempo de 45 segundos após atingir esta amperagem. O elemento háfnio não pode ser determinado por essa técnica.

Para a determinação do Hf empregou-se uma técnica em que a amostra é colocada em um eletrodo de cratera pouco profunda e excitada em um arco de corrente contínua. Para a determinação de Hf em zircaloy, escolheu-se o elemento zircônio como padrão interno, por apresentar uma volatilização semelhante ao háfnio.

#### Curvas Analíticas e Intervalos de Concentração

As curvas analíticas foram construídas a partir dos resultados obtidos pela excitação em triplicata, dos diferentes padrões.

Os intervalos úteis de determinação dos catorze elementos que se encontram na Tabela IV correspondem ao emprego dos padrões discriminados na Tabela II e excitação conforme as condições experimentais da Tabela III.

Tabela IV

Intervalo Útil de Determinação de 14 Elementos em Zircaloy Segundo o Método Proposto  
(Valores Indicados em  $\mu\text{g}$  Impureza/g Zircaloy)

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Intervalo de Determinação ( $\mu\text{g/g}$ )
Al	256,79	20 - 500
B	249,77	1,2 - 6,2
Cd	228,80	0,5 - 5,0
Co	304,40	10 - 200
Cu	261,83	10 - 250
Hf	264,14	80 - 530
Mg	294,21	10 - 250
Mn	259,37	2,5 - 100
Mo	313,25	10 - 500
Pb	283,30	5 - 200
Si	251,43	20 - 500
Ti	264,66	20 - 500
W	272,43	10 - 500
V	318,34	5 - 200
Zr	265,30	

No caso dos elementos Hf e B o limite inferior de determinação ficou restrito a teores mais baixos devido a presença desses elementos no branco.

#### Precisão do Método Espectroquímico

A precisão foi calculada em termos do coeficiente de variação <sup>(2)</sup> referente a um ponto intermediário da curva analítica. Realizaram-se os cálculos sobre doze (12) determinações para cada elemento e os resultados estão na Tabela V. Coeficientes de variação de 15 - 20% são compatíveis com as técnicas de análise espectrográfica que empregam o arco de corrente contínua como fonte de excitação. Para o elemento háfnio a precisão em termos de coeficiente de variação com o uso do padrão interno é de 17%, enquanto o mesmo processo sem o uso do padrão interno apresenta um coeficiente mais elevado. Neste trabalho apenas o Mo, B e Cd apresentaram um coeficiente de variação, superior a 20%. No geral, o método apresentou uma boa precisão.

Tabela V

Precisão do Método Espectroquímico

Elemento	Desvio Padrão Relativo (%)	Elemento	Desvio Padrão Relativo (%)
Al	11	Mn	13
B	29	Mo	22
Cd	25	Pb	7
Co	10	Si	13
Cu	4	Ti	10
Hf	17	W	13
Mg	10	V	17

Sendo:

$$C = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

S = Desvio padrão;  $\bar{X}$  = média aritmética de doze determinações

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à chefia do Departamento de Processos Especiais, na pessoa do Dr. Sperr Penha Morato, pelo apoio recebido. Este trabalho recebeu suporte financeiro da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard specification for wrought zirconium alloy seamless and welded tubes for nuclear service*. 1977 (ASTM-B-353-77a). In ANNUAL book of ASTM standard, part. 45: Nuclear standards. p. 143-60.
2. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemic. analysis*. Reading Mass., Addison Wesley, 1961. p. 116-8.
3. BOWLES, K. Methods and procedures of chemical analysis of zircaloy tubing. In: VOLLATH, D. ed. *Practical experience in the application of quality control in water-reactor fuel fabrication, seminar held at Karlsruhe on 12-16 March, 1984*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, July 1984. (KfK - 3777).
4. ROCA, M. *Manual de Laboratório*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, División de Química Analítica, Sección de Espectroscopia. (E. S. 0105/1-3). (Publicação interna).