



**DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO NO AÇO  
ATRAVÉS DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV**

**Cleves Eraldo Colado**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 043**

**FEVEREIRO/1978**

**DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO NO AÇO  
ATRAVÉS DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV**

Cleves Eraldo Calado

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Engenharia" – Orientador Prof. Dr. Leo Holland.  
Apresentada e defendida em 18 de maio de 1977.  
à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

**APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO/1977**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinech – Presidente  
Roberto D'Utre Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pivroni

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)  
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"  
SÃO PAULO – BRASIL

## ÍNDICE

	Página
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – Importância da Determinação do Oxigênio nos Aços .....	1
1.2 – Considerações sobre a Análise do Oxigênio no Aço Durante a sua Produção .....	3
1.3 – Métodos de Determinação de Oxigênio nos Aços, Utilizados na Siderurgia .....	3
1.4 – Objetivo .....	4
<b>2 – ANÁLISE DO OXIGÊNIO POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV</b> .....	<b>4</b>
2.1 – Equação da Ativação .....	5
2.2 – Determinação da Massa de Oxigênio .....	7
2.3 – Equipamento Necessário .....	7
2.3.1 – Fonte de Nêutrons .....	7
2.3.1.1 – Aceleradores com Bomba de Vácuo .....	9
2.3.1.2 – Aceleradores Tipo Tubo Selado .....	10
2.3.2 – Sistema de Transferência .....	11
2.3.3 – Sistema de Contagem .....	11
2.3.4 – Normalização do Fluxo .....	11
<b>3 – SISTEMA IMPLANTADO E PROCEDIMENTO SEGUIDO NA SUA UTILIZAÇÃO</b> .....	<b>13</b>
3.1 – Fonte de Nêutrons .....	13
3.2 – Sistema de Transferência .....	16
3.3 – Sistema de Contagem da Amostra .....	16
3.4 – Monitor do Fluxo de Nêutrons .....	17
3.5 – Sistema de Controle Automático do Ciclo de Análise .....	23
3.5.1 – Condições de Utilização .....	23
<b>4 – FONTES DE ERRO</b> .....	<b>24</b>
4.1 – Erro Inerente ao Processo Estatístico de Contagem de Radiação .....	24
4.1.1 – “Erro Esperado” na Contagem da Amostra .....	26
4.1.2 – “Erro Esperado” na Contagem do Monitor .....	28
4.1.3 – “Erro Esperado” na Determinação da Contagem Normalizada da Amostra .....	29
4.2 – Erros Associados ao Equipamento Utilizado nas Medidas “Erros Experimentais” .....	30
4.2.1 – Variação nos Tempos .....	30
4.2.2 – Incerteza nas Dimensões e Densidade das Amostras .....	31

4.2.2.1	Densidade .....	32
4.2.2.2	Volume .....	32
4.2.3	Diferenças de Atenuação de Nêutrons e de Auto-Absorção dos Gamas .....	33
4.2.3.1	Atenuação de Nêutrons .....	34
4.2.3.2	Auto-Absorção dos Gamas .....	36
4.2.4	Variação da Posição das Amostras nos Terminais de Irradiação e de Contagem. ....	38
4.2.4.1	Terminal de Irradiação .....	38
4.2.4.2	Terminal de Contagens .....	44
4.2.5	Variações no Diâmetro e Uniformidade do Feixe de Dêuterons .....	44
4.2.6	Instabilidade no Sistema de Contagem .....	45
4.2.7	Interferências nas Contagens .....	45
4.2.7.1	Contagens Originadas pela Radiação de Fundo .....	46
4.2.7.2	Contagens Originadas por Outros Elementos .....	46
4.2.7.3	Contagens Originadas por "Empilhamento" .....	48
4.2.7.4	Contagens Originadas pela Possível Contaminação das Amostras com Óxido de Alumínio .....	48
4.2.7.5	Perda de Contagem por "Saturação" ou por "Tempo Morto" .....	48
4.3	Resumo dos Possíveis Erros .....	48
<b>5</b>	<b>EXPERIÊNCIAS REALIZADAS .....</b>	<b>50</b>
5.1	Medidas do Efeito de "Empilhamento" das Contagens e dos Erros Ocasionados pela Combinação da Variação da Posição das Amostras nos Terminais, Instabilidade dos Sistemas de Contagem e Instabilidade do Feixe .....	51
5.2	Medida de $\sigma_{eq}$ , Reduzindo a Influência das Variações da Amostra nos Terminais .....	51
5.3	Calibração do Sistema .....	51
5.3.1	Verificação da Homogeneidade da Distribuição de Oxigênio nos 5 Bastões de Aço .....	53
5.3.2	Calibração do Sistema para Amostra com Diâmetro Pequeno ( $\phi = 0,63$ cm) ..	54
5.3.3	Calibração do Sistema para Amostras de Diâmetro Normal ( $\phi = 2,21$ cm) .....	55
5.4	Determinação da Quantidade de Oxigênio em 18 Amostras de Aço, e Medida de Precisão e Reprodutibilidade do Sistema .....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>61</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>

# DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO NO AÇO ATRAVÉS DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV

Cleves Eraldo Calado

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado o sistema de análise por ativação com nêutrons de 14 MeV desenvolvido com o intuito de determinar a quantidade de oxigênio contida nos aços. As amostras de aço (cilindricas de 2,21 x 0,94 cm de altura) são irradiadas com os nêutrons de 14 MeV, produzidos por um acelerador Van de Graaf de 400 kV através da reação  $^1\text{H}(d,n)^4\text{He}$ . Após irradiada, a amostra é transferida pneumaticamente através de um tubo de seção transversal retangular, para o local de contagem, onde sua atividade é medida com um detector de NaI(Tl) de 7,6 x 7,6 cm.

A determinação da quantidade de oxigênio é feita ao comparar-se as contagens fornecidas pela amostra com as da amostra padrão, com quantidade de oxigênio conhecida e utilizada nas mesmas condições. As variações do fluxo são corrigidas, irradiando-se e contando-se simultaneamente com a amostra analisada, uma amostra de água que permanece fixa a aproximadamente 30 cm do alvo.

É feita uma análise detalhada dos principais erros que podem afetar as medidas. O resultado das medidas feitas em várias amostras de aço, mostram que os desvios nas medidas são devidos principalmente ao erro inerente ao processo de desintegração radioativa e ao erro na constante de calibração do sistema. A precisão em cada medida depende da quantidade de oxigênio contida na amostra e é de  $\sim 12\%$  para um nível de 30 ppm e  $\sim 4\%$  para um nível de 300 ppm. A sensibilidade é de  $\sim 5$  a 2 ppm e a análise é feita num tempo inferior a 1 minuto. São sugeridas algumas modificações para o caso de se necessitar de melhor precisão e sensibilidade na análise.

## 1 – INTRODUÇÃO

A crescente evolução tecnológica e industrial, tem evidenciado a necessidade de se dispor de aços com especificações precisas quanto à sua composição e quanto ao nível de impurezas presentes. São cada vez mais numerosas as aplicações em que estes materiais devem suportar condições extremas de temperatura, corrosão, solicitações mecânicas, etc., nas quais a presença de impurezas, mesmo em pequena concentração, pode afetar o comportamento dos mesmos.

A indústria siderúrgica, por ser uma indústria de base que requer volumosos investimentos e consome quantidades substanciais de matérias primas, deve manter-se atenta no sentido de aprimorar os seus métodos de controle, visando a atender não só à demanda dos aços, como também a uma otimização dos gastos e a uma utilização racional das matérias primas.

### 1.1 – Importância da Determinação do Oxigênio nos Aços

Durante a produção dos aços, uma das atividades principais é a oxidação do carbono e dos elementos indesejáveis (impurezas)<sup>(58)</sup>. Pelo método comumente utilizado, o oxigênio é introduzido em grandes quantidades nos conversores, e combina-se com estes elementos, produzindo calor e reduzindo as impurezas, transferindo-as para a escória. Parte do oxigênio, no entanto, fica dissolvido no aço líquido e sua determinação é necessária para um melhor controle da quantidade de oxigênio introduzida<sup>(9,10)</sup>, para estimar a quantidade de desoxidante e/ou elementos liga a serem adicionados, que devem estar presentes no produto final dentro de teores pré-estabelecidos<sup>(39)</sup>.

o controle da quantidade de oxigênio introduzida no conversor, a partir de sua determinação no aço líquido, baseia-se no fato de que a relação carbono x oxigênio é aproximadamente constante<sup>(9,26)</sup> e, portanto, com a determinação do oxigênio, é possível estimar a quantidade de carbono. Na fabricação de aços de baixo teor de carbono, por exemplo, esta estimativa de C permite tomar, tipicamente, uma das seguintes decisões<sup>(11)</sup>:

- a)  $C > 0,07\%$  – nova injeção de oxigênio, para queima do excesso de carbono;
- b)  $0,07\% > C > 0,04\%$  – O processo de queima está encerrado;
- c)  $C < 0,04\%$  – o aço foi superoxidado, e o nível de oxigênio precisa ser diminuído pela adição de desoxidante.

Por outro lado, o nível de oxidação em que foi deixado o aço líquido é que vai governar o seu comportamento durante a solidificação nos moldes. De acordo com este comportamento, são produzidos basicamente três tipos de aços: acalmados, semi-acalmados e efervescentes<sup>(48,59)</sup>, cada um deles com diferentes características e campos de aplicação.

Na fabricação de aços acalmados, em que o produto é bastante homogêneo, há necessidade de se remover totalmente o oxigênio e isto é conseguido através da adição da quantidade correta de desoxidante (Al, Si, etc.) ao aço líquido.

Para produção dos aços semi-acalmados, o aço líquido deve ser deixado com um nível de oxigênio conveniente, para que a evolução gasosa (formação de CO) seja capaz de compensar a contração do metal durante a solidificação. Finalmente, nos aços efervescentes, o nível de oxigênio a ser deixado deve permitir a intensa evolução gasosa, característica da efervescência, responsável pela formação, nos lingotes, de uma camada superficial de elevado grau de pureza.

A quantidade de desoxidante a ser utilizada em cada caso, depende do teor de oxigênio contido no aço líquido. Como há possibilidade de reoxidação do metal ao ser transferido para a panela que o levará aos moldes, pode ser necessário uma complementação da desoxidação, na panela ou mesmo no molde. O conhecimento preciso da quantidade de desoxidante e do instante (ou instantes) em que deve ser utilizado, está ligado ao conhecimento e controle das condições de operação particulares de cada aciaria, e é ainda objeto de pesquisa no campo metalúrgico<sup>(39,59)</sup>.

Vale salientar que o oxigênio contido no aço líquido, passa a existir sob a forma de inclusões óxidas após a solidificação do metal, e que a utilização de desoxidante em excesso leva a um acúmulo do mesmo no metal solidificado. Tanto a presença dos óxidos como dos desoxidantes têm influência negativa na qualidades dos aços<sup>(8,40)</sup>.

A presença de óxidos nos aços, constitui a causa mais comum do desgaste prematuro de ferramentas em máquinas automáticas. Nas chapas laminadas destinadas a estampagem profunda, provocam o aparecimento de defeitos que podem inutilizar o produto. Exercem também influência negativa sobre a resistência à fadiga<sup>(40)</sup>. Estudos realizados por Entringer<sup>(15)</sup>, indicam que nos aços de baixo carbono ( $C < 0,04\%$ ), um nível de oxigênio acima de 100 ppm (partes por milhão em peso), pode ser responsabilizado pela fragilidade anormal encontrada nestes aços, após deformação plástica em alta temperatura. O efeito do oxigênio é também marcante nas propriedades mecânicas das ligas aço-cromo (26 a 28% de cromo); uma redução na quantidade de oxigênio de 800 para 80 ppm, elimina inteiramente a tendência deste material para fragilidade em alta temperatura<sup>(61)</sup>. No ferro, um nível de oxigênio acima de 30 ppm, provoca fragilidade intergranular e aumenta a temperatura de transição de fratura dúctil para fratura frágil: ao nível de 20 ppm a temperatura de transição é  $\sim -10^{\circ}\text{C}$ , em 37 ppm é de  $\sim 18^{\circ}\text{C}$ , em 46 ppm passa a ser  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  e em 570 ppm, é  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ <sup>(62,63)</sup>.

## 1.2 - Considerações sobre a Análise do Oxigênio no Aço durante a sua Produção

Como vimos anteriormente, é de grande importância para o aprimoramento das técnicas de controle, que a indústria siderúrgica disponha de um método eficiente de medida da quantidade de oxigênio contida no aço líquido. Este método deve também ser aplicável na verificação da qualidade final do produto. Para satisfazer a estas necessidades ele deve ser:

- a) Rápido, o resultado da análise deve ser conhecido no menor espaço de tempo possível, para que não haja atraso durante a produção do aço;
- b) Sensível, capaz de determinar oxigênio ao nível de alguns ppm;
- c) Preciso, um desvio da ordem de 10% nas medidas parece (1) ser suficiente. Com o aprimoramento das técnicas de controle, uma melhor precisão pode ser necessária;
- d) Representativa
- e) Representativo, ou seja o resultado da análise deve corresponder ao verdadeiro teor de oxigênio contido no aço líquido. Neste sentido, os métodos que requerem amostragem, necessitam que esta seja representativa. Em princípio, as amostras maiores são mais representativas<sup>(51)</sup> - medidas efetuadas com pequenas amostras (0,5 g) retiradas de bastões de aço com 0,6 cm de diâmetro, revelaram que o oxigênio não se distribui uniformemente nestes bastões<sup>(39)</sup>.

Como há necessidade de que a análise seja rápida, os métodos não destrutivos, em princípio, são vantajosos pois permitem a repetição da análise, aumentando a precisão nas medidas, sem perda de tempo com a preparação de novas amostras.

### 1.3 - Métodos de Determinação de Oxigênio nos Aços, Utilizados na Siderurgia

Convencionalmente, a determinação da quantidade de desoxidante a ser utilizada, baseia-se na observação visual do operador quanto ao aspecto da escória e quanto ao comportamento do primeiro lingote no molde<sup>(26,39)</sup>. Esta operação oferece muito pouca precisão quanto ao seu resultado final, o que implica numa grande possibilidade de produção do aço fora das especificações pretendidas.

Dos métodos conhecidos para a determinação de oxigênio em metais, três têm sido utilizados na siderurgia<sup>(8)</sup>: Fusão redutora a vácuo ou sob fluxo de gás inerte, análise por ativação com nêutrons de 14 MeV e medida da força eletromotriz no banho.

A fusão redutora a vácuo, é o método clássico de determinação de oxigênio em metais. As amostras de aço de  $\approx 0,5$  g são colocadas num cadinho de grafite e introduzidas no aparelho entre dois eletrodos. Um pulso de corrente é aplicado aos eletrodos, fundindo a amostra<sup>(8)</sup>. O oxigênio liberado na fusão combina-se com o carbono do cadinho formando CO. Este gás é extraído rapidamente por vácuo (em alguns aparelhos, é, em seguida, oxidado para CO<sub>2</sub>) e a medida do oxigênio é feita a partir da determinação do CO (ou CO<sub>2</sub>) por absorção infravermelha, microcoulometria, etc. Posteriormente<sup>(24)</sup>, ao invés do vácuo, para extrair o CO, foi utilizado um fluxo de gás inerte (argônio, hélio, etc.) mas os resultados obtidos se equivalem. O tempo de análise é da ordem de 2 minutos e a precisão, fornecida pelos fabricantes é da ordem de 2%, para um nível de oxigênio acima de 100 ppm. Estes métodos, no entanto, apresentam alguns inconvenientes, sendo o principal deles a baixa representatividade da análise, decorrente do pequeno tamanho das amostras.

(1) - Esta dúvida deve-se ao fato de não se ter um controle preciso de todos os parâmetros que influenciam a produção dos aços.



O método da medida da força eletromotriz no banho é bastante recente e tem sido aplicado em algumas siderurgias na França<sup>(10,11,44)</sup>. A força eletromotriz entre dois elétrodos (um deles de "referência"), é proporcional à pressão parcial do oxigênio contido no aço líquido e à temperatura. Medindo-se a temperatura do banho, e a força eletromotriz, pode-se calcular a pressão parcial de oxigênio no banho (uma vez que a pressão parcial de oxigênio no elétrodo de referência é conhecida).

Este processo tem a grande vantagem de dispensar a técnica de amostragem, pois a medida é feita diretamente no aço líquido. No entanto, numa percentagem dos casos (aproximadamente 30%), a medida da força eletromotriz fornece um resultado que depende da interpretação de um operador experiente<sup>(11)</sup>. O resultado da medida, é influenciado pelo material de que são feitos os elétrodos, e como consequência, existe um limite abaixo do qual não é possível realizar a medida com sucesso (este limite, em alguns casos chega a ser de 70 ppm)<sup>(25)</sup>. O tempo despendido na análise é bastante curto, pois não há necessidade de preparação da amostra; o resultado da análise pode ser obtido em menos de um minuto. Este método, não é aplicável na determinação da quantidade de oxigênio no aço, após a sua solidificação.

O método da análise por ativação com nêutrons de 14 MeV, em utilização em diversos países<sup>(5,18,30,51)</sup>, baseia-se na irradiação do oxigênio com nêutrons desta energia, dando lugar a reação nuclear  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ . A contagem dos gamas de 6,13 e 7,12 MeV emitidos no decaimento do  $^{16}\text{N}$ , permite a determinação da quantidade de oxigênio contido na amostra. Este método, em princípio, satisfaz às necessidades da indústria siderúrgica, pois atende aos requisitos de rapidez, sensibilidade, precisão, e é capaz de analisar amostras de 30 a 40 gramas, o que facilita em muito a técnica da amostragem<sup>(8,5)</sup>, possibilitando uma maior representatividade da análise. É um método não destrutivo.

#### 1.4 – Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a implantação de um sistema de análise por ativação com nêutrons de 14 MeV e verificação do seu comportamento na análise do oxigênio nos aços.

Este sistema utiliza como fonte de nêutrons de 14 MeV, o acelerador Van de Graaff de 400 kV, existente no Instituto de Energia Atômica. O sistema de detecção e contagem de radiação é convencional e também existente no nosso laboratório.

O resultado das medidas efetuadas com este sistema permite determinar: o tempo de cada análise, a precisão em cada medida, a sensibilidade e a reprodutibilidade do sistema. Esperamos que estes dados seja de utilidade para a indústria siderúrgica, no sentido de aprimorar suas técnicas de controle de produção de aços.

## 2 – ANÁLISE DO OXIGÊNIO POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV

A análise do oxigênio, por ativação com nêutrons de 14 MeV, consiste em submeter a amostra a ser analisada a um fluxo destes nêutrons, que incidindo sobre os núcleos de oxigênio dá lugar à reação nuclear  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$ , produzindo o isótopo radioativo  $^{16}\text{N}$ , cujo esquema de decaimento é apresentado na figura 2.1<sup>(33)</sup>. A amostra é, em seguida, levada à presença de um detector de radiação, onde sua atividade é medida, possibilitando a determinação da quantidade de oxigênio contida na mesma.

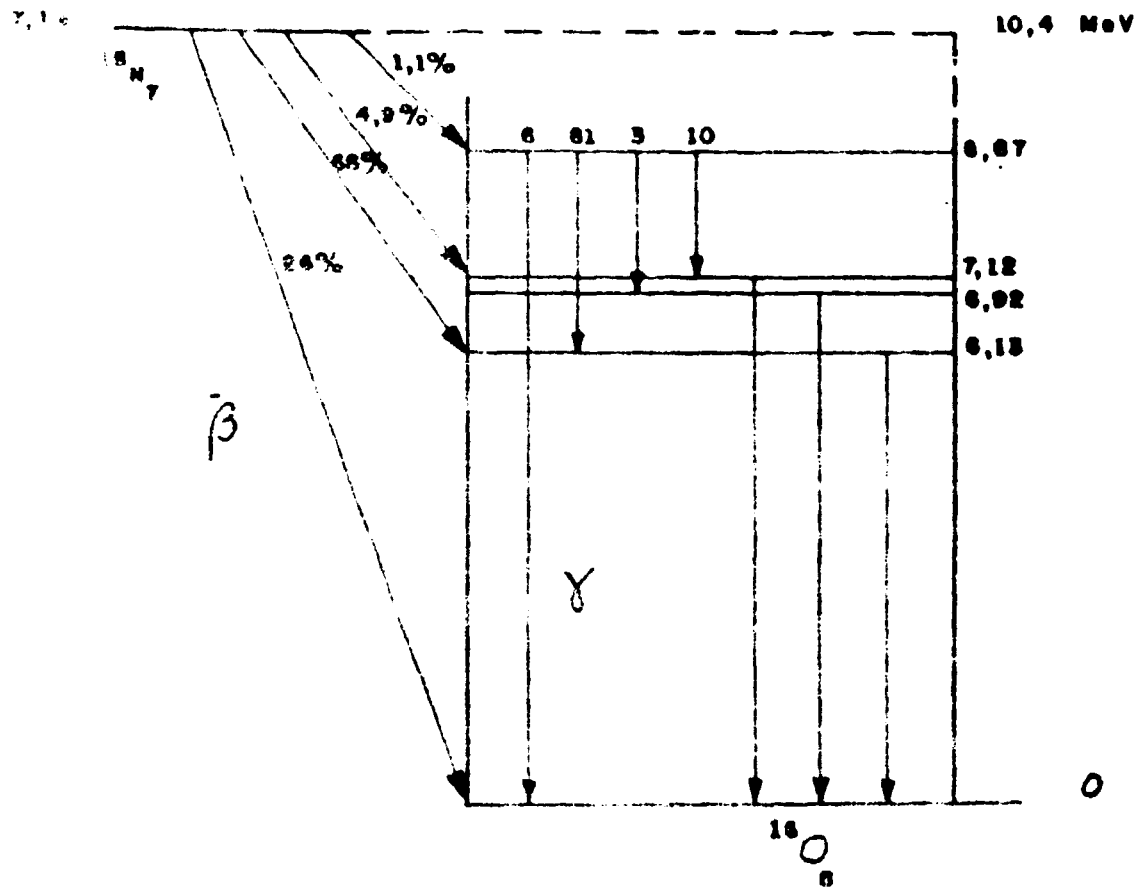


Figura 2.1 - Esquema de decaimento do  $^{16}\text{N}$  (20)

### 2.1 - Equação de Ativação

Durante a irradiação do oxigênio, a quantidade de  $^{16}\text{N}$  formado em cada instante é dada pela equação:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \left[ \frac{0,997 \cdot m}{M} \cdot N_A \right] \cdot \sigma \cdot \phi(t) - N \cdot \lambda \quad (2.1)$$

onde:

$N$  = nº de átomos de  $^{16}\text{N}$  produzidos, presentes no instante  $t$

$$\left[ \frac{0,997 \cdot m}{M} \cdot N_A \right] = N_O = \text{n}^\circ \text{ de átomos de } ^{16}\text{O} \text{ presente na amostra no instante } t$$

0,997 = abundância isotópica do  $^{16}\text{O}$

$m$  = massa de oxigênio na amostra (g)

$M$  = massa molecular do oxigênio

$N_A$  = nº de Avogadro

$\sigma$  = secção de choque da reação ( $\text{cm}^2 = 10^{24}$  barn)

$\phi(t)$  = fluxo médio de nêutrons de 14 MeV na amostra ( $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \text{constante de decaimento do } ^{16}\text{N} (\text{s}^{-1})$

$T_{1/2}$  = meia-vida do  $^{16}\text{N}$  (s)

$t$  = tempo (s)

A primeira parcela do lado direito desta equação é a quantidade total de  $^{16}\text{N}$  formada por unidade de tempo, e a segunda, a quantidade de  $^{16}\text{N}$  que decai por unidade de tempo. A diferença entre estas duas parcelas dá a quantidade líquida de  $^{16}\text{N}$  que está sendo produzida. Durante a irradiação, a solução desta equação é dada por:

$$N = N_O \cdot \sigma \cdot \exp(-\lambda t_1) \int_0^{t_1} \phi(t) \cdot \exp(\lambda t) dt$$

onde  $t_1$  é o tempo de irradiação.

Para o fluxo de nêutrons constante durante a irradiação, a solução da equação é:

$$N = N_O \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot [1 - \exp(-\lambda t_1)]$$

ou

$$A = \lambda N = N_O \cdot \sigma \cdot \phi \cdot [1 - \exp(-\lambda t_1)]$$

onde  $A$  é a atividade no instante final de irradiação.

Então, a atividade cresce com o tempo de irradiação até o limite  $N_0 \sigma \phi$ , o qual é conhecido como "atividade saturada". O fator de saturação  $[1 - \exp(-\lambda t_i)]$  aproxima-se assintoticamente de 1 com o aumento de  $t_i$ , e para o  $^{16}\text{N}$  ( $T_{1/2} = 7,1 \text{ s}$ )<sup>(31)</sup> tem o valor 0,5 em 7,1 s, 0,77 em 15 s e 0,95 em 30 s de irradiação.

Admitindo que entre o fim da irradiação e o início das contagens transcorra um tempo  $t_e$  (tempo de espera) e que a amostra seja contada durante um tempo  $t_c$ , a quantidade de contagens fornecida pela amostra é dada por:

$$C = \eta \cdot N_0 \cdot \sigma \cdot \exp[-\lambda \cdot (t_i + t_e)] \cdot [1 - \exp(-\lambda t_c)] \cdot \int_0^{t_c} \phi(t) dt \cdot \exp(\lambda t) \quad (2.2)$$

onde  $\eta$  é a eficiência do sistema de contagens, ou seja, a probabilidade de que, uma desintegração do  $^{16}\text{N}$  ocasione uma contagem no sistema de detecção.

## 2.2 – Determinação da Massa de Oxigênio

Medindo-se as contagens fornecidas pela amostra e os tempos de irradiação, espera e contagem, pode-se calcular a massa de oxigênio. A precisão obtida neste cálculo, no entanto, depende da precisão com que os parâmetros  $\eta$ ,  $\sigma$  e  $\phi(t)$  são conhecidos. Para eliminar o efeito das incertezas nos valores destes parâmetros, a determinação da massa de oxigênio é feita, comparando-se com as fornecidas por uma amostra padrão, com quantidade de oxigênio conhecida. O padrão e a amostra precisam ter a mesma forma, composição semelhante e devem ser utilizadas nas mesmas condições (mesmos tempos de irradiação, espera e contagem, mesmo fluxo de nêutrons e mesma eficiência de contagem). Assim:

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{C_a}{C_p} \quad \text{ou} \quad m_a = \frac{C_a}{C_p} m_p \quad (2.3)$$

os índices a e p referem-se à amostra e padrão

## 2.3 – Equipamento Necessário

Um sistema de análise por ativação deve dispor basicamente de uma fonte de nêutrons, e um sistema de contagem de radiação emitida pela amostra. Na análise do oxigênio com nêutrons de 14 MeV, no entanto, é necessário utilizar um sistema de transferência rápida da amostra entre os locais de irradiação e de contagem, devido à curta meia-vida do  $^{16}\text{N}$ , e um monitor do fluxo de nêutrons, para corrigir possíveis variações do mesmo durante a irradiação.

### 2.3.1 – Fonte de Nêutrons

Nêutrons de 14 MeV são produzidos em pequenos aceleradores (baixa tensão de aceleração) de partículas positivas, através da reação  $^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$ , cuja secção de choque tem um máximo (4,92 barn) para deuteronos de 160 KeV (Figura 2.2)<sup>(23)</sup>. Estes aceleradores são produzidos por diversos fabricantes e podem ser divididos em dois grupos: aceleradores de tubo aberto operando com bomba de vácuo, e aceleradores tipo "Tubo selado".

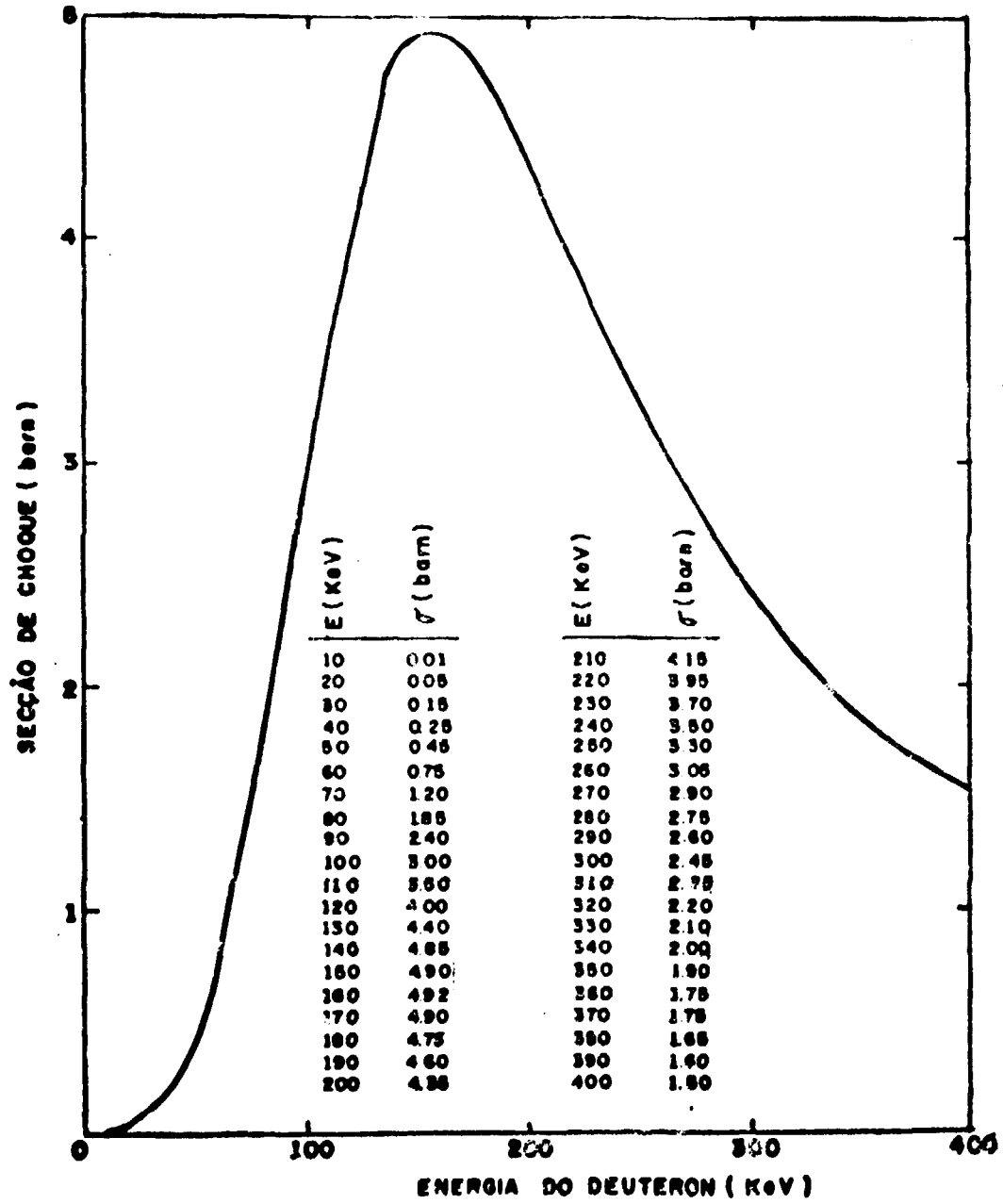


Figura 2.2 - Variação de secção de choque da reação  ${}^3\text{H}(\text{d},\text{n}){}^4\text{He}$  com a energia do deuteron<sup>(23)</sup>

### 2.3.1.1. Aceleradores com Bomba de Vácuo

Os aceleradores de tubo aberto, operando com bomba de vácuo, constam basicamente de: fonte de alta tensão controlável, fonte de dêuterons, tubo de aceleração e alvo de trítio.

A fonte de alta tensão controlável, necessária à aceleração dos dêuterons, tem uma tensão máxima entre 150 e 400 KV, dependendo do fabricante. Dois diferentes tipos de fonte são comumente utilizados, a do tipo Cockroft-Walton (duplicador de tensão) e a do tipo eletrostático, idealizado por Van de Graaff.

A fonte de dêuterons, onde o gás de deutério é ionizado de modo a poder ser acelerado pela alta tensão, pode ser de três tipos principais: o Penning, o R.F. e o duo plasmatron<sup>(28,34)</sup>. Destes, o mais comumente utilizado é o R.F., no qual a ionização é conseguida mediante a aplicação de rádio frequência ao gás confinado em uma ampola, geralmente de quartzo. Sua principal característica é apresentar uma relação de íons monoatômicos para diatômicos, de 9 para 1<sup>(34,57)</sup>, o que favorece a produção de nêutrons devido à maior facilidade dos primeiros em penetrar no alvo. O tipo Penning é também muito utilizado, mas, apesar de oferecer maior simplicidade de operação e manutenção que o R.F., tem a desvantagem de apresentar uma produção de íons diatômicos da ordem de 90%<sup>(57)</sup>.

Os íons produzidos são extraídos da fonte mediante a aplicação de uma tensão de extração de alguns kV ao elétrodo de extração. Pela variação desta tensão, pode-se controlar a corrente de dêuterons que é, em geral, da ordem de mA.

O tubo de aceleração, mantido em vácuo da ordem de  $10^{-5}$  mm Hg, é a parte do acelerador onde os dêuterons são focalizados e acelerados pela alta tensão. Um prolongamento deste tubo, também mantido em vácuo, serve de caminho livre para os dêuterons que vão incidir no alvo de trítio, sendo nele montados: bomba de vácuo, válvula para possível isolamento do tubo de aceleração, suporte do alvo de trítio, e outros componentes que possam ser úteis, por exemplo, um interruptor do feixe de dêuterons.

O alvo de trítio consiste numa camada de titânio (zircônio ou érbio) de alguns décimos de  $\text{mg.cm}^{-2}$  depositada sobre uma das faces de um disco metálico condutor (cobre, prata, platina) com aproximadamente 0,03 cm de espessura. Na camada de titânio é adsorvida uma quantidade de trítio equivalente a uma relação atômica  $^3\text{H/Ti}$  de 1 a 2. Os nêutrons de 14 MeV são produzidos de modo aproximadamente isotrópico e monoenergético, pelo bombardeamento com um feixe de dêuterons da face tritiada do alvo. Apesar do valor da secção de choque ser máximo para dêuterons de 160 keV, a produção de nêutrons pode ser aumentada de um fator 4, utilizando-se dêuterons com maior poder de penetração (350 a 400 keV) em alvos considerados espessos (acima de  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$  de espessura da camada de titânio) (Figura 2.3)<sup>(23)</sup>.

Para satisfazer às necessidades da análise por ativação, estes alvos devem apresentar alta produção de nêutrons e meia-vida longa. A produção de nêutrons cresce com o aumento da corrente de dêuterons e, para alvos espessos, cresce com o aumento da tensão de aceleração. A meia-vida, tempo para que o alvo utilizado sob mesmas condições tenha sua produção de nêutrons reduzida à metade da inicial, é proporcional à área de impacto do feixe de dêuterons, varia inversamente com a corrente e depende da eficiência de refrigeração do alvo. Esta, em geral, é feita com circuito aberto de água, ou circuito fechado de freon, pois o aquecimento devido ao bombardeamento com o feixe de dêuterons, provoca a decomposição da combinação titânio-trítio.

Grande quantidade de trabalhos têm sido dedicados ao comportamento destes alvos na produção de nêutrons<sup>(1,22,56)</sup>. Os resultados obtidos variam muito de um autor para outro, mas esta falta de uniformidade pode ser explicada pela grande variação das condições nas quais os alvos foram testados: área de impacto do feixe, eficiência do sistema de refrigeração, espessura da camada de titânio, energia dos dêuterons, etc. Um minucioso trabalho experimental de Guillaume<sup>(23)</sup>, mostra que um alvo espesso ( $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) submetido a um feixe de dêuterons de 350 KeV e 0,25 mA, tem uma produção neutrônica de  $2,6 \cdot 10^{10} \text{ n.s}^{-1}$  e uma meia-vida superior a  $3 \text{ mA.h cm}^{-2}$ .

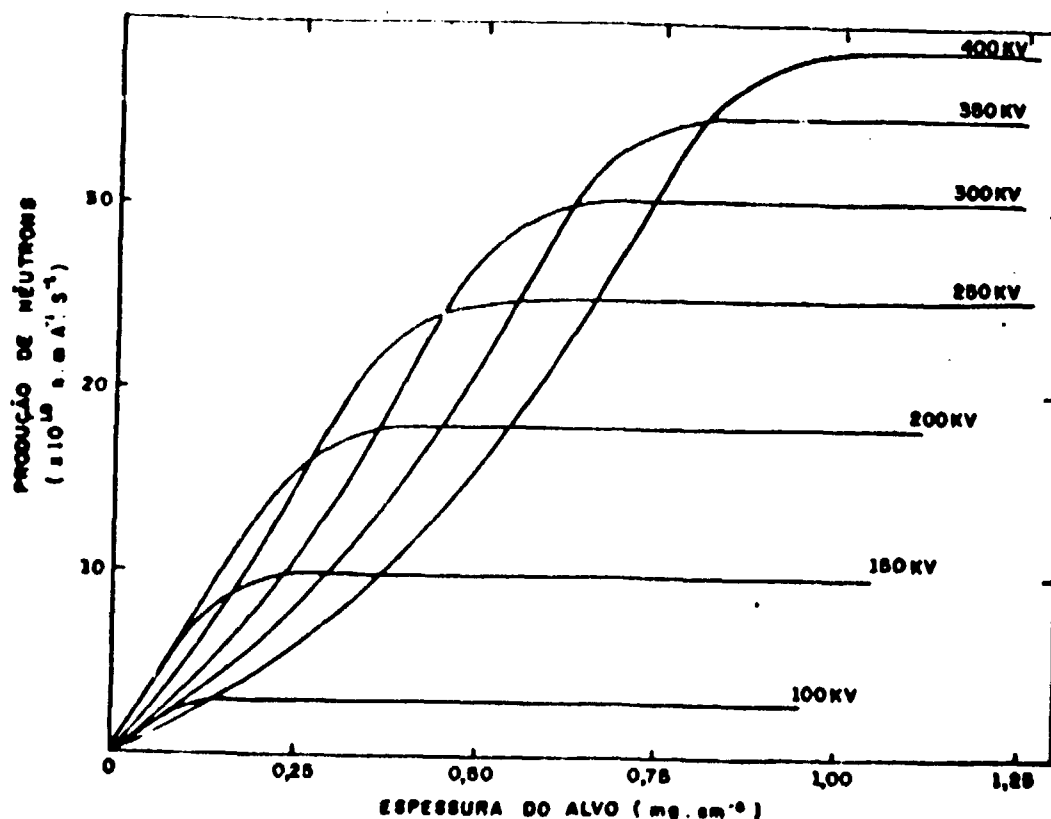


Figura 2.3 – Variação da produção de nêutrons com a espessura do alvo, para várias tensões de aceleração dos deutérios. Relação  $^3\text{H/Ti} = 2$ . (23)

### 2.3.1.2 – Aceleradores Tipo Tubo Selado

Este tipo mais recente de acelerador apresenta grande simplicidade de operação, e possui algumas vantagens sobre os aceleradores operados com bomba de vácuo, principalmente pela eliminação da mesma, e da necessidade de troca do alvo. O tubo é evacuado e selado pelo fabricante, e seu interior é ocupado por uma mistura de gás de deutério e trítio<sup>(34)</sup>. O feixe e o alvo contém aproximadamente iguais proporções destes dois isótopos, de modo que, para uma mesma corrente e energia do feixe, a produção de nêutrons é inferior à dos aceleradores com bomba de vácuo.

A fonte de íons é em geral do tipo Penning, devido à sua maior estabilidade e utilização por períodos mais longos (se comparadas com as do tipo R.F.), sem necessidade de limpeza.

Estes aceleradores que originalmente eram capazes de produzir tipicamente  $10^7$  a  $10^9 \text{ n.s}^{-1}$ , com os desenvolvimentos mais recentes, têm sido capazes de produzir  $10^{10}$  a  $10^{12} \text{ n.s}^{-1}$  (35). Apesar de apresentarem regeneração do alvo, pelo contínuo bombardeamento do mesmo com trítions, estes tubos se desgastam e precisam ser substituídos após aproximadamente mil horas de utilização.

### 2.3.2 – Sistema de Transferência

A curta meia-vida do  $^{16}\text{N}$  torna necessária uma transferência rápida da amostra entre os locais de irradiação e de contagem. Esta, em geral, é feita pneumáticamente através de tubos de transferência de secção transversal circular<sup>(4,36,38,60)</sup>, com a amostra colocada dentro de um envoltório de polietileno (“coelho”), ou retangular<sup>(30)</sup>, dispensando a utilização de “coelho” no transporte da amostra.

O tempo de trânsito de amostras de até 60 g, nestas instalações, é de 1 s ou menos. Admitindo mais 1 s de espera para que a amostra atinja sua posição de repouso no terminal de contagem, a diminuição da atividade, entre o fim da irradiação e o início da contagem, é inferior a 18%.

As principais preocupações no projeto deste sistema, além da rapidez de trânsito, são: a precisão no posicionamento da amostra nos terminais de irradiação e de contagem, e a não contaminação da mesma com oxigénio durante o transporte.

A precisão no posicionamento tem influência na reprodutibilidade das medidas e, neste sentido, o tubo de secção transversal retangular leva vantagem sobre o de secção circular, pois este permite que a amostra gire durante o trajeto, de modo que, nem sempre a parte mais próxima do alvo de trítio durante a irradiação (portanto a de maior atividade, devido ao gradiente de fluxo existente nas proximidades do alvo) seja posicionada mais próxima do detetor. Alguns autores contornaram este problema, fazendo girar a amostra durante a irradiação<sup>(36,38)</sup>. Mas esta solução, além de tornar o sistema de transferência mais complexo, implica num maior afastamento entre a amostra e o alvo de trítio, diminuindo sua ativação.

Para minimizar a contaminação da amostra com oxigénio, deve-se utilizar, como impulsionador, um gás isento de umidade e que não favoreça a oxidação da mesma.

### 2.3.3 – Sistema de Contagem

Como foi visto na Figura 2.1, em 74% das desintegrações do  $^{16}\text{N}$ , são emitidos gamas de 7,12 e 6,13 MeV, e em 26%, betas de 10,4 MeV. Em razão da grande percentagem de gamas de alta energia, é extremamente vantajosa a detecção por meio de cintiladores de cristal de NaI(Tl), por serem estes os que apresentam a mais alta eficiência de contagem para esta radiação. A separação das contagens fornecidas por estes gamas, é facilmente conseguida por discriminação em altura de pulso, pois os elementos, normalmente encontrados nos aços, não produzem radioisótopos emissores de radiações com tão alta energia<sup>(30)</sup>. A radiação de maior energia (3,2 MeV) é emitida pelo  $^{56}\text{Mn}$ , produzido através da reação  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$ .

Contzndo-se os gamas dentro do intervalo 4,5 – 8 MeV, tem-se uma medida da radiação emitida pelo  $^{16}\text{N}$  praticamente livre de interferência, podendo ser feita com sistema de contagem convencional, bastante simples, pela utilização de analisador monocanal.

O sistema de detecção é geralmente colocado dentro de uma blindagem com paredes de 5 cm ou mais de chumbo, e situada a alguns metros de distância do acelerador. Este procedimento tem por finalidade diminuir as contagens provenientes da radiação de fundo (radiação cósmica e radiação emitida pelos elementos existentes nas proximidades do acelerador, ativados durante os períodos de irradiação).

### 2.3.4 – Normalização do Fluxo

Na técnica de medida da quantidade de oxigénio, por comparação com um padrão, a amostra e o padrão precisam ser submetidos a iguais fluxos de nêutrons. Infelizmente o fluxo de nêutrons obtido



nos aceleradores não é constante, podendo variar tanto em irradiações diferentes, como durante uma mesma irradiação. Isto se deve principalmente a pequenas variações na tensão de aceleração e na corrente de dêuterons. Por isto é necessário fazer correções para estas variações do fluxo.

Vários métodos de medida do fluxo são conhecidos, podendo ser agrupados sob dois princípios distintos:

- a) Os que admitem que o fluxo de nêutrons é constante durante cada irradiação, ou que pelo menos varia sempre da mesma forma;
- b) Os que levam em conta a variação do fluxo mesmo durante cada irradiação, o que é o caso real.

Como exemplo do primeiro grupo podemos citar:

- Aubouin<sup>(6)</sup> irradia, juntamente com a amostra, um disco de cobre de dimensões bem definidas, e mede os gamas de 511 keV emitidos pelo  $^{62}\text{Cu}$ , formado pela reação  $^{63}\text{Cu}(n,2n)^{62}\text{Cu}$ . O número de contagens obtido é proporcional ao fluxo médio de nêutrons durante a irradiação, pois os tempos de irradiação (30 s) são muito menores que a meia-vida do cobre  $^{62}\text{Cu}$ (9,8 m).

- Mott<sup>(38)</sup> mede diretamente o fluxo de nêutrons durante o intervalo de irradiação, com um detector de nêutrons tipo  $\text{BF}_3$  (trifluoreto de boro), ligado a um contador. O número total de contagens registrado é proporcional ao fluxo de nêutrons durante a irradiação.

Como exemplo do segundo grupo, dos que fazem correção para a variação do fluxo com mais precisão podemos citar:

- Fujii<sup>(17)</sup> e Anders<sup>(4)</sup> utilizam um detector de nêutrons ligado a um circuito integrador de impulsos, de constante de tempo  $\frac{1}{RC} = \lambda$  (constante de decaimento do  $^{16}\text{N}$ ), e a um voltímetro. A tensão medida no voltímetro é, em qualquer instante, proporcional à atividade do  $^{16}\text{N}$  induzida na amostra. A irradiação é interrompida quando a tensão atinge um determinado valor estipulado. Assim a quantidade de oxigênio na amostra pode ser determinada diretamente pela Equação (2.3).

- Hoste<sup>(30)</sup> irradia e conta simultaneamente a amostra e o padrão, de modo que a variação de fluxo influencia igualmente a ambos, seu efeito sendo portanto, anulado. A Equação (2.3) é neste caso modificada para:

$$m_a = K \cdot \frac{C_a}{C_p} \cdot m_p$$

A constante K leva em conta as posições relativas da amostra e do padrão no terminal de irradiação e a diferença de eficiência dos dois sistemas de contagem. Esta solução exige um sistema duplo de transferência simultânea da amostra e do padrão.

- Gilmore<sup>(20)</sup> utiliza um método semelhante em que uma amostra, contendo grande quantidade de oxigênio (monitor) que serve para normalização do fluxo, permanece fixa próxima ao terminal de irradiação. Sua atividade é medida simultaneamente com a da amostra analisada. Como as contagens da amostra e do monitor são fornecidas pelo mesmo elemento  $^{16}\text{N}$ , a relação entre elas independe das variações do fluxo.

### 3.1 SISTEMA IMPLANTADO E PROCEDIMENTO SEGUIDO NA SUA UTILIZAÇÃO

Um diagrama de bloco do Sistema de Análise por Ativação implantado é apresentado na Figura 3.1. Este sistema acha-se fisicamente distribuído em duas salas, distanciadas entre si de aproximadamente 20 metros. Na primeira delas encontram-se os sistemas de irradiação, transferência e detecção de radiação, como mostra a Figura 3.2. Na segunda sala (de controle), encontram-se os amplificadores e contadores, e os controles do acelerador e demais componentes do sistema.

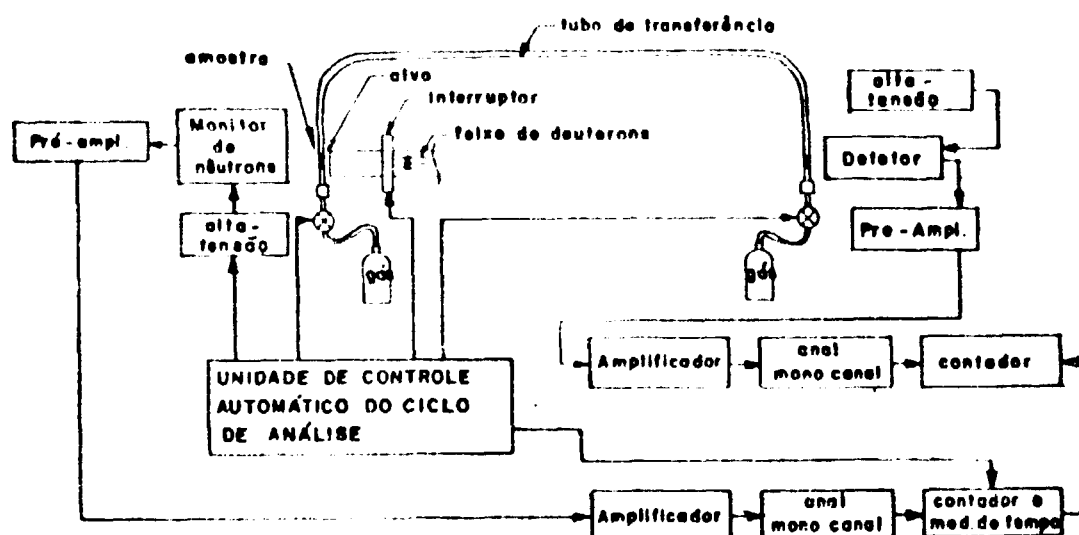


Figura 3.1 - Diagrama de bloco do sistema de análise por ativação com nêutrons de 14 MeV, para determinação de oxigênio em aços.

#### 3.1 - Fonte de Nêutrons

Para produção de nêutrons de 14 MeV, foi utilizado um acelerador eletrostático do tipo VAN DE GRAAFF modelo PN-400, fabricado pela HIGH VOLTAGE ENGINEERING CORPORATION. Pela variação da tensão (0 - 20 kV) da fonte depositadora de cargas no terminal de baixa tensão, é controlada a alta tensão de aceleração entre 0 e 400 kV. Esta é distribuída uniformemente em 10 eletrodos circulares situados ao longo do tubo de aceleração, ligando o terminal de alta tensão à terra, através de 10 resistores em série.

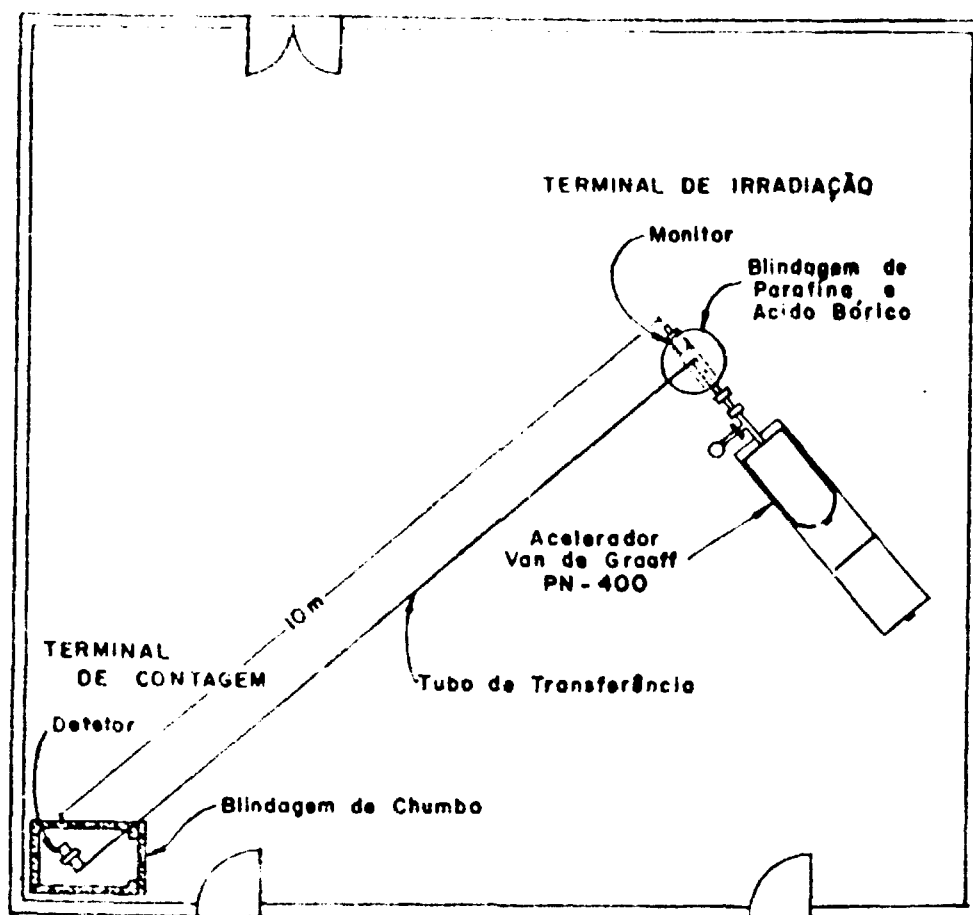


Figura 3.2 — Disposição dos componentes do sistema de análise por ativação com nêutrons de 14 MeV, na sala de irradiação e contagem.

Variando a tensão aplicada a uma válvula termomecânica, é controlada a admissão de deutério na fonte de dêuterons, do tipo R.F. (funcionando em 100 MHz). Pela variação da tensão aplicada ao eletrodo de extração da fonte de dêuterons, controla-se a corrente de íons, cujo máximo no alvo é da ordem de 0,2 mA. O vácuo no tubo de aceleração é de  $10^{-5}$  mm Hg e é obtido com uma bomba de difusão a óleo, tendo em sua saída uma armadilha ("Trap") de ar líquido, para minimizar a passagem de vapor de óleo que pode depositar-se no alvo de trítio, prejudicando a produção de nêutrons que, em condições máximas, é da ordem de  $10^{10}$  n.s<sup>-1</sup>.

Ao longo do prolongamento do tubo de aceleração, de aproximadamente 1,3 m de comprimento, encontram-se os seguintes acessórios (Figura 3.3):

- a) Dois diafragmas de metal com orifício central de 2,0 cm de diâmetro, distanciados entre si de 60 cm, que definem o diâmetro do feixe, cada um deles ligado à terra através de um micro-ampérmetro, cujas correntes possibilitam uma medida da focalização do feixe;
- b) Conexão em "T" para ligação à bomba de difusão, responsável pelo vácuo do sistema;



- c) Válvula para isolamento do terminal do tubo, permitindo a troca do alvo e reparos nesses acessórios, sem perda do vácuo no acelerador;
- d) Interruptor mecânico do feixe de dêuterons, que é de grande utilidade tanto durante a colocação inicial do acelerador em condições de operação, evitando desgaste desnecessário do alvo de trítio, como para definir com precisão os intervalos de irradiação;
- e) Suporte do alvo de trítio, diferente do original e projetado com o interesse de melhor aproveitamento do fluxo de nêutrons, cuja refrigeração é feita com uma lâmina de água de 0,2 cm de espessura, que passa diretamente sobre a face posterior do alvo numa vazão superior a 1 litro por minuto. Com este suporte, a distância entre o alvo de trítio e a face mais próxima da amostra é de apenas 0,5 cm.

### 3.2 – Sistema de Transferência

A transferência das amostras entre os locais de irradiação e de contagem, e vice-versa, foi feita através de um sistema de transferência de secção transversal retangular, semelhante ao proposto por Hoste<sup>(30)</sup>. Este sistema utiliza tubo de alumínio de dimensões internas 0,97 x 2,24 cm, com 0,15 cm de parede. As amostras de aço são cilíndricas de 0,94 x 2,21 cm de diâmetro, pesando aproximadamente 28 g. O transporte é feito no sentido perpendicular ao eixo da amostra, que chega tangencialmente, tanto à fonte de nêutrons, como ao detetor. Este tipo de transporte permite que a face da amostra mais próxima à fonte de nêutrons seja, também, posicionada mais próxima do detetor o que contribui para um aumento da sensibilidade e da reprodutibilidade do sistema. Outro aspecto que deve ser salientado é a possibilidade de se analisar a amostra de ambos os lados, permitindo assim a detecção de possíveis heterogeneidades na distribuição de oxigênio.

Como gás impulsionador foi utilizado o nitrogênio, minimizando, deste modo, a contaminação da amostra com oxigênio durante a análise. Com uma pressão de gás igual a 2 atm, o trajeto (12 m) é feito em menos de 1 segundo.

Cada terminal do sistema de transporte é ligado através de uma mangueira de polietileno a uma válvula solenóide, situada à saída de um cilindro de nitrogênio. Estas válvulas controlam o trânsito da amostra nas duas direções. Nos terminais, a amostra apoia-se sobre um suporte de polietileno montado sobre borracha para amortecer o choque, como mostra a Figura 3.3.

### 3.3 – Sistema de Contagem da Amostra

A uma distância de 10 metros do terminal de irradiação fica localizado o terminal de contagens, onde a radiação é medida com um detetor de cristal NaI(Tl) de 7,6 x 7,6 cm da Harshaw acoplado a uma fotomultiplicadora EMI 9578A, pré-amplificador ORTEC 276, amplificador ORTEC 450, analisador monocanal ORTEC 420 e contador ORTEC 431. A alta tensão de alimentação da fotomultiplicadora é fornecida por uma fonte FLUKE 415 B.

O conjunto, detetor-fotomultiplicadora-pré-amplificador, localiza-se dentro de uma blindagem de chumbo com paredes de 10 cm de espessura, coberta internamente com cádmio e cobre para diminuir a radiação retro-espalhada no chumbo. Esta blindagem reduz a radiação de fundo a um valor desprezível: 10 contagens em 30 segundos no intervalo de energia 4,6 – 8 MeV.

A escolha da alta tensão de alimentação da fotomultiplicadora baseou-se na medida da resolução do sistema na energia do pico do  $^{137}\text{Cs}$  (0,662 MeV), para várias tensões de alimentação entre 500 e 1000 Volts. A resolução (relação entre a largura em energia, na meia altura do pico, e a energia do pico) foi de 9,7% em 600 Volts e a partir de 650 Volts aproximadamente constante e igual a 8,5%. Adotamos então o valor de 750 Volts para tensão de alimentação.

A interação da radiação gama de alta energia (6,13 e 7,12 MeV) com o cristal de NaI(Tl) dá-se quase exclusivamente por efeito Compton e produção de pares, sendo desprezível o efeito fotoelétrico. Os dois efeitos predominantes contribuem com parcelas de mesma ordem de grandeza<sup>(27,48)</sup>. Em termos práticos, significa que metade destes gamas que interagem com o detector, fazem-no por efeito Compton e a outra metade por produção de pares. A importância deste último efeito faz com que no espectro obtido com o cristal de NaI(Tl) apareçam dois picos importantes devidos ao escape de um dos gamas de aniquilação ( $6,13 - 0,51 = 5,62$  MeV) ou dos dois gamas ( $6,13 - 1,02 = 5,11$  MeV), cuja importância relativa está ligada ao tamanho do cristal. A figura 3.4 é um espectro do  $^{16}\text{N}$  obtido com o cristal de NaI(Tl) de 7,6 x 7,6 cm, onde se vê a predominância do pico de 5,62 MeV originado pelo escape de um gama de aniquilação.

Por esta razão, na medição da radiação emitida pelo  $^{16}\text{N}$ , são contados todos os gamas detectados dentro do intervalo de energia 4,6 - 8 MeV, desde que nenhum dos elementos, normalmente encontrados nos aços, dá lugar a interferências nesta faixa de energia.

### 3.4 – Monitor do Fluxo de Nêutrons

Para a normalização do fluxo de nêutrons, foi construído um monitor baseado no utilizado por Gilmore<sup>(29)</sup>, e consta de uma amostra de água envolvendo um cintilador plástico NE 102 de 5 x 5 cm, acoplado opticamente a uma fotomultiplicadora RCA 6342-A, como mostra a Figura 3.5. Devido ao tamanho e à baixa densidade do cintilador, as contagens são fornecidas principalmente pela radiação beta de energia máxima 10,4 MeV emitida pelo  $^{16}\text{N}$ .

O disco de lucite de 2,5 cm de espessura, colocado entre o cintilador plástico e a fotomultiplicadora, serve como blindagem para radiação beta emitida por outros elementos existentes na fotomultiplicadora<sup>(29)</sup>, que possam ser ativados durante a irradiação.

Fazem parte ainda deste sistema de contagem do monitor: um pré-amplificador ORTEC 276, amplificador e analisador monocanal ORTEC 486, e um contador e medidor de tempo ORTEC 430. Este último é interligado ao contador ORTEC 431, do sistema de contagem da amostra, de modo que é garantida a simultaneidade do intervalo de contagem nos dois sistemas.

Uma fonte FLUKE 415 B fornece a alta tensão de alimentação da fotomultiplicadora. Para selecionar a alta tensão a ser utilizada, foram feitos espectros em altura de pulso com o auxílio de um analisador multicanal TMC de 1024 canais. Para tensão de alimentação, igual ou superior a 700 Volts, o espectro em altura de pulso apresenta-se como o da Figura 3.6, onde se vê uma parte plana. Para tensão de alimentação abaixo de 650 Volts não existe a parte plana. Adotamos então para tensão de alimentação 750 Volts.

Durante a irradiação, o fluxo de nêutrons nas proximidades do monitor é muito alto e para evitar variações no ganho da fotomultiplicadora, advindos do alto ritmo de contagens, a alta tensão que a alimenta é reduzida durante este intervalo de tempo. Para tanto, a ligação da alta tensão é feita através de um relé em paralelo com uma resistência de valor semelhante à resistência interna da fotomultiplicadora. Durante a irradiação, o relé fica aberto, reduzindo deste modo, a tensão de alimentação de 750 Volts para aproximadamente 300 Volts.

Durante o período de contagens, o nível de radiação nas proximidades do monitor é ainda alto. No entanto, a utilização de um nível conveniente de discriminação, em altura de pulso, permite minimizar a contagem dos pulsos originados por esta radiação de fundo.

O nível de discriminação foi selecionado, procedendo-se do seguinte modo: os pulsos da saída do analisador monocanal, além de serem introduzidos no contador, foram levados também ao analisador

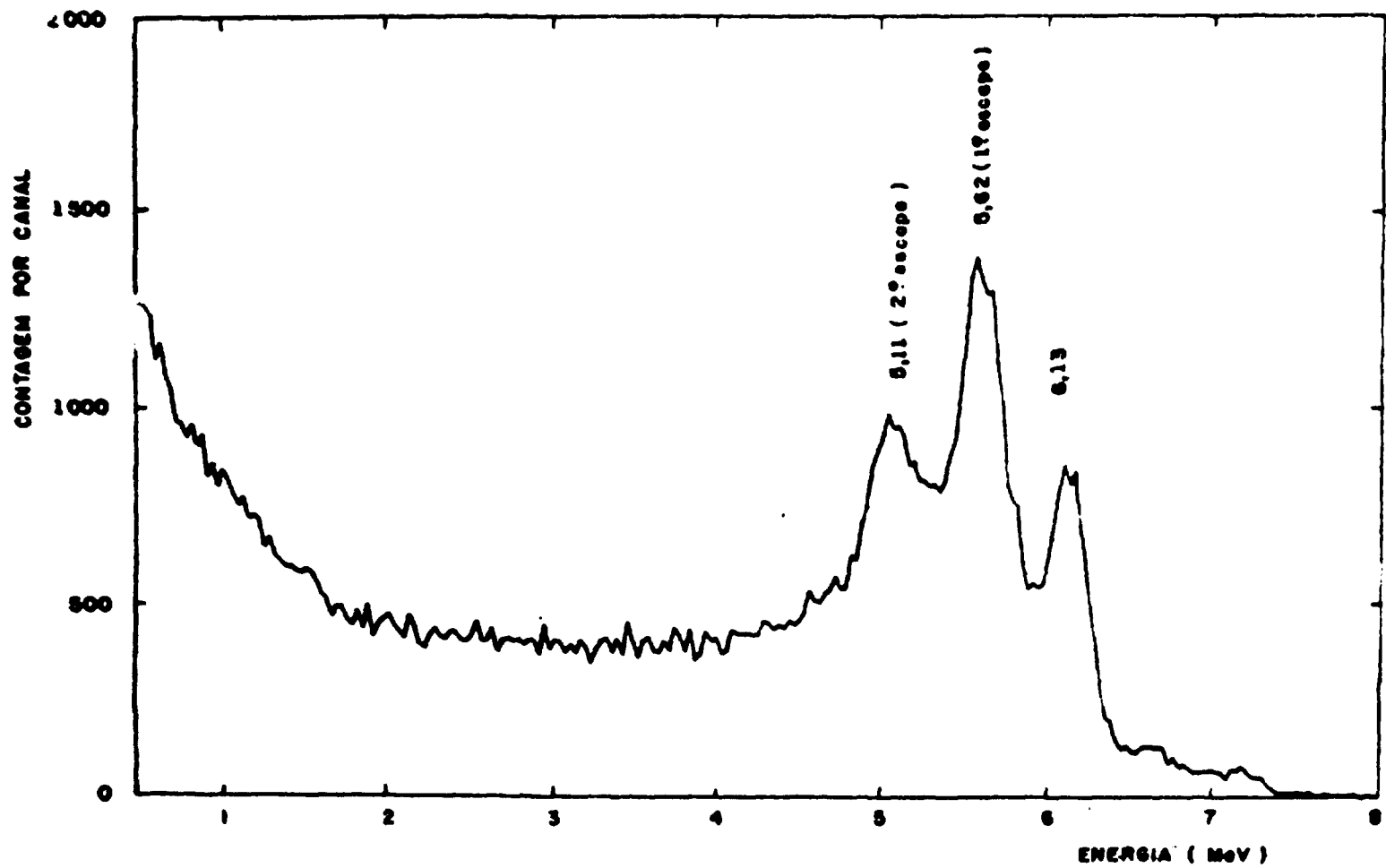


Figura 3.4 - Espectro de altura de pulso do  $^{16}\text{N}$  obtido com um detector de NaI(Tl) de 7,6 x 7,6 cm.

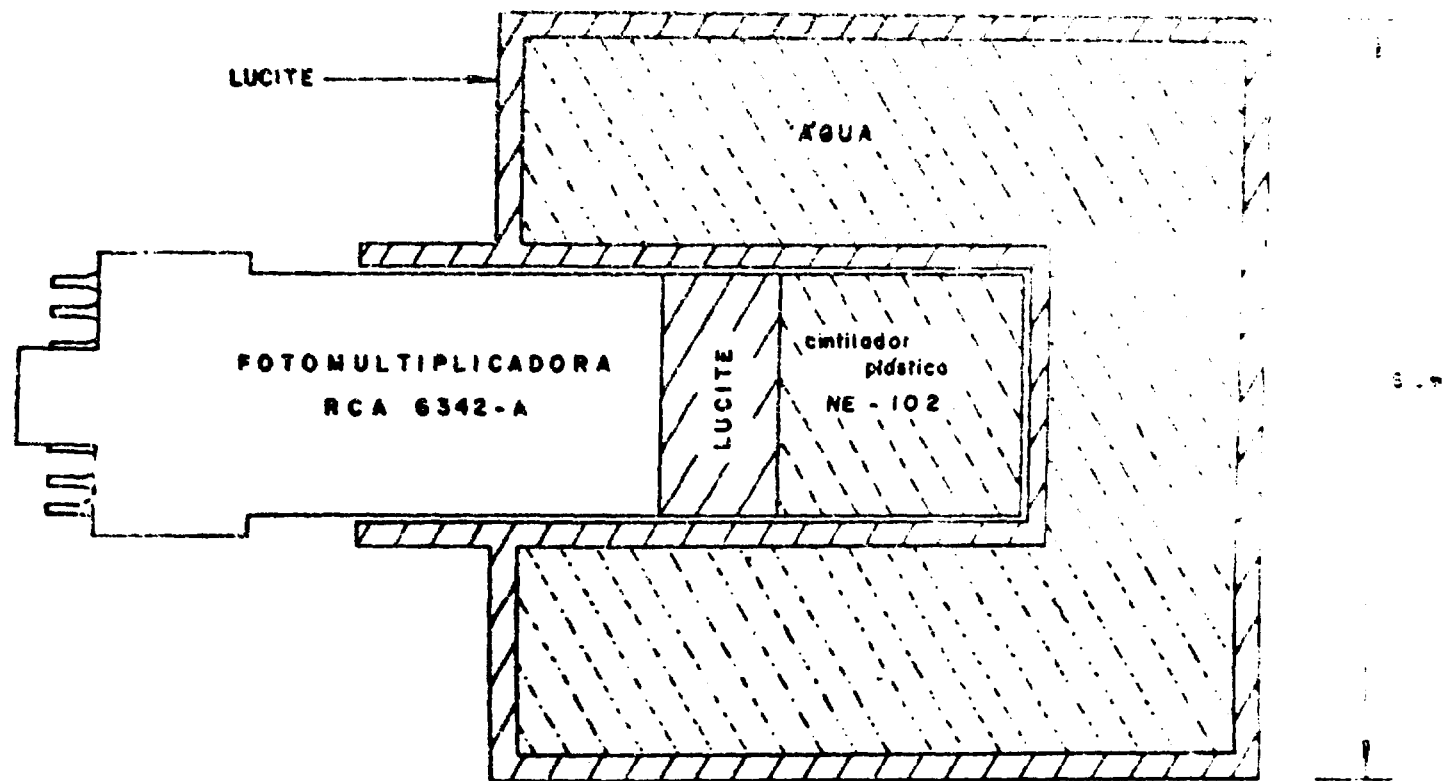


Figura 3.5 — Monitor do fluxo de nêutrons de 14 MeV.



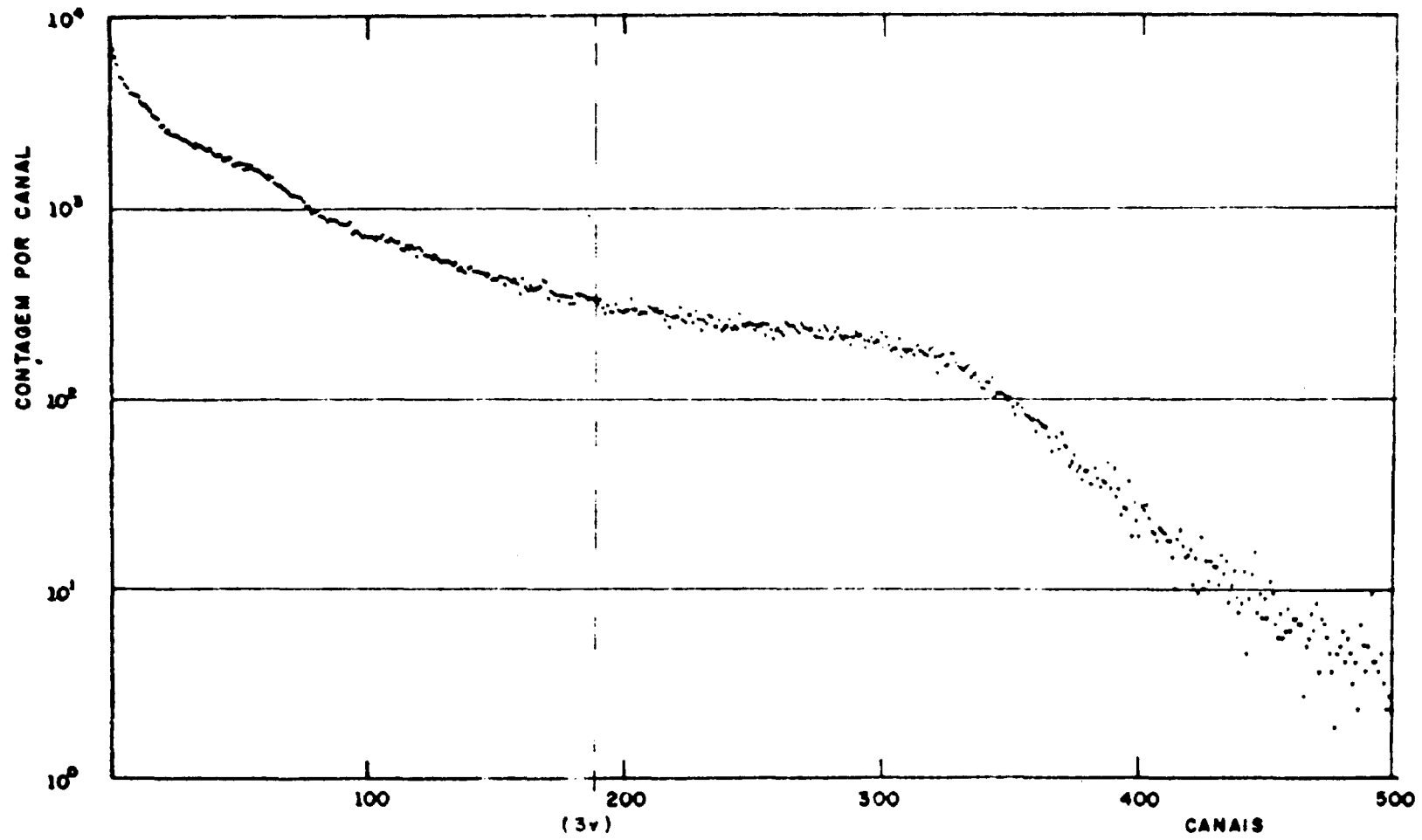


Figura 3.6 – Espectro de altura de pulso do monitor do fluxo de nêutrons.

contagem: TCM de 1024 canais que registra o decaimento, no tempo, das contagens recebidas. A análise deste decaimento deve fornecer uma curva de forma  $A + B \cdot \exp(-Ct)$ , onde:  $t$  é o tempo decorrido a partir do início das contagens,  $B$  a atividade inicial,  $C$  a constante de decaimento e  $A$  as contagens fornecidas na unidade de tempo, pela radiação de fundo.

Deve-se utilizar um nível de discriminação, no qual a constante de decaimento coincida com a do  $^{16}\text{N}$  ( $0,0976 \text{ s}^{-1}$ ) e o número de contagens fornecidas pelo  $^{16}\text{N}$  durante o tempo de contagem usual (30 s) seja grande, acima de  $10^3$ , para que o erro estatístico nas contagens seja menor que 1%. Além disso, é importante que a contagem fornecida pela radiação de fundo seja a mais baixa possível.

Para determinação dos parâmetros das curvas de decaimento obtidos para os diversos níveis de discriminação testados, foi feita uma adaptação ao computador HP 2116 C, do programa MQCLE<sup>(47)</sup>, escrito para o computador IBM - 1620. Este programa adaptado (apêndice) faz o ajuste por mínimos quadrados para uma exponencial mais uma constante.

Os resultados obtidos estão sintetizados na Tabela III.1, onde as quatro colunas correspondentes às meias-vidas medidas com diferentes tempos de espera, têm como finalidade evidenciar a interferência de algum elemento com meia-vida diferente da do  $^{16}\text{N}$ . Os valores encontrados com nível de discriminação acima de 1,0 Volts concordam com o valor 7,1 s fornecido pela literatura mais recente<sup>(31)</sup>.

Foi escolhido o nível de discriminação de 3 Volts, por satisfazer todas as exigências previamente estabelecidas — a quantidade de contagens total nos 30 s é da ordem de  $2 \cdot 10^4$ , e a relação entre as contagens da radiação de fundo e as do  $^{16}\text{N}$ , ( $R$ ) é desprezível. Pode-se notar que variações no ganho ou nível de discriminação, que possam ocorrer ao longo do tempo, praticamente não alterarão as condições do sistema como normalizador do fluxo.

A Figura 3.7 mostra o decaimento das contagens do monitor, no tempo, para o nível de discriminação utilizado. Observando a Figura 3.6, e sabendo que a resposta do sistema de detecção é linear, podemos admitir que o nível de 3 Volts corresponde a 4 MeV de energia.

Tabela III.1

Meia-Vida das Curvas de Decaimento Obtidas com Diversos Níveis de Discriminação do Sistema de Contagens do Monitor

Nível de discrim. (Volts)	meia-vida esp. 2 s	meia-vida esp. 9 s	meia-vida esp. 16 s	meia-vida esp. 23 s	R
0,5	7,50 ± 0,06	7,63 ± 0,10	7,94 ± 0,17	8,58 ± 0,30	4 %
0,75	7,22 ± 0,05	7,25 ± 0,07	7,40 ± 0,11	7,56 ± 0,18	2 %
1,0	7,04 ± 0,05	7,06 ± 0,07	7,08 ± 0,11	7,14 ± 0,17	0,7 %
1,5	7,09 ± 0,04	7,06 ± 0,06	7,11 ± 0,09	7,18 ± 0,13	0,5 %
2,0	7,04 ± 0,05	6,97 ± 0,06	6,96 ± 0,09	7,01 ± 0,15	0,5 %
3,0	7,07 ± 0,01	7,10 ± 0,01	7,12 ± 0,02	7,10 ± 0,03	0,2 %
4,0	7,07 ± 0,01	7,09 ± 0,02	7,09 ± 0,03	7,00 ± 0,05	0,15 %

$$R = \frac{\text{contagem em 30 s da radiação de fundo}}{\text{contagem em 30 s do } ^{16}\text{N}} \cdot 100 \%$$

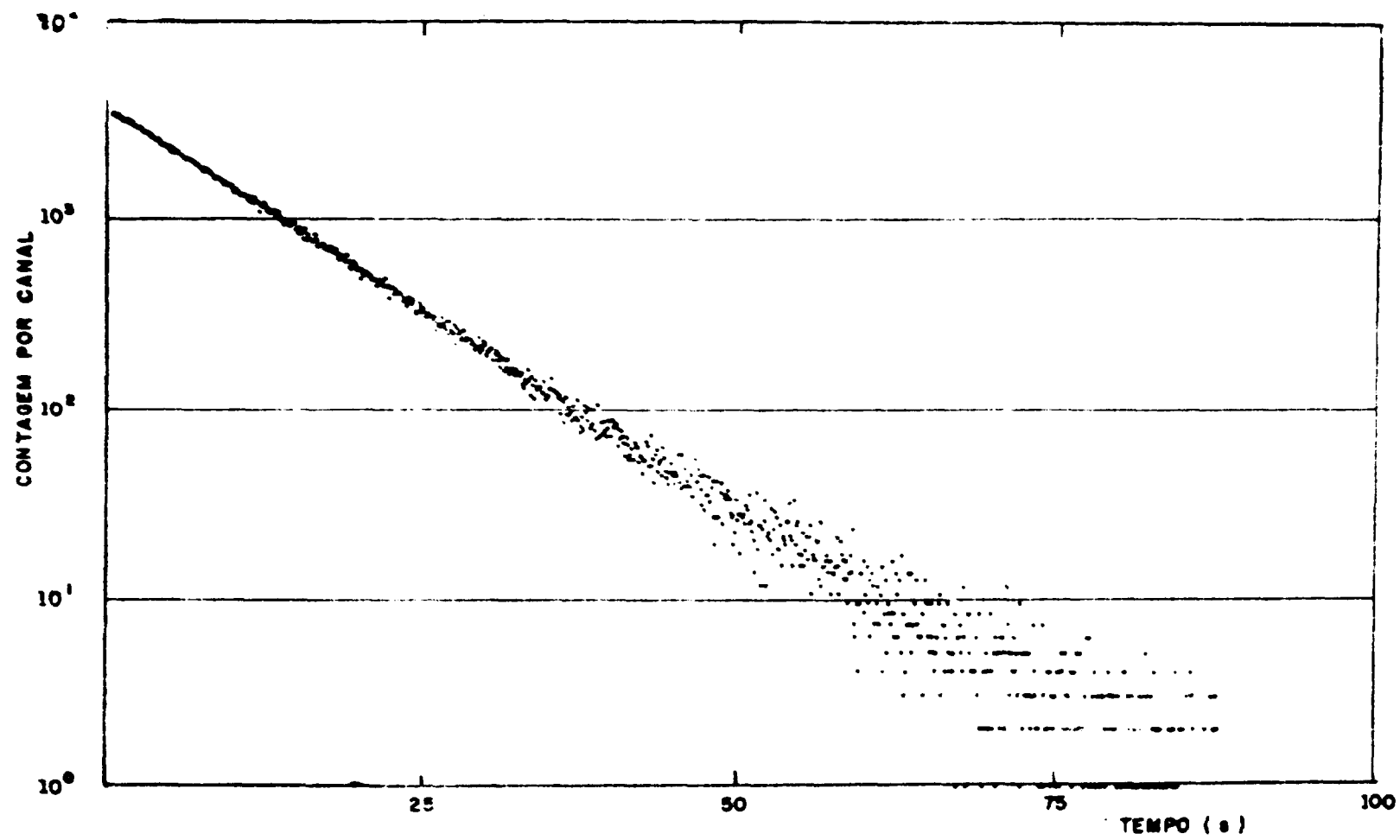


Figura 3.7 — Decaimento das contagens do monitor, no tempo, para o nível de discriminação utilizado (3 v).

### 3.5 – Sistema de Controle Automático do Ciclo de Análise

Como foi visto na Figura 3.1, os diversos componentes do sistema de análise por ativação estão interligados a uma unidade central de controle, que comanda automaticamente o ciclo de análise. Esta unidade, "Rapid transfer electronic control programmer" modelo 9615 da Texas Nuclear, atua nos diversos componentes do sistema, obedecendo à seguinte seqüência:

- a) Transferência para o alvo: a amostra, inicialmente colocada no terminal de contagens, é transferida para o terminal de irradiação num tempo selecionável desde 0,5 até 9,9 s, pela escolha destes tempos na unidade controladora, e ajuste conveniente da pressão do gás impulsionador (Nitrogênio);
- b) Irradiação: ao fim do tempo de transferência, o interruptor do feixe de dêuterons é aberto, iniciando-se, deste modo, a produção de nêutrons durante um período de tempo selecionável desde 1 até 9999 s. Simultaneamente com a abertura do interruptor do feixe, a alta tensão de alimentação da fotomultiplicadora do monitor é reduzida, como já foi visto no ítem 3.4. Findo o período de irradiação, o interruptor do feixe é novamente fechado e a alta tensão da fotomultiplicadora restituída, permanecendo ambos neste estado durante todas as demais fases do ciclo.
- c) Transferência para o detector: após a irradiação, a amostra é transferida de volta para o terminal de contagens. O início desta fase foi atrasado em 0,1 s em relação ao fim da irradiação para evitar que o início da transferência se desse antes do fechamento completo do interruptor do feixe, o que provocaria uma irradiação do monitor, mais logo que a amostra. Esta fase é também selecionável desde 0,5 a 9,9 s;
- d) Espera para o início das contagens: um intervalo de tempo selecionável entre 0,5 e 9,9 s é introduzido entre o fim da irradiação e o início da contagem. Este intervalo assegura a estabilização da fotomultiplicadora do monitor, que estava com a alta tensão reduzida durante a irradiação, além de possibilitar o decaimento de elementos de meia-vida mais curta que a de interesse;
- e) Contagem: no início deste intervalo, a unidade controladora liga simultaneamente os sistemas de contagem da amostra e do monitor por um período de tempo selecionável de 1 a 9999 s, durante o qual, é feita a medida das contagens fornecidas pelos mesmos.

#### 3.5.1 – Condições de Utilização

As amostras foram analisadas, obedecendo-se ao seguinte tempo de atuação das diversas fases:

a) Transferência para o alvo	1 s
b) Irradiação	15 s
c) Transferência para o detetor	1 s
d) Espera	2 s
e) Contagem	30 s

O tempo de irradiação (15 s) é suficiente para que a amostra seja ativada aproximadamente 80% da atividade máxima (saturada). Uma duplicação deste tempo elevaria em apenas 20% a atividade final,

reduzindo à metade a vida útil do alvo, e ativando desnecessariamente outros elementos de meia-vida mais longa, por exemplo o  $^{56}\text{Mn}$  ( $T_{1/2} = 2,54$  h).

O intervalo entre o fim da irradiação e o início das contagens, durante o qual a atividade diminui de 18%, é necessário, como já foi mencionado, para a estabilização da fotomultiplicadora do monitor.

Durante o período de contagens (30 s), são detectadas 95% das contagens possíveis, se este período fosse prolongado indefinidamente.

Então o tempo total de análise, iniciado com a introdução da amostra no terminal de contagens e concluído com a obtenção das contagens fornecidas pela mesma e pelo monitor após irradiados, é de 48 segundos.

#### 4 – FONTES DE ERRO

As principais fontes de erro que afetam as medidas realizadas, podem ser identificadas através de considerações detalhadas do processo de medida e do equipamento utilizado.

Para facilitar a análise dos possíveis erros, vamos classificá-los em dois tipos principais:

I) Inerente ao processo estatístico de contagem da radiação, denominado “erro esperado” –  $\sigma_{\text{esp}}$

II) Associados ao equipamento utilizado nas medidas, denominado “erros experimentais” –  $\sigma_{\text{eq}}$

Como veremos adiante, o erro inerente ao processo estatístico de contagem da radiação constitui a mais importante fonte de erro nas nossas análises, e uma vez definidos os equipamentos de irradiação e de contagem, e suas condições de utilização, depende exclusivamente do nível de oxigênio contido na amostra.

Dos erros associados ao equipamento, os de maior predominante são os originados pela variação da posição da amostra nos terminais de irradiação e de contagem, e dependem das distâncias que separam a amostra, do alvo de trítio durante a irradiação, e de detector durante a contagem. Aumentando-se estas distâncias, esses erros são diminuídos, mas paralelamente há um aumento do “erro esperado”, que no nosso sistema é mais significativo.

##### 4.1 – Erro Inerente ao Processo Estatístico de Contagem de Radiação

Na determinação da quantidade de contagens fornecidas por um elemento radioativo, devemos ter em mente a natureza estatística do processo de desintegração radioativa. Neste processo, a probabilidade de que um átomo se desintegre durante um tempo  $t_c$  (tomado entre  $t = 0$  e  $t_c$ ) é dado por:  $p = 1 - \exp(-\lambda t_c)$ , onde  $\lambda$  é a constante de decaimento do elemento.

Por analogia com a distribuição binomial<sup>(16)</sup>, o número médio ( $N$ ) de átomos, que dentre  $N_0$  átomos radioativos iniciais, se desintegram durante o tempo  $t_c$ , é dado por:

$$N = N_0 \cdot [1 - \exp(-\lambda t_c)] \quad (4.1)$$

com variância dada por

$$[ \sigma(C) ]^2 = N_0 \cdot [ 1 - \exp(-\lambda t_c) ] \cdot \exp(-\lambda t_c) \quad (4.2)$$

Na realidade, não se determina o número  $N$  de átomos que se desintegram, e sim  $C = \eta \cdot N$ , onde  $\eta$  é a probabilidade de que uma desintegração resulte em uma contagem. Então, a probabilidade  $P_1$  de que um átomo radioativo forneça uma contagem durante o tempo  $t_c$  é  $P_1 = \eta \cdot [ 1 - \exp(-\lambda t_c) ]$ , e as equações 4.1 e 4.2 são substituídas por:

$$C = \eta \cdot N_0 \cdot [ 1 - \exp(-\lambda t_c) ] \quad (4.3)$$

$$[ \sigma(C) ]^2 = C \cdot [ 1 - \eta \cdot ( 1 - \exp(-\lambda t_c) ) ] \quad (4.4)$$

Uma análise desta última expressão permite tirar as seguintes conclusões sobre o desvio padrão  $\sigma(C)$ :

a)  $\sigma(C) = \sqrt{C}$ , se:  $t_c$  for pequeno, ou seja o tempo de contagem curto em relação à meia-vida do elemento, e/ou

$\eta$  for baixa ( $\eta \ll 1$ )

b)  $\sigma(C) \rightarrow 0$  (desprezível) se:  $t_c$  for grande, ou seja  $t_c$  longo em relação à meia-vida do elemento ( $t_c \gg T_{1/2}$ ) e

$\eta$  for alta ( $\eta \rightarrow 1$ )

Como estamos medindo as desintegrações do  $^{16}\text{N}$ , e o tempo de contagem é de 30 s, o desvio padrão não deve ser tomado como raiz quadrada das contagens, a menos que  $\eta$  seja muito pequena. Como o nosso processo de contagem envolve dois sistemas de detecção com eficiências diferentes, cabe aqui uma análise do problema.

A contagem normalizada da amostra, é dada por  $C_n = C_s / C_m$ , e como a variância de uma função de uma ou mais variáveis independentes  $f(x_i)$  é dada por<sup>(37)</sup>:

$$[ \sigma\{f(x_i)\} ]^2 = \sum_i \left[ \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right]^2 \cdot [ \sigma(x_i) ]^2 \quad (4.5)$$

vermos então que, o "erro esperado" na determinação das contagens normalizadas das amostras ( $\sigma_{s,n}$ ), é dado por:

$$(\sigma_{\text{esp}})^2 = [\sigma(C_n)]^2 = \left( \frac{1}{C_m} \right)^2 \cdot [\sigma(C_a)]^2 + (C_a/C_m^2)^2 \cdot [\sigma(C_m)]^2 \quad (4.6)$$

É necessário, portanto, conhecer o "erro esperado" na medida das contagens da amostra,  $\sigma(C_a)$  e do monitor,  $\sigma(C_m)$ .

Fazendo-se  $t_c = 30$  s, e  $\lambda = 0,0076 \text{ s}^{-1}$  ( $^{16}\text{N}$ ), na Eq. 4.6, teremos:

$$[\sigma(C)]^2 = C \cdot (1 - 0,947 \cdot \eta) \quad (4.7)$$

#### 4.1.1 – "Erro Esperado" na Contagem da Amostra

Para a amostra a Eq. 4.7 é

$$[\sigma(C_a)]^2 = C_a \cdot (1 - 0,947 \cdot \eta_a)$$

O valor de  $\eta_a$  foi estimado do seguinte modo:

$$\eta_a = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$$

onde

$f_1$  = probabilidade de emissão de gamas de 7,12 e 6,13 MeV, em cada desintegração do  $^{16}\text{N}$ ;

$f_2$  = probabilidade de que estes gamas emitidos pela amostra atinjam o detector e depositem nele uma quantidade de energia mensurável;

$f_3$  = probabilidade de que esta quantidade de energia depositada no detector, esteja dentro do intervalo de energia medido (4,6 a 8,0 MeV)

O fator  $f_1$ , como pode ser observado na Figura 2.1<sup>(33)</sup> é 0,69 para os gamas de 6,13 MeV e 0,05 para os de 7,12 MeV.

O fator  $f_2$ , para o detector utilizado, e a geometria de contagem da Figura 4.1 é 0,165 (com erro inferior a 3%)<sup>(27)</sup>.

Para o cálculo do fator  $f_3$ , baseamo-nos no fato de que as reações destes gamas com o cristal de NaI(Tl) ocorrem por produção de pares e por efeito Compton (o efeito fotoelétrico é desprezível),

respectivamente nas proporções<sup>(27)</sup>: 44% e 56%, para os gamas 6,13 MeV e, duas parcelas iguais, de 50% para os de 7,12 MeV. Assim, o fator  $f_3$  foi dividido em duas parcelas, denominadas  $f_{3d}$  (a de produção de pares) e  $f_{3c}$  (a de efeito Compton).

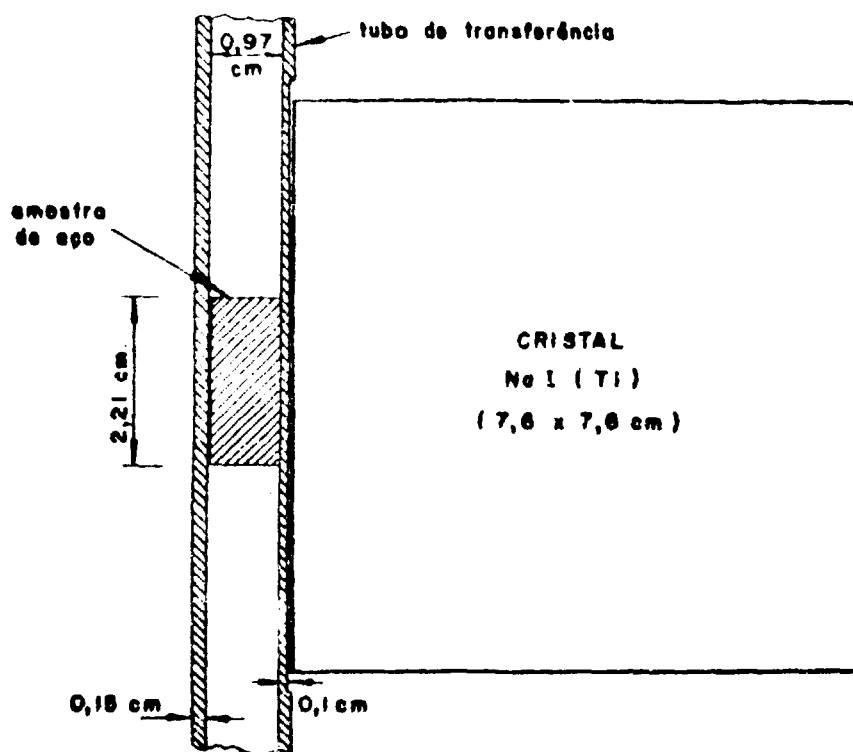


Figura 4.1 – Corte do detector, do tubo de transferência e da amostra de aço, mostrando a geometria de contagem da amostra.

Como as interações por produção de pares provocam pulsos equivalentes a energias entre 6,13 e  $6,13 - 1,02 = 5,11$  MeV; ou 7,12 e 6,10 MeV, as parcelas  $f_{3p}$  para os gamas de 6,13 e de 7,12 MeV, têm respectivamente os valores 0,44 e 0,50.

A probabilidade de que a interação por efeito Compton do gama de energia inicial  $E_\gamma$  (6,13 ou 7,12 MeV) com o cristal, ocasione pulsos equivalentes a energias entre  $E_\gamma$  e 4,6 MeV, é dada por  $(\sigma^{180} - \sigma^\theta)/\sigma^{180}$ , onde,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento do gama inicial, tal que, o gama espalhado tenha energia igual a  $E_\gamma - 4,6$  MeV; e  $\sigma^\theta$  é a secção de choque total para espalhamento entre 0 e  $\theta$ <sup>(1)</sup>.

(1) – Desprezamos a possibilidade de que o gama espalhado, de energia superior a  $E_\gamma - 4,6$  MeV, volte a interagir com o cristal, depositando uma quantidade de energia, que somada à depositada na primeira interação, ultrapasse 4,6 MeV. Mesmo que esta suposição ocasione um erro de 20% no valor de  $f_{3c}$ , a imprecisão no cálculo do "erro esperado" na contagem da amostra será inferior a 1%.



Para os gamas de 6,13 MeV,  $E_\gamma = 4,6 + 1,53$  MeV, o que equivale a  $\theta = 41,5^\circ$ <sup>(43)</sup>. Os valores de  $\sigma^{1,5}$  e  $\sigma^{1,9}$  são, respectivamente,  $106,6 \cdot 10^{-3}$  e  $72,1 \cdot 10^{-3}$  barns por elétron<sup>(13)</sup>. Portanto,  $f_{3c} = 0,56$ ,  $(\sigma^{1,60} + \sigma^{1,45})/\sigma^{1,80} = 0,28$  e  $f_3 = f_{3p} + f_{3c} = 0,72$ .

Analogamente, para os gamas de 7,12 MeV:  $E = 4,6 + 2,52$  MeV e  $\theta = 27^\circ$ . Os valores de  $\sigma^{2,7}$  e  $\sigma^{2,9}$  são, respectivamente,  $23,2 \cdot 10^{-3}$  e  $65,0 \cdot 10^{-3}$  barns por elétron. Logo,  $f_{3c} = 0,32$  e  $f_3 = 0,82$ .

Então a estimativa de  $\eta_a$  é:

$$\eta_a = (f_1 + f_2 + f_3)_{6,13} + (f_1 + f_2 + f_3)_{7,12} = 0,089$$

e o "erro esperado" na contagem da amostra é dado por:

$$[\sigma(C_a)]^2 = C_a \cdot (1 - 0,947 \cdot \eta_a) = 0,92 \cdot C_a$$

#### 4.1.2 - "Erro Esperado" na Contagem do Monitor

A Eq. 4.7, neste caso, é:

$$[\sigma(C_m)]^2 = C_m \cdot (1 - 0,947 \cdot \eta_m)$$

O sistema de contagem do monitor, utiliza-se de um cintilador plástico NE-102 de 5 x 5 cm (ver Figura 3.4) e as contagens são ocasionadas pelos betas de energia máxima 10,4 MeV, cuja probabilidade de emissão é 26% (Figura 3.1).  $\eta_m$  será então dividido nos seguintes fatores:

$$\eta_m = p_1 \cdot p_2 \cdot p_3$$

onde:

$p_1$  = probabilidade de emissão de betas de energia máxima 10,4 MeV;

$p_2$  = fração destes betas com energia compreendida no intervalo de 4 a 10,4 MeV;

$p_3$  = probabilidade de que estes betas atinjam o detector com quantidade de energia superior a 4 MeV, tendo em vista a geometria de contagem do monitor (Figura 3.5) e a atenuação dos betas na espessura de água  $x$  que separa o detector do ponto onde o beta foi originado.

O fator  $p_1$  é igual a 0,26. O fator  $p_2$ , tendo em vista o espectro contínuo, típico, de emissão dos betas<sup>(54)</sup>, é igual a 0,3 (com erro inferior a 20%).

O fator  $p_3$ , é de difícil estimativa, mas, levando em conta apenas o fator geométrico, podemos afirmar que é muito inferior a 0,5

Portanto, o valor de  $\eta_m$  é inferior a 0,04. Calculando o "erro esperado" na determinação das contagens normalizadas (Eq. 4.6) para os dois casos extremos:  $\eta_m = 0,04$  e  $\eta_m = 0$ , temos:

$$(\sigma_{esp})^2 = (1/C_m)^2 \cdot \{ [\sigma(C_a)]^2 + (C_a/C_m)^2 \cdot [\sigma(C_m)]^2 \}$$

ou

$$(\sigma_{esp})^2 = (1/C_m)^2 \cdot \{ 0,92 \cdot C_a + (C_a/C_m)^2 \cdot [\sigma(C_m)]^2 \}$$

Nas condições normais de utilização, o monitor fornece aproximadamente  $2 \cdot 10^{-4}$  contagens em cada medida (item 3.4). A parcela que envolve  $\sigma(C_m)$  é mais significativa quando a quantidade de contagens fornecida pela amostra é alta, ou seja, quando a amostra contém grande quantidade de oxigênio. Veremos no próximo capítulo, que amostras com aproximadamente 1000 partes por milhão (ppm) de oxigênio fornecem da ordem de  $2 \cdot 10^3$  contagens. Nestas condições:

a) Para  $\eta_m = 0,04$ ; o "erro esperado" na determinação das contagens normalizadas é,  
 $\sigma_{esp} = 2,254 \cdot 10^{-5}$

b) Para  $\eta_m = 0$ ;  $\sigma_{esp} = 2,258 \cdot 10^{-5}$

Como a variação no valor de  $\sigma_{esp}$ , é inferior a 0,2%, tomamos  $\eta_m = 0$ . Então, o "erro esperado" na contagem do monitor é dado por:

$$\sigma(C_m) = \sqrt{C_m}$$

#### 4.1.3 – "Erro Esperado" na Determinação da Contagem Normalizada da Amostra

Tendo determinado o "erro esperado" nas contagens da amostra  $\sigma(C_a)$  e do monitor  $\sigma(C_m)$ , podemos, a partir da Eq. 4.6 determinar  $\sigma_{esp}$ . Assim:

$$(\sigma_{esp})^2 = (C_a/C_m)^2 \cdot (0,92/C_a + 1/C_m) \quad (4.8)$$

Como o monitor fornece aproximadamente  $2 \cdot 10^{-4}$  contagens em cada medida, e as amostras fornecem aproximadamente 2 contagens para cada ppm de oxigênio (item 5.3.3),  $\sigma_{esp}$  é aproximadamente 2,3% para amostras com mais de 1000 ppm.

Para amostras com menor quantidade de oxigênio, o valor de  $\sigma_{esp}$  cresce, sendo de aproximadamente 6,8% ao nível de 100 ppm.

#### 4.2 Erros Associados ao Equipamento Utilizado nas Medidas "Erros Experimentais"

As principais fontes de erro associadas com a aparelhagem empregada e com o seu modo de utilização, são as seguintes:

- 1) Variação nos tempos de irradiação, espera ou contagem;
- 2) Incerteza nas dimensões e densidades das amostras;
- 3) Diferenças de atenuação dos nêutrons e de auto-absorção dos gamas em amostras com composições e densidades diferentes;
- 4) Variação da posição das amostras nos terminais de contagem e de irradiação;
- 5) Variações no diâmetro e na uniformidade do feixe de deutêrons;
- 6) Instabilidade do sistema de contagens;
- 7) Interferências nas contagens.

A seguir, analisaremos cada um dos possíveis erros acima listados

##### 4.2.1 – Variação nos Tempos

Os possíveis erros ocasionados por incertezas nos tempos de irradiação, espera ou contagem, são calculados a partir da Eq. 2.2

$$C = \eta \cdot F_1 \cdot F_t \cdot m \int_0^t [\phi(t) dt \cdot \exp(\lambda t)] \quad (4.9)$$

onde:

$$F_1 = N_0 \cdot \sigma$$

$$F_t = \exp[-\lambda(t_i + t_e)] \cdot [1 - \exp(-\lambda t_c)]$$

Esta equação é válida para a amostra, padrão e monitor. Como a irradiação, a espera e a contagem são feitas simultaneamente para amostra e monitor ou padrão e monitor, as medidas das contagens normalizadas da amostra ( $C_{na}$ ) e do padrão ( $C_{np}$ ), ficam independentes do tempo, como veremos.

Para a amostra:

$$C_a = \eta_a \cdot F_1 \cdot F_{ta} \cdot m_a \cdot \int_0^t [\phi(t) dt \cdot \exp(\lambda t)] \quad (4.9a)$$

$$C_{ma} = \eta_m \cdot F_1 \cdot F_{tm} \cdot m_m \cdot \int_0^t [k \cdot \phi_a(t) dt \cdot \exp(\lambda t)] \quad (4.9b)$$

O fator  $k$  é a constante de proporcionalidade entre os fluxos médios de nêutrons de 14 MeV nas posições de irradiação das amostras e do monitor.

Logo:

$$C_{na} = C_a / C_{ma} = \frac{\eta_a \cdot m_a}{\eta_m \cdot m_m \cdot k}$$

Analogamente, para o padrão:

$$C_p = \eta_a \cdot F_1 \cdot F_{1p} \cdot m_p \cdot \int_0^{t_p} [\phi_p(t) dt \cdot \exp(\lambda t)] \quad (4.9c)$$

$$C_{mp} = \eta_m \cdot F_1 \cdot F_{1p} \cdot m_m \cdot \int_0^{t_p} [k \cdot \phi_p(t) dt \cdot \exp(\lambda t)] \quad (4.9d)$$

$\eta_p = \eta_a$ , pois a amostra e o padrão são contadas no mesmo sistema de detecção.

Então:

$$C_{np} = C_p / C_{mp} = \frac{\eta_a \cdot m_p}{\eta_m \cdot m_m \cdot k}$$

E portanto, variações nos tempos de irradiação, espera cu contagem, não influem no resultado final.

#### 4.2.2 – Incertezas nas Dimensões e Densidades das Amostras

A quantidade de oxigênio (Y) contida em uma amostra, dada em ppm em peso, é:

$$Y = \frac{m}{m_T} \cdot 10^6$$

onde:

$m$  = massa de oxigênio na amostra (g)

$m_T$  = massa total da amostra (g)

A massa de oxigênio é dada por:  $m = K \cdot C_n$ , onde  $K$  é a constante de calibração do sistema, dada em gramas por contagem normalizada, e é determinada a partir de um padrão com massa de oxigênio conhecida.

Como a massa total é  $m_T = \rho \cdot V$ , onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e  $V$  é o volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ), temos:

$$Y = \frac{K \cdot C_n}{\rho \cdot V} \cdot 10^6 = K_T \cdot C_n \quad (4.10)$$

onde

$$K_T = \frac{k}{\rho \cdot V} \cdot 10^6 \text{ é dado em ppm por contagem}$$

Para que a calibração do sistema seja dada diretamente em ppm por contagem, é preciso que o padrão e a amostra tenham a mesma massa e mesmas dimensões, isto é, mesma densidade e mesmo volume. Desvios nestes dois parâmetros ( $\rho$  e  $V$ ), influenciam  $Y$  do seguinte modo (Eq 4.5):

$$[\sigma(Y)]^2 = \left[ \frac{\partial Y}{\partial \rho} \right]^2 \cdot [\sigma(\rho)]^2 + \left[ \frac{\partial Y}{\partial V} \right]^2 \cdot [\sigma(V)]^2$$

ou,

$$[\sigma(Y)/Y]^2 = [\sigma(\rho)/\rho]^2 + [\sigma(V)/V]^2$$

#### 4.2.2.1 - Densidade

Nos aços, o valor de densidade encontra-se entre 7,8 e 7,9  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  de modo que o valor de  $\sigma(\rho)/\rho$  é menor que 0,008 (0,8%). No entanto, em alguns aços especiais, a densidade pode diferir em até 5% da densidade normal (7,86  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Nestes casos, o valor de  $K_T$  pode ser corrigido, fazendo  $K'_T = K_T \cdot \rho(\text{aço comum})/\rho(\text{aço especial})$ .

#### 4.2.2.2 - Volume

O volume das amostras cilíndricas é dado por:  $V = (\pi \cdot D^2 \cdot h)/4$ , onde  $D$  é o diâmetro (2,21 cm) e  $h$  a altura (0,94 cm) da amostra. Então:

$$[\sigma(V)/V]^2 = 4 \cdot [\sigma(D)/D]^2 + [\sigma(h)/h]^2$$

A tolerância especificada para as dimensões das amostras é 0,005 cm, (na realidade as amostras apresentam uma incerteza de apenas 0,003 cm), logo:  $\sigma(D) = \sigma(h) < 0,005$  e

$$\sigma(V)/V < 7 \cdot 10^{-3} \text{ ou } 0,7\%$$

É, portanto, com a tolerância adotada, o erro devido à incerteza nas dimensões é inferior a 0,7%.

#### 4.2.3 – Diferenças de Atenuação dos Nêutrons e de Auto-Absorção dos Gamas

Na dedução da Eq. 2.4, diferenças entre as dimensões e as densidades da amostra e do padrão, não foram consideradas. O erro nas análises, resultante das variações nestas quantidades será estimado a seguir.

Na amostra (e padrão) dois fatores precisam ser considerados: a atenuação dos nêutrons durante a irradiação e a auto-absorção de gamas durante a contagem. Denominando estes fatores de, respectivamente,  $F_2$  e  $F_3$ , as Eq. 4.9a e c ficam:

$$C_a = \eta_a \cdot F_1 \cdot F_t \cdot m_a \cdot F_{2a} \cdot F_{3a} \cdot \int_0^t \phi_a(t) dt \cdot \exp(\lambda t)$$

$$C_p = \eta_a \cdot F_1 \cdot F_t \cdot m_a \cdot F_{2p} \cdot F_{3p} \cdot \int_0^t \phi_p(t) dt \cdot \exp(\lambda t)$$

No monitor, além dos fatores  $F_{2m}$  e  $F_{3m}$  há o fator  $F_4$ , que leva em conta a atenuação dos nêutrons pela amostra (ou padrão), que fica posicionada entre a fonte de nêutrons e o monitor, durante a irradiação. As Eq. 4.9b e d ficam:

$$C_{ma} = \eta_m \cdot F_1 \cdot F_{ra} \cdot m_m \cdot F_{2m} \cdot F_{3m} \cdot F_{3a} \cdot F_{4a} \cdot \int_0^t [k \cdot \phi_a(t) dt \cdot \exp(\lambda t)]$$

$$C_{mp} = \eta_m \cdot F_1 \cdot F_{rp} \cdot m_m \cdot F_{2m} \cdot F_{3m} \cdot F_{4p} \cdot \int_0^t [k \cdot \phi_p(t) dt \cdot \exp(\lambda t)]$$

E as contagens normalizadas:

$$C_{na} = \frac{\eta_a \cdot m_a \cdot F_{2a} \cdot F_{3a}}{\eta_m \cdot m_m \cdot F_{2m} \cdot F_{3m} \cdot F_{4a} \cdot k}$$

$$C_{np} = \frac{\eta_a \cdot m_p \cdot F_{2p} \cdot F_{3p}}{\eta_m \cdot m_m \cdot F_{2m} \cdot F_{3m} \cdot F_{4p} \cdot k}$$

Então, a relação entre as contagens normalizadas será:

$$\frac{C_{na}}{C_{np}} = \frac{m_a \cdot F_{2a} \cdot F_{3a} \cdot F_{4p}}{m_p \cdot F_{2p} \cdot F_{3p} \cdot F_{4a}}$$

$$m_a = m_p \cdot \frac{C_{na}}{C_{np}} \cdot R,$$

onde

$$R = \frac{F_{2p} \cdot F_{3p} \cdot F_{4a}}{F_{2a} \cdot F_{3a} \cdot F_{4p}}$$

Os fatores  $F_{2m}$  e  $F_{3m}$  permanecem constantes na análise da amostra e do padrão, e se cancelam. Os fatores  $F_2$ ,  $F_3$  e  $F_4$  com índice a e p, no entanto, referem-se à amostra e ao padrão, cujas composições podem não ser as mesmas, pois os aços podem conter elementos de liga diferentes, dependendo da finalidade para a qual são produzidos. Desprezando as diferenças de atenuação dos nêutrons e de auto-absorção dos gamas, na realidade estamos fazendo  $R = 1$ .

A atenuação de nêutrons rápidos e de gamas é aproximadamente descrita por uma lei exponencial da forma<sup>(4.2.62)</sup>:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu x) \quad (4.12)$$

onde:

$I_0$  = fluxo de nêutrons (ou intensidade de raios gama) se não houvesse processo de atenuação; (nêutrons ou gamas  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$I(x)$  = idem, após ter sido atenuado por uma espessura  $x$  da amostra;

$\mu$  = secção macroscópica de choque (nêutrons) ou coeficiente linear de absorção (gamas);  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.2.3.1 – Atenuação de Nêutrons

Como o limiar da reação  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  é 10,2 MeV<sup>(56)</sup>, para estimar a atenuação dos nêutrons de 14 MeV nas amostras, usamos a secção de choque de remocção<sup>(2.50)</sup>, utilizada por Nargolwalla<sup>(4.1.42)</sup> para correção de medias em análise por ativação do oxigênio, com bons resultados.

A secção de choque macroscópica de uma amostra composta de  $n$  elementos, é dada por:

$$\Sigma = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i \cdot M_i \cdot N_A}{A_i} = \rho \cdot \sum_{i=1}^n \left[ \frac{M_i}{M} \cdot \frac{\Sigma_i}{\rho_i} \right] \quad (4.13)$$

onde:

$V$  = volume total da amostra ( $\text{cm}^3$ )

$M$  = massa total da amostra (g)

$M_i$  = massa do elemento  $i$  na amostra (g)

$[M_i/M]$  = massa relativa do elemento  $i$  na amostra

$\rho$  = densidade da amostra ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$\rho_i$  = densidade do elemento  $i$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$N_a$  = número de Avogadro

$A_i$  = massa atômica do elemento  $i$

$\sigma_i$  = secção de choque macroscópica do elemento  $i$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\Sigma_i$  = secção de choque macroscópica do elemento  $i$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Para estimar os efeitos que a variação da composição e da densidade dos aços podem ocasionar nos fatores  $F_2$  e  $F_4$ , tomaremos três exemplos de aços especiais<sup>(12)</sup>, com grande quantidade de elementos liga e densidades diferentes da normal nos aços. (Tabela IV.1)

Tabela IV.1

Composição (%) e densidade de 3 aços especiais<sup>(12)</sup>.

aço	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo	Nb	W	Co	Fe	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
1	0,3	-	-	20	20	-	3	1,2	2,5	20	33	8,27
2	0,5	2	2	28	10	-	0,5	-	-	-	57	7,5
3	0,3	0,7	1,4	19	9	0,2	1,4	0,4	1,1	-	66,5	8,0

Os valores das secções de choque de remoção destes elementos, foram obtidos nas referências<sup>(7,14)</sup>.

A secção de choque macroscópica de remoção, de cada um destes aços é:

$$\text{Aço 1: } \Sigma_R = \rho \cdot \Sigma \left[ \frac{M_i}{M} \cdot \frac{\Sigma_i}{\rho_i} \right] = 8,27 \cdot 0,015 = 0,125 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Aço 2: } \Sigma_R = 7,5 \cdot 0,0154 = 0,116 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Aço 3: } \Sigma_R = 8,0 \cdot 0,0151 = 0,121 \text{ cm}^{-1}$$



Admitindo que a secção de choque dos aços comuns seja igual à do ferro ( $0,118 \text{ cm}^{-1}$ ), a variação nestes casos extremos, é no máximo  $0,007 \text{ cm}^{-1}$  (5%), ou:  $\sigma(\Sigma_R) = 0,007$ .

Pela Eq. (4.12), a atenuação dos nêutrons é dada por  $\exp(-\Sigma_R \cdot x)$ .

Para o fator  $F_2$ ,  $x$  foi tomado como metade da espessura das amostras ( $x_1 = 0,94/2 = 0,47 \text{ cm}$ ), pois esta é aproximadamente a espessura média que o nêutron atravessa para ativar a amostra.  $\sigma(x_1) = 0,005 \text{ cm}$  (ver ítem 4.2.2.2).

Para o fator  $F_4$ , a espessura da amostra é  $x_2 = 0,94 \text{ cm}$  e  $\sigma(x_2) = 0,005 \text{ cm}$ .

Então:

$$F_2 = \exp(-\Sigma_R \cdot x_1) = 0,946$$

e o erro em  $F_2$  é dado por:

$$[\sigma(F_2)]^2 = [\exp(-\Sigma_R \cdot x_1)]^2 \cdot \{ \Sigma_R^2 \cdot [\sigma(x_1)]^2 + x_1^2 [\sigma(\Sigma_R)]^2 \}$$

ou

$$\sigma(F_2) = 3,1 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad 0,33\% \text{ de } F_2$$

Analogamente:

$$F_4 = \exp(-\Sigma_R \cdot x_2) = 0,895$$

$$\sigma(F_4) = 5,9 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad 0,66\% \text{ de } F_4$$

#### 4.2.3.2 – Auto-Absorção dos Gamas

Para estimar a auto-absorção dos gamas nas amostras, durante a contagem, admitimos que eles atravessam, em média, metade da espessura da amostra para atingir o detector.

Tendo em conta os processos de atenuação dos gamas, e desprezando a possibilidade do gama sofrer espalhamento em pequeno ângulo, utilizaremos os valores do coeficiente total de absorção de massa<sup>(21)</sup>, para gamas com energia de 8 MeV.<sup>(\*)</sup>

(\*) Podemos observar que estas suposições tendem a aumentar o efeito de auto-absorção dos gamas e, portanto superestimar o erro por ele provocado.

O coeficiente total de absorção linear para uma amostra composta de n elementos, é dado por:

$$\mu_T = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\mu_i}{\rho_i} \cdot \frac{M_i}{V} \right] = \rho \cdot \sum_{i=1}^n \left[ (\mu/\rho)_i \cdot \frac{M_i}{M} \right]$$

onde:

$\mu_i$  = coeficiente total de absorção linear do elemento i ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\rho_i$  = densidade do elemento i ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$(\mu/\rho)_i$  = coeficiente total de absorção de massa do elemento i ( $\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ )

e os outros termos, têm a mesma significação e unidades que na Eq. 4.13.

O coeficiente de absorção linear de cada um dos três aços é:

$$\begin{aligned} \text{Aço 1: } \mu_T &= \rho \cdot \sum_{i=1}^8 \left[ \frac{M_i}{M} \cdot (\mu/\rho)_i \right] \\ &= 8,27 \cdot 0,0309 = 0,255 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Aço 2: } \mu_T = 7,5 \cdot 0,0304 = 0,228 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Aço 3: } \mu_T = 8,0 \cdot 0,0306 = 0,245 \text{ cm}^{-1}$$

Admitindo que o coeficiente de absorção linear dos aços comuns seja igual ao do ferro,  $\mu_T = 0,0304 \cdot 7,86 = 0,239 \text{ cm}^{-1}$ , a variação nestes casos extremos é de no máximo  $0,016 \text{ cm}^{-1}$  (7%).

Pela Eq. 4.12, o fator  $F_3$  é  $\exp(-\mu_T \cdot x)$ , onde  $x = 0,47$ .

Longo:

$$F_3 = \exp(-\mu_T \cdot x) = 0,894$$

e

$$\sigma(F_3) = 6,8 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad 0,76\% \text{ de } F_3$$

Voltando à Eq. 4.11, podemos estimar o erro que estaremos cometendo ao tomar, nestes casos extremos, o valor de  $R = 1$ .

Se o padrão é feito de um tipo comum de aço, e pretendemos determinar a quantidade de oxigênio num aço especial, teremos:

$$F_{2A} = F_{2P} \cdot (1 \pm 0,0033)$$

$$F_{3A} = F_{3P} \cdot (1 \pm 0,0076)$$

$$F_{4A} = F_{4P} \cdot (1 \pm 0,0066)$$

logo:

$$R = \frac{F_{2P} \cdot F_{3P} \cdot F_{4P} \cdot (1 \pm 0,0066)}{F_{2P} \cdot (1 \pm 0,0033) \cdot F_{3P} \cdot (1 \pm 0,0076) \cdot F_{4P}}$$

$$\frac{1 \pm 0,0066}{(1 \pm 0,0033) \cdot (1 \pm 0,0076)}$$

E R terá os seguintes valores extremos:

$$R_{MIN} = 0,995$$

$$R_{MAX} = 1,005$$

Portanto, a máxima incerteza na medida do oxigênio em amostras de aços especiais, causadas por diferenças na atenuação dos nêutrons e na auto-absorção dos gamas, é 0,5% o que nos permite desprezar estes efeitos.

#### 4.2.4 -- Variação da Posição das Amostras nos Terminais de Irradiação e de Contagem

A folga entre o tubo de transferência (secção retangular 0,97 x 2,23 cm) e as amostras (cilíndricas de 0,94 x 2,21 cm de diâmetro) introduz uma incerteza no posicionamento das amostras nos terminais.

##### 4.2.4.1 -- Terminal de Irradiação

O fluxo de nêutrons nas proximidades de um alvo "tipo disco", como é o nosso caso, foi determinado teórica e experimentalmente por Op de Beeck<sup>(45,46)</sup>. Por razões de simetria, ele estudou a variação relativa do fluxo em duas direções gerais: axial e radial.

As direções da distribuição axial de fluxo (DAF), e da distribuição radial do fluxo (DRF), são mostradas na Figura 4.2.

Para a DAF, a expressão analítica é:

$$R = \frac{N}{4} \ln \frac{R^2 + r_0^2}{R^2} \quad (4.14)$$

onde:

$R$  = distância do centro do alvo ao ponto do eixo (cm);

$r_0$  = raio do alvo (cm)

$N$  = emissão de nêutrons pela superfície do alvo, admitida uniforme e igual a  $1 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

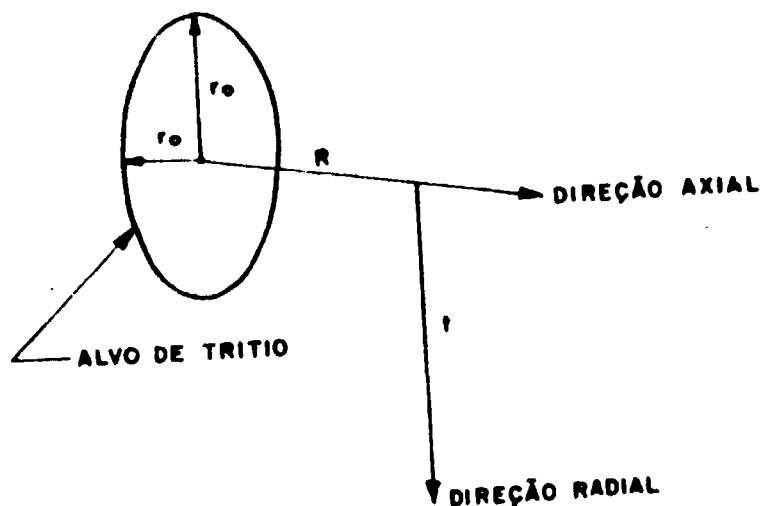


Figura 4.2 -- Direções axial e radial, nas proximidades do alvo de trítio.

Para  $N = 1$ , a DAF para o nosso alvo, de raio  $r_0 = 1 \text{ cm}$ , é apresentada na Figura 4.3.

A DRF foi calculada através de integração numérica, por Op de Beeck (com confirmação experimental), e sua distribuição é apresentada na Figura 4.4.

Através da Tabela IV.2 podemos estimar o erro produzido pela variação da posição da amostra no terminal de irradiação.

A distância, na direção axial, entre o alvo e a face mais próxima da amostra, quando esta se encontra na sua posição central, no terminal de irradiação, é de 0,5 cm (Figura 3.3). A maior variação do fluxo na direção axial dá-se ao longo do eixo central da amostra (Figura 4.4). Assim, baseados nos valores do fluxo ao longo deste eixo, (Eq. 4.11) podemos estimar um limite superior para o efeito na ativação da amostra, causado pela variação de sua posição, na direção axial. O valor do fluxo médio na amostra, ao longo deste eixo é dado por:

$$\bar{\phi}_R = \frac{\int_{0,5}^{1,44} \phi_R \, dR}{\int_{0,5}^{1,44} dR} = \frac{\frac{1}{4} \int_{0,5}^{1,44} \ln \frac{r_0^2 + R^2}{R^2} \, dR}{1,44 - 0,5}$$

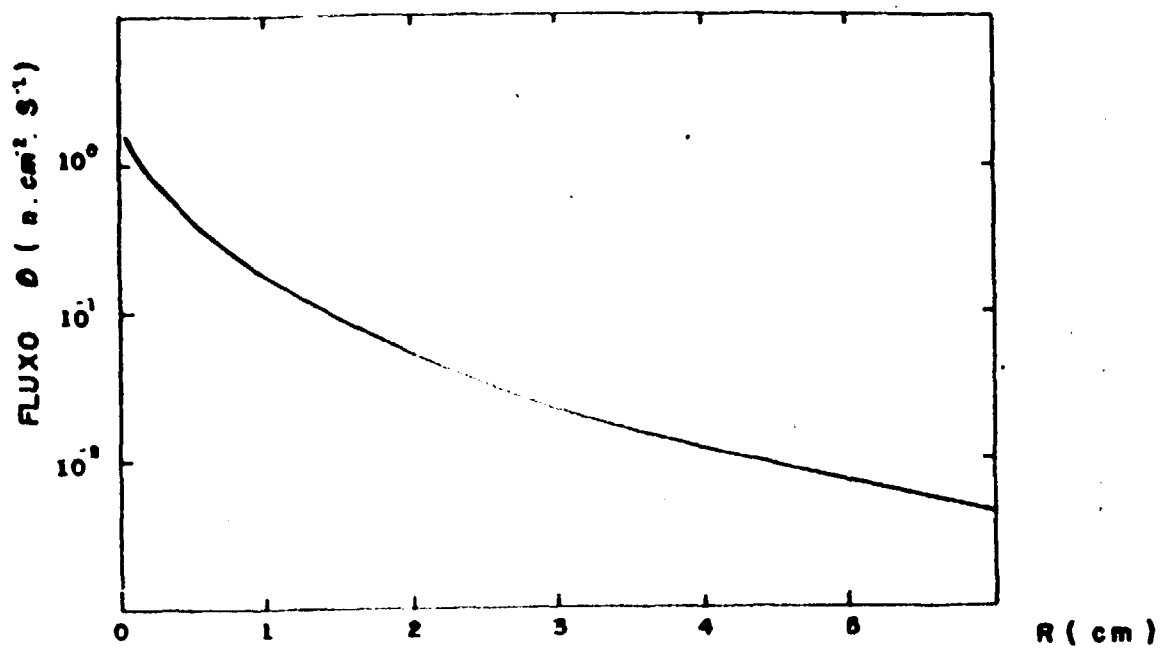


Figura 4.3 - Distribuição axial do fluxo de nêutrons nas proximidades de uma fonte tipo disco de raio  $r_0 = 1,0$  cm supondo uma emissão pela superfície da fonte  $N = 1 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

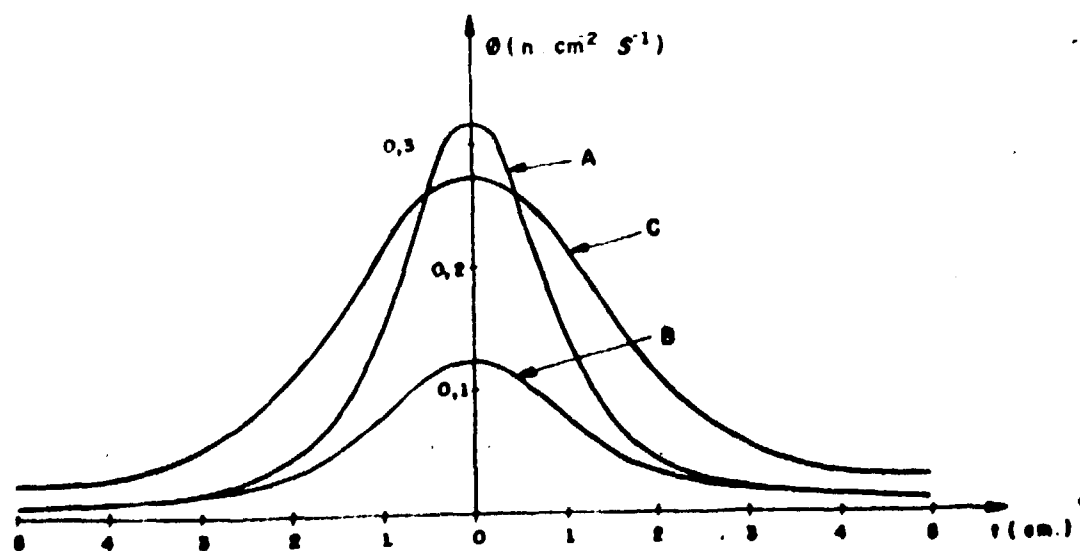


Figura 4.4 - Distribuição radial do fluxo de nêutrons nas proximidades de uma fonte tipo disco. Para raio  $r_0 = 0,8$  cm temos: curva A,  $R = 0,5$ ; curva B,  $R = 1,0$  cm. Para raio  $r_0 = 1,4$  cm, curva C,  $R = 1,0$  cm. Supondo uma emissão pela superfície,  $N = 1 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (46,46)

Tabela IV.2

Distribuição do Fluxo de Nêutrons em Pontos das Proximidades da Fonte de Nêutrons "Tipo Disco", com Emissão pela Superfície, Uniforme e Igual a  $1 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (45,46)

		$r_0 = 1,4 \text{ cm}$		$r_0 = 0,8 \text{ cm}$	
t (cm)	R (cm)	1,0	0,5	1,0	2,0
	0		0,275	0,318	0,124
0,4		-	0,285	0,115	0,036
0,5		0,260	0,242	-	-
0,8		0,240	0,194	0,092	0,033
1,0		0,218	0,152	0,081	-
1,3		0,183	0,095	0,060	-
1,5		0,163	0,072	0,051	0,025
2,0		0,109	0,040	0,033	0,020
3,0		0,054	0,018	0,016	0,013
5,0		-	0,006	0,006	0,006

Como o nosso alvo tem um raio de 1 cm,

$$\bar{\psi}_R = \frac{\int_{0,5}^{1,44} \ln \left( 1 + \frac{1}{R^2} \right) dR}{4 \cdot 0,94} = \frac{R \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{R^2} \right) + 2(\text{arctg } R)}{3,76} \Big|_{0,5}^{1,44}$$

$$\bar{\psi}_R = 0,203$$

Este é o valor do fluxo a uma distância R no eixo, dada por:

$$0,203 = (1/4) \cdot \ln(1 + 1/R^2)$$

ou

$$R = 0,894 \text{ cm}$$

Então, a variação da posição da amostra, na direção axial, tem efeito sobre o fluxo médio, inferior a:

$$\frac{d\psi_R}{dR} \cdot \sigma(R) \text{ para } R = 0,894, \text{ onde } \psi_R = \frac{1}{4} \ln \left( 1 + \frac{1}{R^2} \right)$$

se:

$$o(\sigma_R) = \frac{1}{2(R + R^2)} \cdot o(R) = 0,31 \cdot o(R)$$

A variação da amostra em torno de sua posição central, na direção axial é, no máximo, 0,015 cm e, portanto,  $o(R)$  é inferior a 0,015. Admitindo, com evidente exagero, que  $o(R) = 0,015$ , temos:

$$o(\sigma_R) = 0,0046 \quad \text{ou} \quad o(\sigma_R) < 2,3\% \text{ de } \sigma_R$$

Para estimar o efeito da variação da posição da amostra na direção radial, utilizamos a DRF (Figura 4.4).

Observando esta distribuição podemos afirmar:

- O plano da amostra mais próximo do alvo é o que sofrerá maior variação do fluxo (supondo a amostra composta de infinitos planos paralelos ao alvo);
- Neste plano, a máxima variação dá-se ao longo da reta paralela à direção do movimento radial da amostra;
- Em torno da distância radial  $t = 1$  cm (de  $t = 0,4$  a  $t = 1,3$  cm), para um mesmo valor de  $R$ , podemos admitir que a distribuição do fluxo varia linearmente com  $t$ .

Logo, a variação relativa do fluxo integrado na amostra, é inferior à variação relativa do fluxo integrado sobre a reta referida na afirmativa b. Para estimar esta última, vamos nos basear na afirmativa c, e construir a figura 4.5.

O fluxo total sobre a reta da afirmativa b é dado pela área  $A_1BCDA_2$ . Com um deslocamento radial da amostra, este fluxo total passa a ser dado pela área  $A_1B'CD'A_2$  e a variação entre esta área e a anterior é:  $A_2DD'A_2 - A_1BB'A_1$ . Dada a simetria da Figura 4.5, para um deslocamento radial igual ao deslocamento máximo (0,015 cm), temos:

$$\text{Área de } A_1BB'A_1 = 21,37 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Área de } A_2DD'A_2 = 20,47 \cdot 10^{-4}$$

onde os valores de  $\phi$ , para  $t = 1,105 \pm 0,015$ , foram dados pela reta  $\phi = 0,37 - 0,21 \cdot t$ , obtida com base na afirmativa c.

Então a variação entre as duas áreas é igual a  $9 \cdot 10^{-5}$ , e a variação relativa do fluxo integrado na amostra é inferior a:

$$\frac{9 \cdot 10^{-5}}{\text{Área de } A_1BCDA_2} < \frac{9 \cdot 10^{-5}}{\text{Área de } A_1CA_2} = 2,6 \cdot 10^{-4}$$

ou seja, a variação da amostra na direção radial, no terminal de irradiação, ocasiona um erro desprezível.

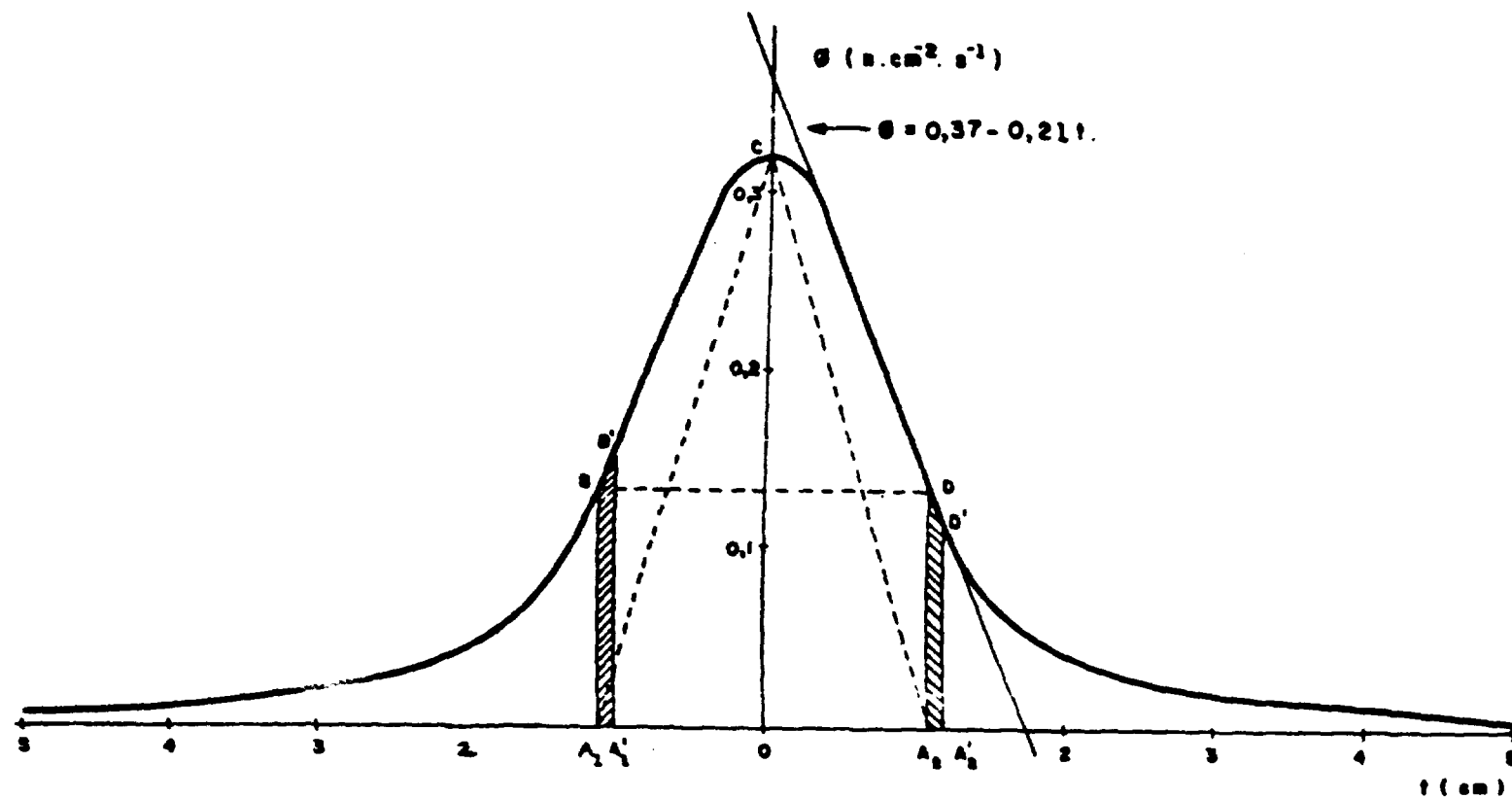


Figura 4.5 – Distribuição do fluxo de nêutrons ao longo da reta contida no plano da amostra mais próximo do alvo, e paralela a direção do deslocamento radial. As distâncias  $A_1 A_1'$  e  $A_2 A_2'$  que representam este deslocamento, estão exageradas na figura.



#### 4.4.2 Terminal de Contagens

Por analogia com o ítem anterior, vamos aqui adotar, também, duas direções gerais: axial e radial. Vimos na Figura 4.1, um corte do cristal de NaI(Tl), do terminal e da amostra, mostrando as suas posições relativas.

A distância na direção axial, entre a face mais próxima da amostra e a superfície do cristal, é de 0,23 cm. Para estimar o efeito da variação da amostra na direção axial, vamos dividi-la em 10 discos, paralelos, cada um com 0,094 cm de altura.

No terminal de irradiação, estes discos são submetidos a diferentes fluxos médios de nêutrons. No terminal de contagem, cada disco ativado foi considerado uma fonte puntiforme localizada no centro do disco.

Durante a irradiação, a distância entre a face mais próxima da amostra, e a superfície do alvo é de 0,5 cm. As distâncias dos pontos centrais de cada um dos discos e seus respectivos fluxos são dados na Tabela IV.3. A última coluna apresenta o fluxo médio em cada disco, normalizado em relação ao do disco mais afastado do alvo.

A estimativa da eficiência de contagem da amostra (com erro inferior a 3%) é então:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{10} \eta_i \cdot \phi_i}{\sum_{i=1}^{10} \phi_i} = \frac{3,167}{19,41} = 0,163$$

onde:

$\phi_i$  = fluxo médio normalizado no disco i

$\eta_i$  = eficiência de contagem no disco i

Portanto, a amostra pode ser considerada uma fonte puntiforme colocada a 0,56 cm do detector. Como a variação da mesma, em torno de sua posição central, na direção axial é no máximo, 0,015 cm, a variação da eficiência de contagem é inferior a 0,7%<sup>(27)</sup>.

A diferença da eficiência de contagem de uma amostra com diâmetro 1,9 cm, para outra com diâmetro duplicado (3,8 cm), é de apenas 3,8%<sup>(27)</sup>, portanto, a variação da posição da amostra na direção radial (no máximo 0,015 cm em uma amostra de 2,21 cm), será de efeito desprezível.

Concluindo, podemos afirmar que: variações da posição da amostra na direção radial, em ambos os terminais não ocasionam erros significativos (< 0,03%) e, variações na direção axial induzirão erros na determinação do oxigênio inferiores a  $[(2,3)^2 + (0,7)^2]^{1/2}$  % ou 2,4%.

#### 4.2.5 – Variações no Diâmetro e Uniformidade do Feixe de Dêuterons

Variações nas tensões de aceleração e de focalização, podem afetar tanto o diâmetro como a uniformidade do feixe de dêuterons, possibilitando uma queda de rendimento do alvo, bem como, mudança em suas características como fonte de nêutrons "tipo disco".

Variações no diâmetro da fonte de nêutrons, provocam modificações na atividade induzida na amostra, e podem não influir na ativação do monitor (distante 30 cm do alvo).

Tabela IV.3

Distância dos Centros de Cada Disco ao Detector e ao Alvo, e Suas Respectivas Eficiências de Contagem e Fluxos de Nêutrons

Disco	Distância do Cristal	Eficiência de contagem	Distância do alvo (cm)	Fluxo de nêutrons ( $N. cm^{-2}.s^{-1}$ )	Fluxo normalizado
1	0,28	0,191	0,55	0,365	3,50
2	0,38	0,181	0,64	0,309	2,97
3	0,47	0,172	0,74	0,260	2,50
4	0,56	0,164	0,83	0,224	2,15
5	0,66	0,156	0,92	0,195	1,87
6	0,75	0,149	1,02	0,168	1,62
7	0,85	0,142	1,11	0,149	1,43
8	0,94	0,136	1,21	0,130	1,25
9	1,03	0,131	1,30	0,116	1,12
10	1,13	0,125	1,39	0,104	1,00

Para reduzir as incertezas no diâmetro da fonte de nêutrons, provocada pela possível variação do diâmetro do feixe, e para um melhor aproveitamento do alvo de trítio, utilizamos o feixe de deutêrons desfocalizado. Para tanto, a corrente de deutêrons interceptada pelo diafragma com orifício central de diâmetro igual ao do alvo, 2 cm (distante  $\approx$  20 cm deste), foi mantida entre 10 e 15% da corrente total.

#### 4.2.6 – Instabilidade no Sistema de Contagens

A instabilidade no sistema de contagens consiste de variações no ganho do sistema de amplificação dos pulsos e no nível de discriminação utilizado.

São causadas principalmente por variações da temperatura ambiente e da tensão de alimentação dos componentes eletrônicos. Estas variações foram reduzidas utilizando-se estabilizador da tensão de alimentação e controlando-se a temperatura ambiente com aparelhos de ar condicionado. Paralelamente, os níveis de discriminação foram escolhidos de modo a minimizar os efeitos de pequenas variações nos mesmos ou na amplificação dos pulsos.

Variações ao longo do tempo, poderão ser detectadas e corrigidas analisando-se periodicamente um padrão com grande quantidade de oxigênio ( $>$  1000 ppm) que permite fazer correções com precisão superior a 1%.

#### 4.2.7 – Interferências nas Contagens

As contagens das amostras e do monitor, podem ainda ser afetadas por outros fatores, além da instabilidade do sistema eletrônico. Os principais são:

- 1 – Contagens originadas pela radiação de fundo;

- 2 Contagens originadas por outros elementos que possam ser formados na irradiação da amostra e que emitam radiação com energia acima do nível de discriminação utilizado;
- 3 Contagens originadas por "coincidência" ou "empilhamento";
- 4 Contagens produzidas pela possível contaminação superficial das amostras com óxido de alumínio das paredes do tubo de transferência;
- 5 Perda de contagens devido ao efeito de "saturação" no circuito eletrônico, ou por "tempo morto" no contador.

#### 4.2.7.1 – Contagens Originadas pela Radiação de Fundo

O desvio padrão na determinação de contagem líquida  $C$ , é influenciado pelo desvio padrão das contagens da radiação de fundo,  $C_f$ , do seguinte modo:

$$\sigma(C) = \{ [\sigma(C_T)]^2 + [\sigma(C_f)]^2 \}^{1/2}, \text{ onde } C_T = C + C_f$$

Para o sistema de contagem da amostra, devido à espessura das paredes da blindagem, à grande distância da fonte de nêutrons e à alta energia do nível de discriminação, as contagens fornecidas pela radiação de fundo são baixas (aprox. 10 em 30 s), e não são influenciadas pelo uso do acelerador – medidas feitas antes e após as irradiações, mostraram que estas contagens mantêm-se constantes. O desvio padrão numa determinação de  $C_f$  (ver item 4.1) é então:

$$\sigma(C_f) = \sqrt{C_f}$$

e, para amostras que forneçam acima de 100 contagens,  $\sigma(C_f)$  pode ser desprezado.

No sistema de contagens do monitor, apesar de sua proximidade do alvo, o alto nível de discriminação mantém baixas as contagens da radiação de fundo ( $\approx 150$  em 30 s), diante da contagem líquida ( $\approx 2 \cdot 10^4$  em 30 s). Portanto,  $\sigma(C_f)$  pode também, ser desprezado.

#### 4.2.7.2 – Contagens Originadas por Outros Elementos

Os curtos intervalos de tempo de irradiação e de contagem, aliados ao alto nível de discriminação utilizado, eliminam a maioria das possíveis interferências. Os únicos elementos encontrados nos aços, capazes de ocasionar este tipo de interferência, são: flúor, boro e nitrogênio.

O  $^{19}\text{F}$  (100% de abundância isotópica), produz  $^{16}\text{N}$  através da reação  $^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$ , cuja secção de choque, para nêutrons de 14 MeV é aproximadamente  $15 \text{ mb}^{(31)}$ . O  $^{16}\text{N}$  formado, obviamente não pode ser distinguido do produzido pela irradiação do  $^{16}\text{O}$ . A quantidade de flúor que produz mesma quantidade de  $^{16}\text{N}$  que uma grama de oxigênio é dada por:

$$m_F = 0,997 \cdot \frac{\sigma_O \cdot M_F}{\sigma_F \cdot M_O} \approx 0,997 \cdot \frac{40 \cdot 19}{15 \cdot 16} \approx 3 \text{ g}$$

Para um sistema de irradiação específico, é possível determinar esta relação analisando-se amostras contendo quantidade conhecida de flúor, e comparando-se suas contagens com as de amostras contendo quantidade conhecida de oxigênio. Isto torna possível determinar oxigênio em amostras contendo quantidade conhecida de flúor. Como a presença deste elemento nos aços é muito rara, esta interferência pode ser desprezada.

O  $^{11}\text{B}$  (80,4% de abundância isotópica), produz  $^8\text{Li}$  e  $^{11}\text{Be}$  respectivamente através das reações:  $^{11}\text{B}(n,\alpha)^8\text{Li}$  e  $^{11}\text{B}(n,p)^{11}\text{Be}$ . Os dados para estas reações, estão na Tabela IV.4<sup>(3,31,32)</sup>

Tabela IV.4

Radioisótopos Possíveis de Serem Formados na Irradiação de Amostras de Aço.  
Emissores de Radiação com Energia Acima do Nível de Discriminação Utilizado

Radio- Isótopo	Reação de Produção	Secção de Choque (mb)	Meia- Vida (s)	Radiação emitida-MeV (% das desintegrações)	
				$\beta^-$ (%)	$\gamma$ (%)
$^8\text{Li}$	$^{11}\text{B}(n,\alpha)^8\text{Li}$	30	0,84	13 (90)	—
$^{11}\text{Be}$	$^{11}\text{B}(n,p)^{11}\text{Be}$	5	13,65	11,48 (61)	7,99 (1,2)
				9,32 (29)	6,79 (4,4)
				4,65 (6,5)	5,85 (2,4)
				3,60 (4,1)	4,67 (2,1)
					2,14 (32)
$^{15}\text{C}$	$^{15}\text{N}(n,p)^{15}\text{C}$	16	2,49	4,5 (68) 9,82 (32)	5,30 (68)

O  $^8\text{Li}$ , pode ocasionar contagens por radiação de freamento (Bremsstrahlung) ou por interação dos betas de energia máxima 13 MeV, diretamente com o detector. No tempo de espera entre o fim da irradiação e o início da contagem (2 s), decai mais de 80% do  $^8\text{Li}$  formado.

O  $^{11}\text{Be}$ , também pode produzir contagens por radiação de freamento e por interação direta dos betas de energias máximas 11,48 e 9,32 MeV, e ainda por gamas de 7,99; 6,79; 5,85 e 4,67 MeV.

A baixa secção de choque da reação que produz o  $^{11}\text{Be}$ , a meia-vida curta do  $^8\text{Li}$ , a baixa eficiência de contagem para os betas e a pequena percentagem de emissão de gamas no intervalo de energia medido, reduzem a importância desta possível interferência. Medidas efetuadas por Hoste<sup>(30)</sup>, indicaram que, para produzir mesmo número de contagens, é preciso doze vezes mais boro que oxigênio. Esta relação pode ainda ser aumentada, escolhendo-se convenientemente os tempos de irradiação, espera e contagem.

Como o boro só está presente em aços especiais, aos quais foi adicionado como elemento liga, essa interferência pode ser desprezada. No caso de determinação de oxigênio em aços contendo boro, as contagens devidas ao  $^{16}\text{N}$  podem ser obtidas através de análise do decaimento das contagens no tempo.

O  $^{15}\text{N}$  (abundância isotópica 0,36%), produz  $^{15}\text{C}$  através da reação  $^{15}\text{N}(n,p)^{15}\text{C}$  (Tabela IV.4), que é emissor gama de 5,3 MeV. Mas, os baixos valores de abundância isotópica do  $^{15}\text{N}$ , e da secção de choque da reação, e a curta meia-vida do  $^{15}\text{C}$ , tornam também desprezível esta interferência.

Uma quantidade de nitrogênio igual a 0,1%, em peso (excessivamente alta nos aços), origina uma quantidade de contagem inferior à produzida por 1 ppm de oxigênio.

#### 4.2.7.3 – Contagens Originadas por “Empilhamento”

O efeito de “empilhamento”, no qual há uma superposição de diferentes pulsos no sistema de contagem, pode ocasionar interferências nas contagens. A probabilidade de ocorrência de este efeito, depende da atividade da amostra. A estimativa da importância desta possível fonte de erro, foi feita experimentalmente, medindo as contagens fornecidas por uma mesma amostra, com diferentes níveis de atividade total (item 5.1).

#### 4.2.7.4 – Contagens Originadas pela Possível Contaminação das Amostras com Óxido de Alumínio

Como as amostras são de aço e as paredes do tubo de transferência são de alumínio, há possibilidade de contaminação superficial da amostra com óxido de alumínio durante a transferência. Para medir esta contaminação, Hoste<sup>(30)</sup> analisou uma amostra, com apenas 10 ppm de oxigênio, de dois modos: levando manualmente a amostra isenta de contaminação, para o terminal de irradiação, ou transferindo-a pneumaticamente, através do tubo de transferência. Nenhuma diferença foi notada entre as análises feitas destes dois modos. Portanto, se existe contaminação, é suficientemente baixa a ponto de não ser significativa mesmo ao nível de 10 ppm.

#### 4.2.7.5 – Perda de Contagens por “Saturação” ou por “Tempo Morto”

As perdas de contagem podem acontecer por duas razões principais:

- a) “saturação” (caso extremo do efeito de empilhamento (item 4.2.7.3), provocando saturação do circuito eletrônico. Este efeito, pode ser identificado através da forma dos pulsos de saída do detector, vista num osciloscópio.
- b) “tempo morto do contador” (no nosso caso 1  $\mu$ s) provocando perda de contagem. O mais alto ritmo de contagens é fornecido pelo monitor ( $\approx 2 \cdot 10^3$  no 1º segundo de contagem), quando o tempo morto é de  $2 \cdot 10^{-3}$  s. Portanto, a perda de contagens por tempo morto é desprezível.

### 4.3 – Resumo dos Possíveis Erros

As importâncias das possíveis fontes de erro analisadas em detalhe, neste capítulo, estão sintetizadas abaixo.

- a) Erro inerente ao processo estatístico de contagem da radiação ( $\sigma_{esp}$ ).

Esta é a principal fonte de erro nas nossas medidas. É dado por  $(\sigma_{esp})^2 = (C_a/C_m)^2 \cdot (0,92/C_a + 1/C_m)$ , e depende da quantidade de oxigênio contida na amostra. É de aproximadamente 2,3% para amostras com 1000 ppm.

- b) Variações nos tempos de irradiação, espera e contagem. Conforme visto no item 4.2.1, uma vez garantida a simultaneidade dos intervalos de irradiação, espera e contagem para as amostras e o monitor, variações nestes tempos não provocam erros no resultado da análise.

- c) **Incertezas nas dimensões e densidades das amostras.** Com a tolerância adotada para as dimensões das amostras (0,005 cm), o erro na análise, ocasionado por variações nas dimensões e, no máximo, 0,7%. Como o valor da densidade dos aços normais fica entre 7,8 e 7,9 g.cm<sup>-3</sup>, o erro devido às incertezas nas dimensões e na densidade da amostra é no máximo 1%, e pode ser diminuído, melhorando-se a precisão nas dimensões das amostras. O erro ocasionado por variações de densidade pode ser eliminado corrigindo-se o valor da constante de calibração:  $K_1' = K_1 \cdot \rho(\text{aço normal})/\rho(\text{aço especial})$ .
- d) **Diferenças de atenuação dos nêutrons e de auto-absorção dos gamas.** Variações nas dimensões, composição e densidade dos aços, podem provocar diferenças na auto-absorção dos gamas e na atenuação dos nêutrons pela amostra e pelo padrão. Mesmo para amostras de aços muito especiais, estas diferenças ocasionam erros inferiores a 0,5%, que é desprezível.
- e) **Variação da posição da amostra nos terminais de irradiação e de contagem.** O erro total produzido por incertezas no posicionamento das amostras nos terminais é inferior a 2,4% (< 2,3% e < 0,7%, respectivamente nos terminais de irradiação e de contagem). Esta é a mais importante dentre as fontes de erro classificados como "erros experimentais" ( $\sigma_{eq}$ ). Este erro pode ser reduzido aumentando-se as distâncias amostra-alvo e amostra-detector, mas isto implica num aumento de  $\sigma_{esp}$ , que é de efeito predominante. O erro devido ao posicionamento da amostra foi medido experimentalmente, e seu valor é da ordem de 1,3% (ítem 5.1 e 5.2)
- f) **variações no diâmetro e uniformidade do feixe de dêuterons.** Este erro não foi determinado, mas pode ser considerado desprezível (ver ítem 5.1), utilizando-se o feixe de dêuterons desfocalizado, como descrito no ítem 4.2.5
- g) **Instabilidade no sistema de contagem.** Com as providências adotadas (ítem 4.2.6), foram reduzidas as principais causas de instabilidade do sistema de contagem. Contudo, para correções de possíveis modificações no ganho, foi analisada, periodicamente, uma amostra com grande quantidade de oxigênio, que permite fazer correções com precisão melhor que 1%.
- h) **Interferências nas contagens.** As contagens da radiação de fundo, em ambos os sistemas de detecção, são muito baixas, de modo que os erros em suas determinações são desprezados. Somente para amostras que forneçam abaixo de 100 contagens, devemos levar em consideração este erro. Nestes casos o erro em  $C_g$  é dado por:

$$[\sigma(C_g)]^2 = 0,92 \cdot C_g + C_f$$

As interferências ocasionadas por outros elementos, na determinação de oxigênio nos aços comuns, é desprezível. No caso de aços especiais, contendo boro, esta interferência é significativa e, sem correção, uma relação boro/oxigênio igual a 12 em peso, provoca um erro da ordem de 100% na determinação do oxigênio. Neste caso, este erro pode ser reduzido significativamente analisando-se o decaimento das contagens no tempo (ítem 4.2.7.2).

O erro provocado pelo efeito de "coincidência" (ítem 4.2.7.3) foi medido experimentalmente, e é desprezível, mesmo para amostras com atividade total muito superiores às atingidas nas condições normais de análise (ver ítem 5.1)

Medidas mostraram que a contaminação das amostras com óxido de alumínio do tubo de transferência, não é significativa no menor nível de oxigênio medido, 40 ppm (segundo Hoste<sup>(30)</sup>, não é significativo mesmo ao nível de 10 ppm).

As perdas de contagem, devido ao efeito de "saturação" e devido ao tempo morto nos contadores, também são desprezíveis.

O erro em  $K_1$  (constante de calibração do sistema), que depende da precisão com que é conhecida a quantidade de oxigênio contida no padrão (ou padrões) será determinado no próximo capítulo (item 5.3).

## 5 – EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

Foram feitas experiências com a finalidade de verificar a magnitude dos erros mais importantes analisados no capítulo anterior e de observar o desempenho do equipamento na determinação do oxigênio nos aços.

Em cada medida, obtém-se as contagens fornecidas pela amostra e pelo monitor. O quociente entre estas duas contagens dá o valor da contagem normalizada. Na realidade, para não trabalharmos com números decimais, multiplicamos este quociente por um número  $Z$  (número de normalização), de modo que a contagem normalizada é dada por:

$$C_n = Z \frac{C_s}{C_m}$$

Para obter o erro nestas medidas, nos baseamos na estimativa do desvio padrão calculada a partir de uma série de medidas feitas nas mesmas condições.

$$\sigma_{obs} = \sigma \cdot (\bar{C}_n) = \left[ \sum_1^n \frac{(C_{ni} - \bar{C}_n)^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (5.1)$$

O erro associado ao equipamento ( $\sigma_{eq}$ ), é obtido calculando-se o erro devido à flutuação estatística das contagens ( $\sigma_{esp}$ ), e subtraindo-o do observado na medida ( $\sigma_{obs}$ ), do seguinte modo:

$$\sigma_{eq} = [(\sigma_{obs})^2 - (\sigma_{esp})^2]^{1/2} \quad (5.2)$$

Para cada medida, o valor de  $\sigma_{esp}$  é calculado através de Eq. 4.8. O valor de  $\sigma_{esp}$  para a série de medidas é a média dos valores individuais. Com a introdução do número de normalização  $Z$  na Eq. 4.8, temos:

$$\begin{aligned} \sigma_{esp} &= \frac{\sum_1^n [(\sigma_{esp})_i^2]^{1/2}}{n} = \\ &= Z \cdot \left[ \frac{\sum_1^n [(C_{ei}/C_{mi})^2 \cdot (0,92/C_{ei} + 1/C_{mi})]}{n} \right]^{1/2} \quad (5.3a) \end{aligned}$$

Como vimos no item 4.2.7.1, no caso de amostras que forneçam abaixo de 100 contagens, devemos levar em conta o desvio na determinação da radiação de fundo, de modo que a Eq. 5.3a, nestes casos, fica:

$$\sigma_{\text{esp}} = Z \cdot \left[ \frac{\sum_{i=1}^n \left\{ (1/C_{mi}^2) (0,92 \cdot C_{ai} + C_f + C_{ai}/C_{mi}) \right\}}{n} \right]^{1/2} \quad (5.3b)$$

Para cada série de medidas, construiremos uma tabela com os resultados obtidos. Para simplificar as tabelas, não incluiremos as contagens do monitor, incluiremos apenas as contagens das amostras e as contagens normalizadas. Adotamos  $Z = 10^3$ .

### 5.1 – Medidas do Efeito de “Empilhamento” das Contagens (4.2.7.3) e dos Erros Ocasionados pela Combinação da Variação da Posição das Amostras nos Terminais (4.2.4), Instabilidade dos Sistemas de Contagem (4.2.6), e Instabilidade do Feixe (4.2.5)

Com esta finalidade, foram feitas 50 medidas numa amostra de aço, com grande quantidade de oxigênio. Estas medidas foram divididas em 5 grupos de 10 medidas. Entre um grupo e o seguinte, a amostra foi irradiada durante alguns minutos, para aumentar o seu nível de radiação de baixa energia (principalmente  $^{56}\text{Mn}$ ). Para que a atividade total se mantivesse aproximadamente constante (x cps) em cada grupo, o tempo de irradiação em cada medida foi de apenas 5 s. O resultado das medidas está na Tabela V.1.

Como pode ser observado, as medidas não se alteram com o aumento da atividade da amostra, mesmo para atividades altas se comparada com as atingidas nas condições normais de análise.

O valor de  $\sigma_{\text{eq}}$  nas 50 medidas foi de 1,5%. Este resultado concorda com as estimativas feitas no 4º capítulo, segundo as quais, a variação da amostra nos terminais (4.2.4) ocasionaria erros inferiores a 2,4%, e os erros devido à instabilidade do feixe de dêuterons (4.2.5) e à instabilidade dos sistemas de contagem (4.2.6) seriam pequenos adotando-se as providências ali recomendadas.

#### 5.2 – Medida de $\sigma_{\text{eq}}$ , Reduzindo a Influência das Variações da Amostra nos Terminais

Para confirmar o resultado da experiência anterior, foram feitas 24 medidas numa amostra de lucite (32% de oxigênio) com o terminal de irradiação, distante 5 cm do alvo e o terminal de contagens distante 1 cm do detector. A eficiência do detector varia aproximadamente com o inverso do quadrado da distância que o separa da amostra, e o fluxo de nêutrons varia como na Figura 4.3. Portanto, com estas distâncias alvo-terminal de irradiação e detector-terminal de contagem, fica praticamente eliminada a influência em  $\sigma_{\text{eq}}$ , das variações da posição da amostra (0,015 cm) nos terminais. O resultado obtido está na Tabela V.2.

O valor de  $\sigma_{\text{eq}}$ , que na experiência anterior, era de 1,5% caiu para 0,8%, confirmando a importância do erro devido à variação da posição da amostra nos terminais:  $(1,5^2 - 0,8^2)^{1/2} \approx 1,3\%$ .

### 5.3 – Calibração do Sistema

Vimos no item 4.2.2, que a quantidade de oxigênio contida na amostra é dada por:  $Y = K_1 \cdot C_p$ , onde  $K_1$  é a constante de calibração do sistema, dada em ppm por contagem normalizada.



Tabela V.1

Resultados de 5 Grupos de 10 Medidas Feitas Numa Amostra de Aço,  
Com Grande Quantidade de Oxigênio ( $> 1000$  ppm). Em Cada Grupo a  
Atividade Total da Amostra, era Aproximadamente Constante

1º Grupo ( $x \approx 5 \cdot 10^3$ cps)	2º Grupo ( $x \approx 10^4$ cps)	3º Grupo ( $x \approx 1,5 \cdot 10^4$ cps)
$C_a$ $C_n$	$C_a$ $C_n$	$C_a$ $C_n$
2414 3777	2982 3802	3091 3790
2328 3645	2858 3642	3072 3858
2393 3701	2979 3771	3097 3901
2496 3743	2951 3835	2996 3671
2363 3835	3009 3906	3087 3852
2260 3651	2986 3898	2987 3724
2517 3986	2947 3724	2910 3677
2287 3772	2926 3651	2924 3758
2306 3687	2933 3766	2902 3714
3065 3765	2904 3736	2885 3623
Média: 3756±32	Média: 3773±29	Média: 3757±29
4º Grupo ( $x \approx 2,5 \cdot 10^4$ cps)	5º Grupo ( $x \approx 4 \cdot 10^4$ cps)	Média Total:
$C_a$ $C_n$	$C_a$ $C_n$	3753 ± 14
2484 3815	2804 3555	$\sigma_{obs} = 101$ (2,7 %)
2486 3964	2919 3815	$\sigma_{esp} = 83$ (2,2 %)
2462 3888	2849 3795	$\sigma_{eq} = 58$ (1,5 %)
1879 3648	2920 3770	
2442 3806	2904 3745	
2317 3657	3109 3831	
2255 3621	2860 3597	
2367 3768	2985 3863	
2398 3817	3946 3776	
2425 3915	3007 3758	
Média: 3780±43	Média: 3751±30	

Obs.: O desvio padrão da média de  $n$  determinações é dado por  $\sigma/\sqrt{n}$ , onde  $\sigma$  é o desvio padrão em cada determinação

O valor de  $K_1$  pode ser determinado a partir de uma amostra (padrão) com quantidade de oxigênio conhecida. A precisão no valor de  $K_1$  será melhorada, se utilizarmos vários padrões com diferentes quantidades de oxigênio e fizermos um gráfico: ppm de oxigênio x contagem normalizada. O ajuste por mínimos quadrados de uma reta passando pelos pontos obtidos, fornecerá a reta de calibração do sistema.

Com esta finalidade foram utilizados 5 padrões de aço, com quantidades de oxigênio conhecidas, fornecidos pela National Bureau of Standards (NBS). Estes padrões, no entanto, são fornecidos na forma de bastões com 0,63 cm de diâmetro, impossibilitando o preparo de padrões com as dimensões normais ( $\phi = 2,21$  cm). Por isso, foi necessário obter 5 bastões de aço com diâmetro igual a 2,21 cm e distribuição homogênea de oxigênio, e preparar a partir de cada um deles duas amostras com diâmetros de respectivamente 0,63 e 2,21 cm. As amostras com menor diâmetro, foram calibradas por comparação direta com os padrões NBS, permitindo, deste modo, obter padrões com 2,21 cm de diâmetro.

Tabela V.2

Resultado de 24 Medidas Feitas Numa Amostra de Lucite, (32% de Oxigênio), com o Terminal de Irradiação Distante 5 cm do Alvo, e o de Contagens Distante 1 cm do Detector

$C_a$	$C_n$	$C_a$	$C_n$	$C_a$	$C_n$
8745	3244	8589	3295	7523	3274
9356	3273	8840	3284	8941	3213
9078	3266	8244	3196	8810	3130
9179	3213	9043	3215	8687	3273
8814	3261	8646	3137	8461	3271
8786	3189	8226	3191	8819	3265
8672	3262	8004	3267	9116	3216
8635	3211	7312	3244	8534	3183

Média: 3235 $\pm$ 10		
$\sigma_{obs} = 48$	$\sigma_{esp} = 39$	$\sigma_{eq} = 27$ (0,8%)

### 5.3.1 – Verificação da Homogeneidade da Distribuição de Oxigênio nos 5 Bastões de Aço

Para verificar se a distribuição de oxigênio nos 5 bastões era homogênea, as amostras com diâmetro de 2,21 cm, com eles obtidas, foram analisadas em ambas as faces. As médias das contagens normalizadas de 10 medidas feitas para cada face estão na Tabela V.3.

Como vemos, não há diferenças significativas entre as médias das contagens normalizadas, quando variamos a face da amostra mais próxima do alvo e do detector. Por isso não há motivo para se atribuir distribuição heterogênea de oxigênio nas mesmas. Então, a quantidade de oxigênio (em ppm) contida nas amostras com diâmetro de 2,21 cm pode ser considerada a mesma que a das amostras correspondentes com diâmetro de 0,63 cm.

Tabela V.3

Média de 10 Contagens Normalizadas, de Cada Uma das 5 Amostras com 2,21 cm de Diâmetro, que Serviram como Padrões

Amostra	Face	Média de $C_n$	$\sigma_{obs}$	$\sigma_{esp}$
VT - 20	A	174 ± 4	11	12
	B	174 ± 5	16	13
2	A	264 ± 6	18	15
	B	260 ± 4	12	16
3	A	154 ± 6	17	12
	B	157 ± 4	14	11
6	A	618 ± 8	25	21
	B	615 ± 6	18	20
F-734	A	209 ± 5	15	14
	B	203 ± 5	10	14

### 5.3.2 – Calibração do Sistema para Amostra com Diâmetro Pequeno ( $\phi = 0,63$ cm)

O tipo de tubo de transferência utilizado, permite o transporte das amostras sem necessidade de utilização de "coelho" (item 2.3.2). No entanto, para que as amostras com diâmetro pequeno pudessem transitar e se posicionar corretamente nos terminais, foi necessário construir um "coelho" de aço, com baixa quantidade de oxigênio (aproximadamente 30 ppm), cujo formato é apresentado na Figura 5.1. Este formato, tem como finalidade diminuir a influência das contagens fornecidas pelo oxigênio contido no mesmo, nas contagens da amostra.

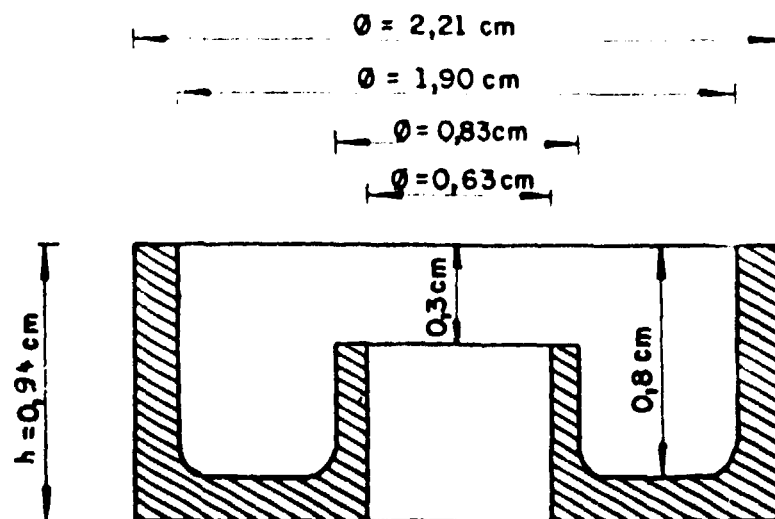


Figura 5.1 – "Coelho" de aço utilizado no transporte das amostras de diâmetro  $\phi = 0,63$  cm.

Foram feitas 7 medidas em cada um dos 5 padrões fornecidos pela NBS, cujos resultados estão na Tabela V.4.

Tabela V.4

Resultado das Medidas Etetoadas nos 5 Padrões da NBS ( $\phi = 0,63$  cm)  
e no Coelho, Para Construção da Retas de Calibração do Sistema para Amostras de Tamanho Pequeno

1090		1091		1092		1093		1094		"COELHO"	
490 ± 10 ppm		130 ± 4 ppm		28 ± 2 ppm		60 ± 5 ppm		4 ± 2,5 ppm		0 ppm	
C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>a</sub>	C <sub>n</sub>
194	203	83	81	43	43	51	54	29	30	32	31
223	223	72	71	54	55	59	61	44	44	38	35
218	224	75	76	43	42	62	64	41	41	38	36
207	202	78	78	42	41	57	73	32	33	30	28
193	200	92	87	39	39	68	70	40	41	26	25
217	226	91	87	38	38	49	51	41	42	..	..
196	193	85	84	40	40	63	64	31	31	..	..
Média:		Média:		Média:		Média:		Média:		Média:	
210 ± 5		80 ± 3		43 ± 2		62 ± 3		38 ± 2		31 ± 2	
$\sigma_{obs}$ 13,8		$\sigma_{obs}$ 5,8		$\sigma_{obs}$ 5,8		$\sigma_{obs}$ 7,9		$\sigma_{obs}$ 6,0		$\sigma_{obs}$ 4,7	
$\sigma_{esp}$ 14,3		$\sigma_{esp}$ 8,6		$\sigma_{esp}$ 6,4		$\sigma_{obs}$ 7,6		$\sigma_{esp}$ 6,1		$\sigma_{esp}$ 5,2	

Obs.: Com o mesmo "coelho" foi empregado nas análises de todas as amostras, podemos atribuir 0 ppm de oxigênio as contagens fornecidas pelo mesmo (coluna 6), ao invés de subtraí-las das fornecidas pelo conjunto amostra + "coelho". Com isto a reta de calibração deixa de passar pela origem.

O ajuste por mínimos quadrados de uma reta passando por estes 6 pontos, foi feito utilizando o programa GENFIT, escrito por S. Shalev para o computador 2116C da Hewlett Packard. Este programa faz o ajuste admitindo erro nos dois eixos. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.2, onde as duas linhas em torno da reta obtida mostram graficamente o valor do erro no ajuste.

### 5.3.3 – Calibração do Sistema para Amostras de Diâmetro Normal ( $\phi = 2,21$ cm)

As médias de 7 determinações feitas em cada uma das 5 amostras de diâmetro pequeno, levadas na reta de calibração obtida no ítem anterior (Figura 5.2) permitiram a calibração das 5 amostras correspondentes, de diâmetro normal. A Tabela V.5, apresenta o resultado destas medidas, e das médias de 20 determinações feitas em cada uma das amostras de diâmetro normal.

O erro na determinação da quantidade de oxigênio é dado por:

$$\sigma_{(O)} = [(\sigma_{md})^2 + (\sigma_{cal})^2]^{1/2}$$

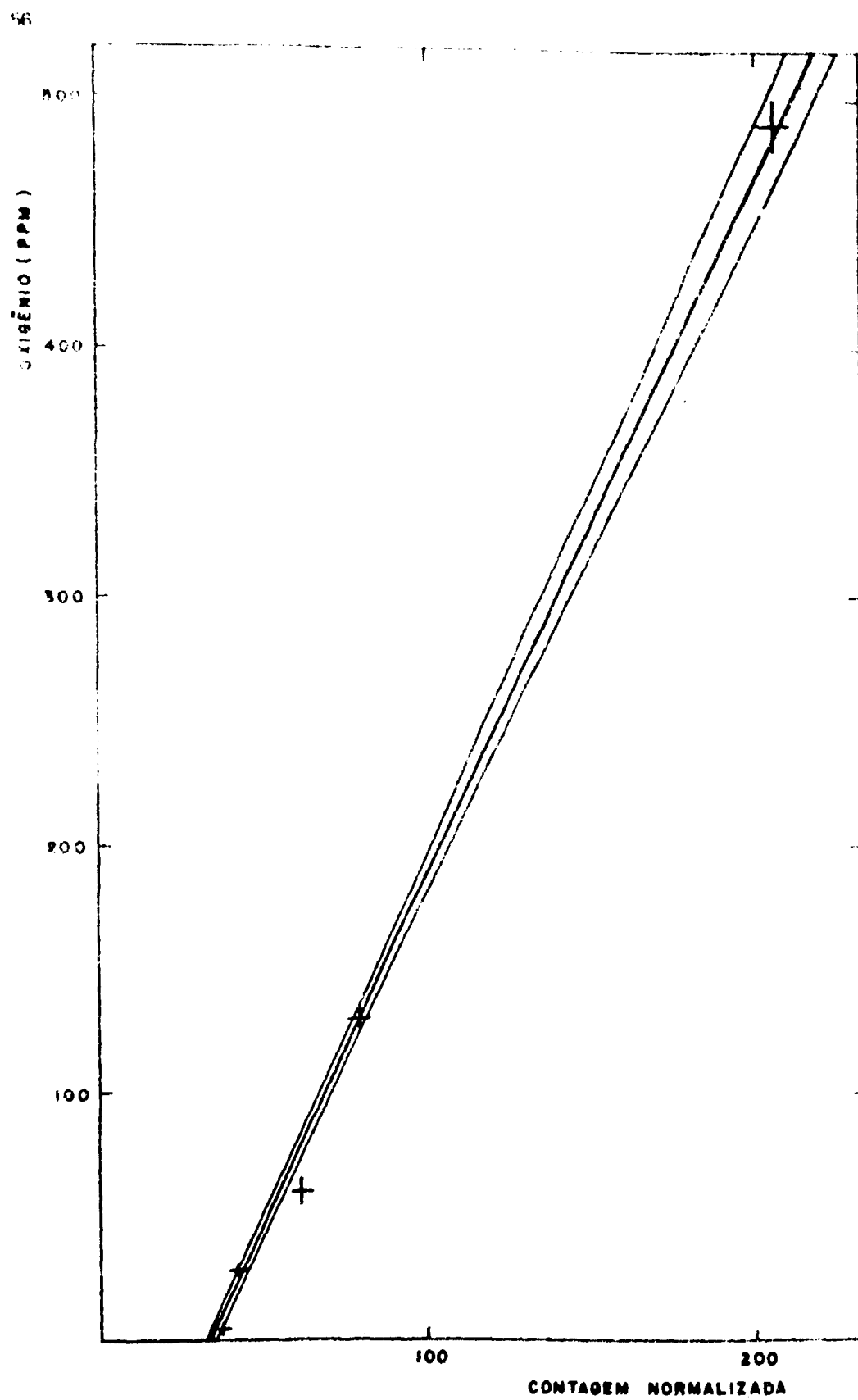


Figura 5.2 -- Retas de calibração do sistema para amostras com diâmetro de 0,63 cm.

onde:

$\sigma_{md}$  = desvio da média das contagens normalizadas, dado em ppm de oxigênio

$\sigma_{cal}$  = erro no ajuste por mínimos quadrados da reta de calibração.

Tabela V.5

Resultado das Medidas Efetuadas com as 5 Amostras de Diâmetro  $\phi=0,63$  cm (7 determinações) e com as 5 Correspondentes de Diâmetro  $\phi=2,21$  cm (20 determinações)

Amostra	2	3	VT-20	6	F-734
Média de $C_n$ ( $\phi = 0,63$ cm)	76 ± 3,4	61 ± 2,8	65 ± 2,9	138 ± 4,6	63 ± 3,7
$\sigma_{obs}$	9	5,7	6,8	12,2	9,7
$\sigma_{esp}$	8,5	7,4	7,7	11,6	8,4
ppm (oxig.)	116 ± 10	76 ± 8	85 ± 8	286 ± 13	81 ± 10
Média de $C_n$ ( $\phi = 2,21$ cm)	261 ± 5	156 ± 6	175 ± 5	617 ± 7	205 ± 5
$\sigma_{obs}$	16	15	12	22	12
$\sigma_{esp}$	15	12	12	21	14

Utilizando o mesmo programa, foi feito o ajuste por mínimos quadrados da reta passando pelos 5 pontos obtidos com as amostras de diâmetro normal, cujo resultado (Figura 5.3) foi:

$$Y = (0,46 \pm 0,01) \cdot X$$

onde:

Y = ppm de oxigênio

X = contagem normalizada

Ou seja, o valor de  $K_{1.}$  (constante de calibração do sistema) é 0,46, com desvio padrão 0,01 (2,2%).

Admitindo que o limite de detecção (sensibilidade) do sistema é, para contagem líquida da amostra, igual à contagem da radiação de fundo (10 contagens), a sensibilidade do sistema é então 4,6 ppm, com desvio padrão de 44% ou  $4,6 \pm 2$  ppm.

#### 5.4 – Determinação da Quantidade de Oxigênio em 18 Amostras de Aço, e Medida da Precisão e Reprodutibilidade do Sistema

Conhecendo a reta de calibração do sistema, para amostras de tamanho normal, fizemos determinações da quantidade de oxigênio em 18 amostras de aço, em 3 dias diferentes. Estas

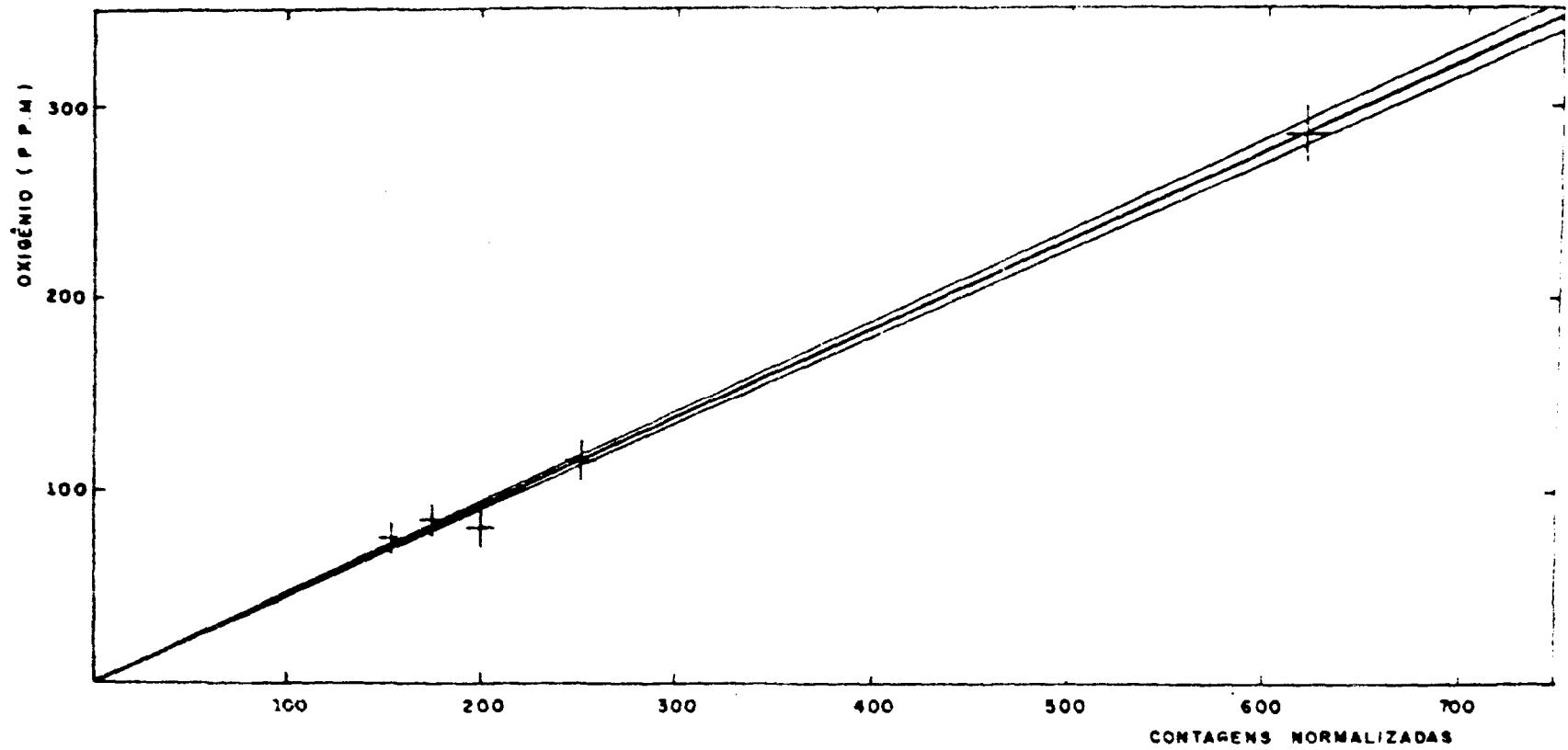


Figura 5.3 - Retas de calibração do sistema, para amostras de diâmetro normal ( $\phi = 2,21$  cm)

determinações nos permitiram verificar a reprodutibilidade das medidas, a precisão em cada medida e o comportamento do sistema ao longo do tempo. O resultado destas determinações está na Tabela V.6.

Tabela V.6

Resultados das Determinações da Quantidade de Oxigênio Contida em 18 Amostras de Aço.  
As Análises Foram Realizadas em 3 dias Diferentes.

Amostra	dia	Média de $C_n$	Oxigênio (ppm)	$\sigma_{obs}$ (ppm)	$\sigma_{esp}$ (ppm)	nº de determ.	nível de oxigênio
4a	13/09	(3) 70 ± 3	32 ± 2	4 (12%)	4	10	≈ 30 ppm
		66 ± 3	30 ± 2	4 (13%)	3	12	
	18/09	60 ± 2	28 ± 2	3 (12%)	3	8	
		67 ± 2	31 ± 2	3 (11%)	4	8	
5a	13/09	99 ± 3	46 ± 2	5 (10%)	4	11	≈ 50 ppm
		101 ± 4	47 ± 2	5 (10%)	4	10	
	11/10	108 ± 3	50 ± 2	4 (8%)	5	10	
3a	13/09	159 ± 4	74 ± 2	6 (8%)	6	10	70 a 80 ppm
		167 ± 4	77 ± 3	7 (9%)	7	11	
	11/10	156 ± 5	72 ± 3	8 (11%)	6	10	
VT-20 a	13/09	174 ± 4	80 ± 3	7 (8%)	6	10	80 a 100 ppm
	11/10	(1) 174 ± 3	80 ± 2	5 (6%)	6	9	
		(2) 177 ± 5	82 ± 3	8 (9%)	6	8	
FE b	13/09	186 ± 44	86 ± 3	7 (8%)	6	10	
	11/10	192 ± 7	89 ± 4	8 (9%)	7	7	
V-304L a	18/09	193 ± 5	89 ± 3	8 (9%)	7	10	
	11/10	192 ± 4	89 ± 2	6 (7%)	6	10	
V-304L b	18/09	(1) 202 ± 5	93 ± 3	7 (7%)	7	10	
		(2) 190 ± 6	88 ± 4	8 (9%)	7	7	
	13/09	(1) 200 ± 4	92 ± 3	8 (7%)	6	10	
		(2) 209 ± 4	96 ± 3	5 (6%)	6	10	



Tabela V.6 (continuação)

Amostra	dia	Média de $C_n$	Oxigênio (ppm)	$\sigma_{obs}$ (ppm)	$\sigma_{esp}$ (ppm)	nº de determ.	nível de oxigênio
FE a	11/10	203 ± 3	94 ± 2	5 (6%)	6	10	
		209 ± 5	96 ± 3	7 (7%)	6	10	
V 304 b	18/09	253 ± 5	117 ± 4	7 (6%)	6	7	~ 120 ppm
	11/10	267 ± 6	123 ± 4	9 (7%)	7	10	
2a	13/09	254 ± 4	117 ± 3	8 (7%)	7	2	
		252 ± 3	116 ± 3	6 (5%)	7	8	
	18/09	258 ± 6	119 ± 4	7 (6%)	7	7	
		263 ± 6	121 ± 4	8 (7%)	8	8	
11/10	253 ± 6	117 ± 3	9 (7%)	7	10		
1a	13/09	253 ± 4	117 ± 3	6 (5%)	7	9	120 ppm
		254 ± 5	117 ± 3	7 (6%)	7	10	
	11/10	256 ± 4	118 ± 3	6 (5%)	7	10	
1b	13/09	262 ± 4	121 ± 3	7 (6%)	8	10	
	11/10	260 ± 7	120 ± 4	10 (8%)	8	9	
2b	13/09	273 ± 7	126 ± 4	8 (7%)	7	6	
		278 ± 4	128 ± 3	6 (5%)	7	10	
V-304 a	13/09	271 ± 4	125 ± 3	6 (5%)	7	10	
	11/10	273 ± 5	126 ± 4	7 (6%)	7	10	
Inox b	18/09	605 ± 7	280 ± 7	12 (4%)	11	10	
	11/10	<sup>(1)</sup> 611 ± 9	283 ± 7	12 (4%)	12	6	
		<sup>(2)</sup> 607 ± 7	280 ± 7	10 (3%)	11	6	
Inox a	11/10	<sup>(1)</sup> 632 ± 10	292 ± 8	13 (4%)	12	10	300 ppm
		<sup>(2)</sup> 613 ± 7	283 ± 7	11 (3%)	12	7	
1020 a	11/10	<sup>(1)</sup> 786 ± 15	363 ± 10	17 (5%)	15	6	
		<sup>(2)</sup> 789 ± 11	365 ± 9	15 (4%)	16	6	
1020 b	18/09	<sup>(1)</sup> 747 ± 11	345 ± 9	15 (4%)	15	6	
		<sup>(2)</sup> 775 ± 8	358 ± 9	12 (3%)	15	5	

(1) – Face 1 de amostra, mas próxima do alvo e do detector, durante a análise

(2) – Face 2 de amostra, Idem

(3) – Colocada manualmente no terminal de irradiação, isenta de contaminação superficial com o óxido de alumínio do tubo de transferência.

Como vemos, a precisão em cada medida, depende da quantidade de oxigênio contida na amostra, sendo de aproximadamente 12% para um nível de 30 ppm, e de 4% para um nível de 300 ppm de oxigênio.

Não foram registradas diferenças significativas entre as análises de uma mesma amostra, feitas em diferentes dias, o que mostra a boa reprodutibilidade do sistema. Das amostras que foram analisadas nas duas faces, somente uma (amostra 1020 b) apresenta resultado significativamente diferente, sugerindo uma distribuição heterogênea do oxigênio.

Para a faixa na qual a quantidade de oxigênio foi medida (30 a 360 ppm), os erros são devidos principalmente ao desvio estatístico de contagem de radiação e à imprecisão na constante de calibração  $K_1$  (2,2%).

Analisando a amostra 4 a (≈ 30 ppm de oxigênio) do modo sugerido por Hoste<sup>(30)</sup> (item 4.2.7), concluímos que, durante a transferência, não há contaminação significativa das amostras com óxido de alumínio.

## 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O resultado das determinações da quantidade de oxigênio em várias amostras de aço, permitiu-nos tirar as seguintes conclusões sobre o sistema de análise por ativação com nêutrons de 14 MeV, implantado: a precisão em cada medida depende da quantidade de oxigênio contida na amostra – é de aproximadamente 12% para um nível de 30 ppm e de 4% para um nível de 300 ppm; a sensibilidade é de aproximadamente  $5 \pm 2$  ppm; a reprodutibilidade do sistema é muito boa, não tendo sido registradas variações significativas entre as análises de uma mesma amostra, feitas em diferentes dias; o tempo gasto em cada determinação é inferior a 1 minuto, a análise sendo, portanto, muito rápida.

Como a determinação não é destrutiva, em caso de necessidade pode ser facilmente repetida, sem aumento significativo do tempo total de análise – fazendo-se quatro determinações em uma mesma amostra, o erro no resultado fica aproximadamente reduzido à metade, e o aumento no tempo total de análise é inferior a 3 minutos.

A análise dos erros mostrou que os desvios nas medidas são ocasionados principalmente pelo erro inerente ao processo de desintegração radioativa ( $\sigma_{esp}$ ) e pelo erro na constante de calibração do sistema ( $K_1$ ).

A precisão em cada medida e a sensibilidade do sistema podem ainda ser melhoradas, adotando-se uma ou mais das seguintes modificações:

- a) Obtenção de padrões de oxigênio em aço, com melhor precisão que os utilizados neste trabalho. Estes padrões podem ser preparados pelo método descrito por Gijbels<sup>(28)</sup>. Com isto a parcela devida ao erro em  $K_1$  (2,2%) pode ser reduzida;
- b) Utilização de amostras com diâmetro superior ao das amostras empregadas nestas medidas. Esta modificação exige a substituição do tubo de transferência. Um aumento do diâmetro de 2,21 cm para 2,5 cm ou para 2,8 cm, aumentaria a atividade da amostra em respectivamente 25% ou 33%, e a sensibilidade do sistema passaria de  $4,6 \pm 2$  ppm para, respectivamente,  $3,2 \pm 1,4$  ppm ou  $3 \pm 1,3$  ppm. A precisão em cada determinação seria melhorada, com maior significação para níveis de oxigênio mais baixos. Ao nível de 100 ppm, o erro em cada determinação (≈ 7% nas nossas medidas) diminuiria para respectivamente ≈ 6,2% e ≈ 6%.

- c) Utilização simultânea de dois detectores de NaI(Tl) de 7,6 x 7,6 cm ou de 12,7 x 12,7 cm, cada um tangenciando uma das faces axiais da amostra. No primeiro caso a eficiência do sistema aumentaria 80% e no segundo 200%. Esta modificação melhoraria significativamente a precisão em cada determinação — de 7%, ao nível de 100 ppm, passaria a ser  $\pm 5,2\%$  e  $\pm 4\%$ , respectivamente, no primeiro e no segundo casos. Contudo a sensibilidade do sistema não se modificaria, pois as contagens da radiação de fundo seriam aumentadas proporcionalmente. A utilização de 2 detectores, nestas condições, tornaria desprezível o erro devido à variação da posição da amostra no terminal de contagem.
- d) Aumento do fluxo médio de nêutrons na amostra. Uma modificação significativa seria conseguida adquirindo outro acelerador com saída de nêutrons da ordem de  $10^{11}$  n.s<sup>-1</sup>(47), (10 vezes superior à do utilizado). No entanto, o preço de um acelerador com esta saída de nêutrons significa aproximadamente 60 a 70% do custo total do sistema de análise. Esta modificação melhoraria consideravelmente a precisão e também a sensibilidade do sistema, que passaria a ser  $0,5 \pm 0,2$  ppm, caso a radiação de fundo não aumentasse significativamente.

Embora este trabalho tenha sido desenvolvido no sentido de efetuar a determinação de oxigênio no aço, este sistema pode ser utilizado sem maiores dificuldades na determinação de oxigênio em outros materiais que não contenham elementos emissores de radiação com energia acima de 4,5 MeV após ativação com nêutrons de 14 MeV, bastando, para tanto, que se disponha de amostras do material, com composição semelhante e quantidade de oxigênio conhecida.

## APÊNDICE

Programa em linguagem Fortran escrito para o computador HP 2116 C da Hewlett Packard. Faz o ajuste por mínimos quadrados do decaimento, no tempo, para uma exponencial mais uma constante. A entrada de dados pode ser feita por fita perfurada em código BDC, ou pelo Teletipo. Não são considerados erros nos tempos.

```

PROGRAM AJIMO
DIMENSION Y(1000),X(1000),A(1000),B(1000)
500 WRITE(2,3)
) PONTOS E TEMPOS ULTIMO TEMPO POR CANAL QUANTOS PONTOS SINTAX
) ACESSO A INICIAL NÚMERO DE PONTOS QUANTOS CICLOS DE CONTAGEM
) N1=N1-N2-U.NR,N3,AN
) N1=N1-N1
) N1
) IF (N1) GO TO 155,157
155 CALL AJIMO(N1,N2)
) GO TO 154
157 GO TO 156,151,N1
158 READ(5,1)Y(1),X(1),A(1),B(1)
159 FORMAT(10E10)
156 GO TO 151,151,N1
301 Y(1)=Y(1)+1/(10-1)Y(1)/N1*10E-5*1.
) GO TO 152
1000 N1=N1-N1
) GO TO 151,151,N1
) N1=N1-N1
305 Y(1)=Y(1)
308 N1=N1-1
) N1=N1-1
) N1=N1-1/(100,300),L
303 WRITE(2,3)
320 FORMAT('FINAL A CONTAGEM INICIAL QUAL A CTE DE DECAIMENTO?')
) 'QUAL A CTE?'
) READ(5,1)C,0.00
) GO TO 306
304 C=C+1-N1
306 N1=0
) N1=100.
) N1=N1-1
) GO TO 151,151,N1
) GO TO 151,151,N1
300 A(N1)=0.
350 A(N1)=0.

```

C CALCULO DA MATRIZ DOS COEFICIENTES  
C

```

DO 400 I=1,3
  M=I-1
  E=1
  F=0
  IF (I=2) 360, 360, 370
360 E=0.
  GO TO 380
370 F=EXP(I)
380 SUM=0
  A(1,I)=A(1,I)+I.-SUM/Y(J)
  A(2,I)=A(2,I)+I./Y(J)
  EM=I/Y(J)
  TM=F+I
  ET=EM+F
  ETN=ETI+C
  A(1,I)=A(1,I)+EN
  A(2,I)=A(2,I)+EN*TM
  A(1,2)=A(1,2)-ETN
  A(2,2)=A(2,2)-TM*ETN
  A(1,3)=A(1,3)+EM
  A(2,3)=A(2,3)+EM*TM
  EN=EM*(Y(J)-SUM)
  A(1,I)=A(1,I)+EN
400 A(2,I)=A(2,I)+EN*TM
  A(3,2)=A(2,3)
  A(3,1)=A(1,3)

```

C INVERSAO DA MATRIZ DOS COEFICIENTES  
C

```

DO 460 M=1,3
  SUM=A(M,M)
  A(M,1)=1.
DO 430 J=1,3
430 A(1,J)=A(M,J)/SUM
DO 460 N=1,3
  IF (N-M) 440, 460, 440
440 SUM=A(N,M)
  A(N,M)=0.
DO 450 J=1,3
450 A(N,J)=A(N,J)-SUM*A(M,J)
460 CONTINUE

```

C CALCULO DAS RAIZES  
C

```

EM=0
DO 470 I=1,3
470 EM=EM+A(1,M)*A(I,M)
  EN=EM/C
  C=C+EM/SQRT(1.+100.*EN*EN)
  EM=0.
DO 471 M=1,3
471 EM=EM+A(1,M)*A(2,M)
  EN=EM/B
  B=B+EM/SQRT(1.+100.*EN*EN)
  EM=0.
DO 472 M=1,3
472 EM=EM+A(1,M)*A(3,M)
  EN=EM/BG
  BG=BG+EM//SQRT(1.+100.*EN*EN)

```

```

10  READ(10,100) (N1,N2,N3)
11  DO 100 N1=1,1000
12  DO 100 N2=1,1000
13  DO 100 N3=1,1000
14  IF(N1-N2) 100,100,100
15  IF(N2-N3) 100,100,100
16  IF(N1-N3) 100,100,100
17  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
18  END DO
19  END DO
20  END DO
21  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
22  END DO
23  END DO
24  END DO
25  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
26  END DO
27  END DO
28  END DO
29  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
30  END DO
31  END DO
32  END DO
33  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
34  END DO
35  END DO
36  END DO
37  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
38  END DO
39  END DO
40  END DO
41  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
42  END DO
43  END DO
44  END DO
45  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
46  END DO
47  END DO
48  END DO
49  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
50  END DO
51  END DO
52  END DO
53  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
54  END DO
55  END DO
56  END DO
57  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
58  END DO
59  END DO
60  END DO
61  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
62  END DO
63  END DO
64  END DO
65  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
66  END DO
67  END DO
68  END DO
69  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
70  END DO
71  END DO
72  END DO
73  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
74  END DO
75  END DO
76  END DO
77  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
78  END DO
79  END DO
80  END DO
81  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
82  END DO
83  END DO
84  END DO
85  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
86  END DO
87  END DO
88  END DO
89  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
90  END DO
91  END DO
92  END DO
93  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
94  END DO
95  END DO
96  END DO
97  WRITE(10,100) (N1,N2,N3)
98  END DO
99  END DO
100 END DO
101 END

```

## ABSTRACT

In the quantitative analysis of oxygen in steel by fast neutron activation analysis the oxygen content is evaluated from the measured activity of  $^{16}\text{N}$  produced by the  $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$  reaction. Measurements are described in which steel samples (22,1 mm diam., 9,4 mm thick) were irradiated in 14 MeV neutron flux of about  $10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Neutrons were produced by the  $^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$  reaction using a Van de Graaff Accelerator operated at 400 KV.

After irradiation the samples were pneumatically transferred to the counting terminal where the  $^{16}\text{N}$  activity is measured using a 3" x 3" NaI(Tl) detector housed in a 10 cm thick walled lead castle. Oxygen concentrations, in parts per million (ppm), were obtained by comparison with standards of specified oxygen content. Measured activities of test and standard samples were normalized against the  $^{16}\text{N}$  activity of a simultaneously irradiated water "monitor".

Systematic measurements confirmed that counting statistics and the "System calibration factor" were the dominant error sources. Individual analysis were made in less than one minute to a precision varying from 12% at 30 ppm to 4% at 300 to 300 ppm. The sensibility, or lower detection limit, for the system was  $5 \pm 2$  ppm. Modification are suggested for improving both the precision and sensibility of measurements.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACCELERATOR targets designed for the production of neutrons: proceedings . . . Grenoble, Fr., on June 21-22, 1965. Brussels, European Atomic Energy Community, Sep. 1966. (EUR-2641 e).
2. ALBERT, R. D. & WELTON, T. A. *A simplified theory of neutron attenuation and its application to reactor shield design*. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corporation, Atomic Power Division, Nov. 1950. (WAPD-15 del.).
3. ALIEV, A. I. *Handbook of nuclear data for neutron activation analysis*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1970.
4. ANDERS, O. U. & BRIDEN, D. W. A rapid, nondestructive method of precision oxygen analysis by neutron activation. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 36:287-92, 1964.
5. ARMSON, F. J. & BENNETT, H. L. Determination of oxygen in steel by neutron activation using the "Analox". *J. Iron Steel Inst.* London, 208:748-51, 1970.
6. AUBOUIN, G. et alii. *Utilisation de neutrons de 14 MeV en analyse par activation: expériences réalisées au C.E.N.G.* Grenoble, Fr., CEA, Centre d'Etudes Nucléaires, 1963. (CEA-R-2358).
7. AVERY, A. F. et alii. *Methods of calculation for use in the design of shields for power reactors*. Harwell, Berks., UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Feb. 1960, decl. May 1960. (AERE-R-3216).
8. BRUCH, J. Determination of gases in steel and application of the results. *J. Iron Steel Inst.*, London, 210:153-62, 1972.
9. CATOUL, P. [ Comunicação Pessoal ].
10. \_\_\_\_\_ & HANCART, J. Automatic device for sampling and for temperature and oxygen activity measurement in steel converter at turndown. *C.R.M., metall. Rep.*, Liège, 41:11-8, Dec. 1974.
11. CENTRE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, Liège. Control of the oxygen content of molten steel with the "Celox" cell. *C.R.M. metall. Rep.*, Liège, 35:33-40, June 1973.

12. CONWAY, C. G. *Heat-resisting steels and alloys* . . . London, G. Newnes, 1953.
13. DAVISSON, C. M. & EVANS, R. D. Gamma-ray absorption coefficients. *Rev. mod. Phys.*, Minneapolis, 24:79-107, 1952.
14. DE SOETE, D. et alii. *Neutron activation analysis*. New York, Wiley-Interscience, 1972.
15. ENTRINGER, M. & BASSETTI, A. Influence de l'oxygène dissous sur la structure et la ténacité d'aciers extra-doux non alliés. *Mém. scient. Revue Métall.*, Paris, 68(11):755-9, 1971.
16. FRIEDLANDER, G. & KENNEDY, J. W. *Nuclear and radiochemistry*. New York, Wiley, 1955.
17. FUJII, I. et alii. Industrial activation analysis unit with 14-MeV neutron generator and its applications. *Toshiba Rev. int. Ed.*, Tokyo (15):32-9, Autumn 1963.
18. \_\_\_\_\_ et alii. Investigation of a rapid and non-destructive fast-neutron activation analysis for many elements using a semi-conductor detector. *The Analyst, Lond.*, 94:189-97, 1969.
19. GIJBELS, R. et alii. An oxygen standards for the determination of oxygen in steel by 14-MeV neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, Amsterdam, 43(2):183-98, 1968.
20. GILMORE, J. T. & HULL, D. E. Neutron flux monitoring for activation analysis of oxygen. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 35:1623-5, 1963.
21. GRODSTEIN, G. W. *X-ray attenuation coefficients from 10 KeV to 100 MeV*. Washington, D. C., National Bureau of Standards, Apr. 1957. (NBS-Circular-583).
22. GUILLAUME, M. et alii. On the optimal generation of 14 MeV neutrons by means of tritiated titanium targets. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 92:571-6, 1971.
23. \_\_\_\_\_ et alii. *Sur les cibles de titane tritié productrices de neutrons de 14 MeV, rapport final, pt.2: étude des mécanismes de comportement et rendements neutroniques*. Luxembourg, Commission des Communautés Européennes, Nov. 1970. (EUR-4286 f, pt.2).
24. HANIN, M. Les fusions réductrices sous vide et sous gaz porteur appliquées au dosage de l'oxygène dans les aciers. *Chim. analyt.*, Paris, 51:9-17, 1969.
25. HARTOG, H. W. & SLANGEN, B. Error sources during measurements with galvanic oxygen cells in liquid steel. *Ironmaking Steel making*, London, 3(2):64-70, 1976.
26. HAUTECLER, M. et alii. Utilization of oxygen activity measurements at Hainaut-Sambre. *C.R.M., metall. Rep.*, Liège, 39:3-9, June 1974.
27. HEATH, R. L. *Scintillation spectrometry: gamma-ray spectrum catalogue*. 2.ed. Idaho Falls, Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Division, Idaho Operations Office, Aug. 1964. (IDO-16880-1). v.1.
28. HOLLAND, L. & HAWKESWORTH, M. R. Low voltage accelerators for neutron generation. *Non-destruct. Test.*, Evanston, 4:330-7, Oct. 1971.

29. HORTA, J. A. L. *Análise de oxigênio com nêutrons de 14 MeV*. Belo Horizonte, 1971. (Dissertação de mestrado).
30. HOSTE, J. et alii. *The determination of oxygen in metals by 14 MeV neutron activation analysis*. Brussels, European Atomic Energy Community, Sep. 1967. (EUR-3565 e).
31. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna *Handbook on nuclear activation cross sections*. Vienna, 1974. (Technical report series, 156).
32. KRIVAN, V. & KRIVAN, K. Tabulation of calculated data on primary reaction interferences in 14-MeV neutron activation analysis. *J. radioanal. Chem.*, Lausanne, 29:145-73, 1976.
33. LEDERER, C. M. et alii. *Table of isotopes*. 6.ed. New York, Wiley, 1967.
34. LENIHAN, J. M. A. et alii, ed. *Advances in activation analysis*. London, Academic Press, 1972. v.2.
35. LOMER, P. D. et alii. Sealed-off neutron tubes (abstract). *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 92:563, 1971.
36. LUNGGREN, F. A. & MARGOLWALLA, S. S. Use of a dual sample-biaxial rotating assembly with a pneumatic tube transfer system for high precision 14-MeV neutron activation analysis. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 48:672-7, 1968.
37. MEYER, P. L. *Probabilidade: aplicações à estatística*. Rio de Janeiro, ao Livro Técnico, 1969.
38. MOTT, W. E. & ORANGE, J. M. Precision activation analysis with 14-million electron volt neutrons. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 37:1338-42, 1965.
39. MUNDIM, M. J. Teor de oxigênio no final de sopro nos convertedores LD da Usiminas. *Siderurgia*, São Paulo (50):25-30, 1974.
40. MUSETTI, A. & HERTWIG, I. O. Desoxidação e tratamento do aço sob vácuo. *Metallurgia*, São Paulo, 28:841-58, 1972.
41. MARGOLWALLA, S. S. et alii. Photon self-absorption corrections for the minimization of systematic errors in 14-MeV neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, Amsterdam, 49:425-38, 1970.
42. \_\_\_\_\_ et alii. A technique for the evaluation of systematic errors in the activation analysis for oxygen with 14-MeV neutrons. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 40:666-71, 1968.
43. NELMS, A. T. *Graphs of the Compton energy-angle relationship and Klein-Nishina formula from 10 KeV to 500 MeV*. Washington D. C., National Bureau of Standards, Aug. 1953. (NBS-Circular-542).
44. NILLES, P. & BOUDIN, M. Oxygen steelmaking in bottom blown converters. *C.R.M., metall. Rep.*, Liège, 35:3-10, June 1973.
45. OP de BEECK, J. The influence of source dimensions of the flux distribution around the neutron source of a T(d,n) type neutron generator. *Radiochem. radioanal. Lett.*, Budapest, 1:281-7, 1969.



46. Neutron flux distribution around the disk shaped source of accelerator type neutron generators. *J. Radioanal. Chem.*, Amsterdam, 1:313-23, 1968.
47. PAIANO, M. C. & COHENCA, J. M. *Mínimos quadrados para combinação linear de experimentos*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1965. (IEA-106).
48. PARKER, R. H. A. cinética da desoxidação do aço líquido. *Metallurgia*, São Paulo, 28:331-40, 1972.
49. PERDIJON, J. *L'analyse par activation*. Paris, Masson, 1967.
50. PRICE, B. T. et alii. *Radiation shielding*. London, Pergamon, 1957.
51. RAPID steelmaking requires faster analyses: modern techniques such as activation analysis and direct-reading spectrometry give analysts quick results. *Chem. Engng News*, Easton, Pa. 43:38, 1965.
52. REES, W. P. & HOPKINS, B. E. Intergranular brittleness in iron-oxygen alloys. *J. Iron Steel Inst.*, London:403-9, Dec. 1952.
53. RELICK, J. R. et alii. Further information of oxygen-induced intergranular brittleness in iron. *Trans. Am. Inst. Min. metall. Petrol. Engrs*, New York, 2:342-3, 1971.
54. SEGRÉ, E., ed. *Experimental nuclear physics*. New York, Wiley, 1959. v.3.
55. SMITH, D. L. E. *The life of tritium targets under deuteron bombardment in an accelerator*. Aldermaston, Berks., Atomic Weapons Research Establishment, Sep. 1967. (AWRE-O-52/67).
56. STEHN, J. R. et alii. *Neutron cross sections*. 2.ed. Brookhaven, Brookhaven National Laboratory, May 1964. (BNL-325, Suppl 2). v.1, Z=1 to 20.
57. STOLL, N. et alii. *Etude des possibilités d'utilisation industrielle de l'analyse par activation pour le dosage de l'oxygène et éventuellement de l'azote et de l'hydrogène dans les aciers. 1. Rapport bibliographique*. Bruxelles, Communauté Européenne de L'Energie Atomique, Nov. 1966. (EUR-3161 f).
58. THOOR, T. J. W., ed. *Materials and technology, v.3: Metals and ores*. London, Longman, 1970. p.183-5.
59. TURKDOGAN, E. T. Deoxidation of steel. *J. Iron Steel Inst.*, London, 210:21-36, 1972.
60. VEAL, D. J. & COOK, C. F. A rapid method for the direct determination of elemental oxygen by activation with fast neutrons. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 34:178-84, 1962.
61. ZHADAN, T. A. et alii. Effect of oxygen on the structure and properties of high-chromium steel. *Metallov. term. Obrab. Metall.*, Moskva, (4):54-5, 1971 apud *Metals abstr.*, Metals Park, Ohio, 4:1039 (item 31-1564), 1971.
62. ZOLLER, L. K. Fast neutron removal cross sections. *Nuclearonics*, New York, 22(8):128-9, 1964.

