

ANAIS
do
**3º Congresso Brasileiro
de Engenharia e
Ciência dos Materiais**



CBECIMAT

COPPE / UFRJ
Dezembro de 1978

CNPq **CONSELHO NACIONAL
DE DESENVOLVIMENTO
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO** **PREMESU** **ABM**

**ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA POR ATIVAÇÃO EM LIGAS
METÁLICAS SUBMETIDAS A IRRADIAÇÕES IRREGULARES**

Nelson Veissid*
Georgi Lucki*

RESUMO

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

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

Duas amostras foram analisadas, a saber;

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

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

1. Introdução

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

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

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

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

2. Objetivo

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

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

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

O número total de átomos pode ser expresso por:

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

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

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

Onde:

- n_k - número de átomos de um dos elementos da matriz.
- n_i - número de átomos do elemento detetado.

3. Teoria

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

Um isótopo estável, (n_i^j), capturando um nêutron poderá se transformar em um isótopo instável " N_i^j ".

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

$$\frac{dN_i^j}{dt} = Q_i^j - \lambda N_i^j \quad \text{onde:}$$

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

λ - constante de decaimento do nuclídeo formado.

Integrando-se a expressão acima, temos:

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

Onde "C" pode ser determinado pelas condições iniciais.

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

$$\frac{dN_i^j}{dt} = -\lambda N_i^j \quad (5)$$

Integrando-se, temos:

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

Onde "C" é determinado pelas condições iniciais.

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



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

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

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

substituindo-se em (4), temos que:

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

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

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

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

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

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

substituindo, temos:

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

de (5)

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

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

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

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

portanto,

$$\frac{Q_1^j}{\lambda} + Ce^{-\lambda t_2} = \frac{Q_1^j}{\lambda} (e^{-\lambda(t_2-t_1)} - e^{-\lambda t_2}) \quad e$$

$$C = -\frac{Q_1^j}{\lambda} (e^{\lambda t_2} - e^{\lambda t_1} + 1) \quad (13)$$

substituindo em (12), temos:

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

ou

$$N_1^j(t) = \frac{Q_1^j}{\lambda} (1 - e^{-\lambda(t-t_2)} + e^{-\lambda(t-t_1)} - e^{-\lambda t}) \quad (14)$$

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

$$\text{de (6)} \quad N_1^j(t) = Ce^{-\lambda t} \quad (15)$$

$$\text{de (14)} \quad N_1^j(t_3) = \frac{Q_1^j}{\lambda} (1 - e^{-\lambda(t_3-t_2)} + e^{-\lambda(t_3-t_1)} - e^{-\lambda t_3})$$

$$\text{de (15)} \quad N_1^j(t_3) = Ce^{-\lambda t_3}$$

$$\text{portanto,} \quad C = \frac{Q_1^j}{\lambda} (e^{\lambda t_3} - e^{\lambda t_2} + e^{\lambda t_1} - 1) \quad (16)$$

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

$$C = \frac{-Q_1^j}{\lambda} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i}$$

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

de (6), temos:

$$N_1^j(t) = \frac{-Q_1^j}{\lambda} e^{-\lambda t} \sum_{i=0}^r (-1)^i e^{\lambda t_i} \quad (17)$$

substituindo-se em (5), temos:

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

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

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

ϕ - fluxo de nêutrons

n_i^j - número de átomos isótopos na amostra.

σ - respectiva secção de choque.

A atividade medida no multicanal, pode ser escrita por:

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

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

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

e - eficiência do detetor. É função da energia.

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

M - tempo morto do multicanal.

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

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

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

Temos que:

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

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

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

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

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

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

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

4. Resultados

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

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

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

g - constante para cada medida.

ϵ_{rel} - determina-se experimentalmente.

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

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

Foram analisadas duas amostras, a saber:

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

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

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

M 5.8

<u>Data</u>	<u>Tempo (min)</u>	<u>Hora</u>	<u>Situação</u>
10/02/76		8:34	F
	t ₂ =5744	8:56	C
	t ₃ =6218	16:50	D
11/02/76		8:43	F
	t ₄ =7213	9:25	C
	t ₅ =7658	16:50	D
12/02/76		8:31	F
	t ₆ =8631	9:03	C
	t ₇ =9098	16:50	D
13/02/76		8:25	F
	t ₈ =10071	9:02	C
	t ₉ =10538	16:50	D
16/02/76		9:16	F
	t ₁₀ =14431	9:43	C
	t ₁₁ =14858	16:50	D
17/02/76		8:34	F
	t ₁₂ =15833	9:05	C
	t ₁₃ =16298	16:50	D
18/02/76		8:24	F
	t ₁₄ =17269	9:01	C
	t ₁₅ =17738	16:50	D
19/02/76		8:50	F
	t ₁₆ =18726	9:18	C
	t ₁₇ =18861	11:33	Scram O.T. (Desligamento acidental)
		12:54	F
	t ₁₈ =18962	13:14	C
	t ₁₉ =19178	16:50	D
20/02/76		8:29	F
	t ₂₀ =20160	9:12	C
	t ₂₁ =20615	16:50	D
24/02/76		9:05	F
	t ₂₂ =25927	9:22	C
	t ₂₃ =26375	16:50	D
25/02/76		8:43	F
	t ₂₄ =27369	9:24	C
	t ₂₅ =27815	16:50	D

M 5.9

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

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

Estando interessado nas proporções atômicas, a razão dada por (3), cancela os fatores multiplicativos de (22) e (23) (f, '1, e σ).

Foi obtido a seguinte composição:

Fe e Ni mesmo número de átomos

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

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

A amostra em forma de fio, com 3 cm de comprimento e secção transversal de 1 mm², foi submetida a uma irradiação de 10 min (t₀ = 0 e t₁ = 10 min) e em seguida foi feita a primeira medida no multicanal (t = 63 min) durante 5 min. Uma segunda contagem (t = 5697 min) foi feita durante 10 min, aproximando-se a amostra do detetor e uma terceira contagem foi feita (t = 336905 min), durante 7000 seg.

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

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

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

M 5.10

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

Os possíveis erros cometidos na análise destas duas amostras são:

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

5. Referências

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