

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	AÑO 1981

Análisis por activación en zirconio y aleaciones de aplicación nuclear

I.M. Cohen, M.I. Mila, C.D. Gómez*

RESUMEN

Se ha realizado un estudio con el objeto de investigar las posibilidades del análisis por activación neutrónica en la determinación no destructiva de algunos elementos para los cuales existen normas sobre niveles máximos aceptables en zirconio y sus aleaciones de aplicación nuclear. Los elementos ensayados fueron: Cl, Co, Hf, Mn, Ni, W y U. Se describe el método experimental empleado y se exponen los resultados obtenidos.

INTRODUCCION

La utilización del zirconio y sus aleaciones en aplicaciones nucleares, está sujeta al cumplimiento de especificaciones precisas, entre las cuales se encuentran las referidas al contenido máximo permisible de impurezas. Así, por ejemplo, se incluyen para el zircaloy 4 límites superiores de concentración para 22 elementos, en la mayoría de los casos en niveles de trazas. La necesidad de asegurar el grado de pureza exigido requiere el empleo de técnicas analíticas adecuadas, siendo el análisis por activación una de ellas.

Es bien conocido el hecho de que el análisis por activación neutrónica posee características muy favorables para la determinación de un gran número de elementos. Sin embargo, cuando es necesario efectuar el control rutinario de un producto, con un número grande de muestras, se requiere la realización del análisis en un plazo de ejecución razonable, tratando de que el método empleado sea no destructivo y asegure resultados para varios elementos; es en estas condiciones cuando algunas cualidades de esta técnica pueden verse afectadas y cada caso debe ser objeto de una investigación en parti-

*Comisión Nacional de Energía Atómica

cular.

En el presente trabajo se describe el estudio que los autores han realizado con el objeto de explorar las posibilidades del análisis por activación neutrónica en la determinación de siete de los elementos para los cuales existen normas sobre concentración máxima en zirconio o sus aleaciones, específicamente: cloro, cobalto, hafnio, manganeso, níquel, tungsteno y uranio.

MATERIALES Y EQUIPOS

Se utilizaron muestras de zirconio metálico p. a., o bien de zircaloy 4, provistas por el proyecto PPF AE* en forma de virutas o pequeñas placas. En todos los casos, las muestras fueron tratadas con mezcla HNO₃-HF diluidos, con el objeto de remover impurezas superficiales y lavadas con agua destilada, para ser luego secadas y montadas en cápsulas de irradiación de aluminio, con geometría reproducible.

Las irradiaciones se efectuaron en el reactor RA-3, del Centro Atómico Ezeiza, en una posición cercana al núcleo.

El sistema de medición estaba compuesto por: detector de Ge (Li) Princeton Gamma Tech, de 70 cm³ y resolución 2,4 keV para el pico de 1332 keV de ⁶⁰Co, con preamplificador PGT RG11A; un amplificador Ortec 450 y un analizador multicanal Hewlett-Packard modelo 5401, de 4096 canales, con salida a tele-tipo.

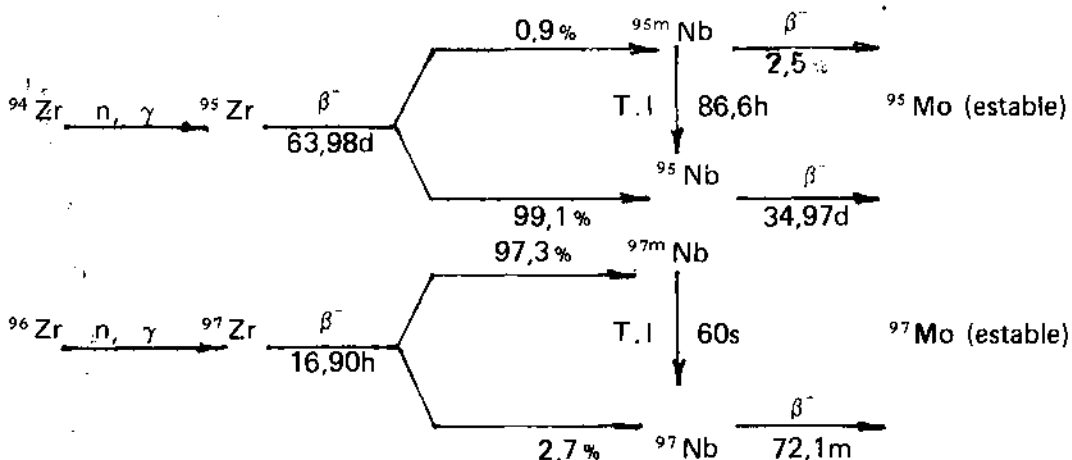
Para la determinación de las curvas de eficiencia del detector se prepararon fuentes de ²⁴Na, ^{110m}Ag y ⁵⁶Co, las dos primeras por irradiación de Na₂CO₃ y AgNO₃ con neutrones, en el reactor RA-3 y la última a partir de la reacción ⁵⁵Mn (α,3n) ⁵⁶Co, producida por bombardeo con partículas α de 54 MeV sobre un blanco de manganeso metálico, en el sincrociclotrón de la CNEA.

Los cálculos se realizaron con una computadora de mesa Hewlett-Packard, modelo 9810A.

ESTUDIOS DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Considerando exclusivamente los procesos de captura neutrónica, las reacciones inducidas por irradiación de zirconio son:

Los nucleidos que se producen por irradiación sobre los elementos en estudio y sus características más importantes se resumen en la Tabla I. De los datos tabulados, puede verse que hay tres elementos (cloro, manganeso y níquel) para los cuales existe solamente una opción en el análisis. En los otros, algunas posibilidades son más aparentes que reales: si se estudia el caso del cobalto, resulta casi inmediata la conclusión de que el ^{60m}Co, de energía gamma e intensidad muy bajas, no ofrece perspectivas ciertas de determinación en los límites requeridos, y que el análisis sólo puede intentarse a partir del ⁶⁰Co. Las consideraciones anteriores implican que debido a que los nucleidos indicados para cada elemento difieren en forma muy grande en sus períodos de desintegración, es imposible encontrar una situación óptima, con respecto a los tiempos de irradiación y decaimiento, que reúna las mejores condiciones para todos, en determinación simultánea, cualquiera sea el esquema de trabajo a seguir. Se concluyó entonces que el planteo adecuado debía contemplar primeramente a aquellos elementos que tuvieran sólo una posibilidad de análisis, definiendo para los restantes las condiciones según el nucleido que resultara más favorable dentro del esquema adoptado para los primeros. En esta forma se descartaron los isótopos con períodos del orden de segundos, quedando el ³⁸Cl como el radionucleido de vida más corta y decidiendo para los demás



Elemento	Precursor	Abundancia Isotópica (%)		σ (barns)	I (barns)	Nucleido producido	T 1/2	E: γ^* (keV)	Intensidad (%)
Cloro	^{37}Cl	24,23	0,428		0,213	^{38}Cl	37,29 min.	1642,4 2167,4	32,2 42
Cobalto	^{59}Co	100	19		39,7	$^{60\text{m}}\text{Co}$	10,47 min.	58,6	2,0
			37		71,1	^{60}Co	5,272 a	1173,2 1332,5	100 100
Hafnio	^{174}Hf	0,16	400		304	^{175}Hf	70 d	343	87,0
	^{177}Hf	18,6	1,0		—	$^{178\text{m}}\text{1Hf}$	4,3 seg.	326	94,1
				2×10^{-7}		—	$^{178\text{m}}\text{2Hf}$	31 a	326**
	^{178}Hf	27,1	50		—	$^{179\text{m}}\text{1Hf}$	18,6 seg.	214	95,2
	^{179}Hf	13,7	0,43		—	$^{180\text{m}}\text{Hf}$	5,5 h	332,3	94,4
	^{180}Hf	35,2	12,6		31,5	^{181}Hf	42,45 d	482,0	81
Manganeso	^{55}Mn	100	13,3		13,8	^{56}Mn	2,579 h	846,7 1810,7	98,9 27,2
Níquel	^{64}Ni	0,91	1,49		0,087	^{65}Ni	2,52 h	1481,8	23,5
Tungsteno	^{180}W	0,13	$\approx 3,5$		200	^{181}W	120,95 d	343	
	^{182}W	26,3	—		—	$^{183\text{m}}\text{W}$	5,4 seg.	106	
	^{184}W	30,7	0,002		—	$^{185\text{m}}\text{W}$	1,65 min.	131,6 173,7	4,3
		^{186}W	28,6	37,8		410	^{187}W	23,85 h	479,5 685,8
Uranio	^{238}U	99,275	2,7		280	^{239}U	23,54 min.	74,7	50
						^{239}Np β^-	2,355 d	228,1 277,6	11,4 15,0
	^{235}U	0,720	582,2		550	Productos de fisión: diferentes períodos y energías (fisión)			

* Se indican solamente las más importantes o las más adecuadas para la medición.

** En equilibrio radiactivo con $^{178\text{m}}\text{1Hf}$.

elementos el análisis a partir de ^{65}Ni , ^{56}Mn , ^{187}W , ^{239}Np , ^{181}Hf y ^{60}Co ordenados según período creciente. Se ajustaron las condiciones para aquel nucleido, con una irradiación corta, de 5 m de duración, y un tiempo operativo antes de la medición de 25m, desde la finalización de la irradiación. Este esquema fue modificado luego de algunos ensayos, manteniendo lo anterior para la medición de ^{38}Cl , ^{65}Ni y ^{56}Mn , pero efectuando la de ^{187}W , ^{239}Np , ^{181}Hf y ^{60}Co a los tres días de terminada la irradiación.

Se introdujo una mejora significativa en la determinación de los nucleidos de período corto, que están muy interferidos por la actividad de ^{97}Zr , midiendo las muestras dentro de un blindaje de plomo de 2,5 cm de espesor, interpuesto entre éstas y el detector, ya que la radiación gamma de 743,4 keV que es la más importante que emite el par ^{97}Zr - $^{97\text{m}}\text{Nb}$, es de menor energía que la emitida por aquellos. Con el objeto de representar cuantitativamente este efecto, se realizó el cálculo de las curvas de eficiencia relativa del detector con o sin absor-

C . PA

λ tm

$$m = \frac{i \cdot \epsilon \cdot \theta \cdot N_{Av} \phi t [\sqrt{\pi}/2 \sqrt{T_0/T} g_c + L (\Delta H)] (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})}{\dots}$$

bedor de plomo, en este último caso a una geometría de 11 cm, reproduciendo la situación real para la medición de las muestras. Los datos experimentales fueron ajustados a curvas de tipo: $\log \epsilon = a \log E + b \log^2 E + c$ (ϵ : eficiencia; E : energía; a, b y c: constantes) con correlación 0,99. Las relaciones entre la eficiencia de las radiaciones a medir con respecto a la del ^{97m}Nb se indican en la tabla II, confirmando las ventajas de la utilización del dispositivo empleado. Debe señalarse que estas condiciones no pueden reproducirse para los otros nucleidos de período largo que, con excepción del ^{60}Co , son emisores gamma de menor energía que las que emiten ^{95}Zr y ^{97}Zr , aunque en este caso no es tan crítica la situación, porque la actividad del ^{97}Zr ya ha decaído mucho cuando se realiza la medición.

DATOS NUCLEARES

La masa de un elemento en una muestra irradiada, se determina en análisis por activación por medio de un standard de comparación que contiene a ese elemento, o bien partiendo de la fórmula que relaciona masa con actividad.

Para una activación directa, y sin considerar factores de autoprotección, la expresión es: donde m: masa de elemento; C: velocidad de conteo.

i, ϵ : intensidad absoluta y eficiencia del detector para la radiación medida.

PA, θ , N_{Av} : peso atómico, abundancia isotópica, número de Avogadro. ϕt : flujo térmico; $\phi t = n v$, n: densidad neutrónica, v: velocidad media de la distribución de Maxwell.

TABLA II: relaciones de eficiencia para diferentes energías de los rayos gamma.

Relación de energías en keV.	1642/743(CI)	2167/743(CI)	847/743(Mn)	1811/743(Mn)	1482/743(Ni)
A	0,39	0,24	0,89	0,33	0,46
B	1,30	0,90	1,19	1,17	1,40
(A)/(B)	3,33	3,75	1,33	3,54	3,08

- A) Medición sin Absorbedor
- R) Medición con Absorbedor

t_i, t_d, t_m : tiempos de irradiación, decaimiento y medición.

λ : constante de desintegración del nucleido.

T_0 : temperatura normal de la distribución (293,2°K); T: temperatura neutrónica σ : sección eficaz a 2.200 m/s, I: integral de resonancia a partir de una energía de corte de cadmio E_{cd} : 0,55 eV

$$\Delta I = \int_{E_{cd}}^{E_{cd}} \frac{\sigma(E)}{E} dE; \mu kT$$

μkT

energía de empalme del espectro $1/E$; μ : constante empírica igual a 4 en reactores de agua liviana; k: constante de Boltzman.

g: factor que corrige las desviaciones del comportamiento $1/v$ de la σ en la zona térmica.

$$L = \frac{\phi_{epi}}{\phi t}$$

ϕ_{epi} : parámetro que define el flujo epitérmico

El empleo de esta fórmula requiere el conocimiento de la eficiencia absoluta del detector y la medición del flujo térmico. En este trabajo se ha introducido una modificación al cálculo clásico, que consistió en utilizar como monitores de flujo a los isótopos producidos por la activación de la matriz, de forma tal que la concentración del elemento puede expresarse en función de la zirconio como sigue:

$$[X] = [Zr] \frac{C_x i_{Zr} \epsilon_{Zr} P A_x \theta_{Zr} [\sqrt{\pi}/2 \sqrt{T_0/T_g} c_{Zr} + L(\Delta I_{Zr} + I_{Zr})] (1 - e^{-\lambda Zr t_i})}{C_{Zr} i_x \epsilon_x P A_{Zr} \theta_x [\sqrt{\pi}/2 \sqrt{T_0/T_g} c_x + L(\Delta I_x + I_x)] (1 - e^{-\lambda x t_i})} e^{-(\lambda_{Zr} - \lambda_x) t_d} \lambda_x (1 - e^{-\lambda_{Zr} t_m})$$

$$\lambda_{Zr} (1 - e^{-\lambda_x t_m})$$

Donde [X] y [Zr] son las concentraciones del elemento a determinar y la del zirconio, respectivamente, y los subíndices indican a los elementos o a los correspondientes nucleidos. Nótese que el flujo térmico ya no aparece en forma explícita y la eficiencia puede ser relativa en lugar de absoluta. Por otra parte, no hay influencia de posibles diferencias en geometría entre muestras y standards durante la irradiación o medición, como cuando se emplea un comparador externo.

Si bien el método propuesto presenta algunas ventajas sobre el absoluto o el del comparador, el requerimiento básico para su aplicación es el de disponer de datos nucleares confiables, especialmente con respecto a las secciones eficaces e integrales de resonancia. En relación a estos parámetros, se ha observado un acuerdo razonable entre los valores tabulados para los elementos investigados; lamentablemente, la dispersión para los isótopos del zirconio es grande, tal como puede verse en los conjuntos de datos que aparecen en la Tabla III. En un intento por verificar la consistencia de estos valores, se irradiaron muestras de zirconio en diferentes posiciones del reactor RA-3, relacionando las masas del elemento tal como se desprenderían de las fórmulas de activación, utilizando sucesivamente las secciones eficaces e

integrales de resonancia publicadas en cada referencia, con el ⁹⁷Zr como "muestra" y el ⁹⁵Zr como "standard". Obviamente el resultado ideal debía ser 1. Los resultados de las experiencias se resumen en la Tabla IV. Puede verse que en la primera posición, cerca del núcleo, las relaciones aparecen cercanas a 1, pero en la columna térmica el apartamiento es significativo en dos de los casos analizados. Se concluyó, en consecuencia, que los valores más adecuados para el cálculo correspondían a la referencia (2). Una investigación reciente (5), realizada sobre la base de un estudio comparativo de valores de secciones eficaces e integrales de resonancia publicadas para varios isótopos llega a conclusiones similares a las aquí enunciadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Aplicando los criterios sugeridos por Rogers (6), se han estimado los límites de detección, en µg/g, para los elementos ensayados, al 95% de confianza, de acuerdo a los datos experimentales. Ellos son: Cl: 0,6 (20); Co: 0,6 (20); Hf: 4,5 (100); Mn: 0,05 (50); Ni: 110 (70); W: 7 (100); U: 4,5 (3,5). Las cifras indicadas entre paréntesis representan los máximos niveles permitidos para zirconio y zircaloy-4, según nor-

TABLA III: secciones eficaces e integrales de resonancia para los isótopos del zirconio.

Nucleido		Ricabarra y col.*(1)	Fulmer y col.(2)	Manual CIEA (3)
⁹⁴ Zr	σ	0,063 ± 0,008	0,052 ± 0,003	0,075 ± 0,008
	I	0,396 ± 0,037	0,30 ± 0,03	0,38
⁹⁶ Zr	σ	0,0057 ± 0,0010	0,020 ± 0,003	0,05 ± 0,01
	I	4,97 ± 0,50	5,0 ± 0,4	5,0

* La referencia original indica integrales de resonancia reducida; se incluyen los valores normalizados con la adición de la parte 1/v.

TABLA IV: resultados de las relaciones $mZr (^{97}Zr)/mZr (^{95}Zr)$ para diferentes valores publicados.

Posición RA-3	ϕ_{epi}/ϕ_t (4)	ref. (1)	ref. (2)	ref. (3)
núcleo, D8-5X	0,0164	1,24	0,89	1,00
núcleo, D8-5X	$2,97 \times 10^{-4}$	1,25	0,89	1,01
columna ter. 13	$1,7 \times 10^{-4}$	3,70	1,04	0,63
columna tér.15		4,01	1,05	0,62

mas ASTM. Según estos resultados, el método es aplicable a la determinación de Cl, Co, Hf, Mn y W en las condiciones requeridas, pero no resulta adecuado para Ni y U.

Los errores experimentales en determinaciones individuales varían entre 6 y 22%, incluyendo las dispersines estadísticas del conteo y los errores citados para los valores extraídos de tablas. En todos los casos se obtienen dos resultados por análisis, según que la concentración sea expresada en función del ^{95}Zr o del ^{97}Zr ; la diferencia entre estos dos valores es del 10%, pero para irradiaciones realizadas en el núcleo del reactor se ha tomado como dato más confiable al que toma como standard al ^{95}Zr , nucleido para el cual es menor la influencia de la región epitérmica del espectro neutrónico. Un análisis típico, realizado en muestra de zircaloy-4, dio los siguientes resultados (en $\mu g/g$): Cl: $1,3 \pm 0,3$ - Co: $0,6 \pm 0,2$ - Hf: 68 ± 6 - Mn: $2,7 \pm 0,2$ - W: n.d. < 7.

Se ha ensayado la reproducibilidad del método sobre hafnio y cloro. Para el primero, tres determinaciones sucesivas arrojaron los valores: 67,8 - 69,3 - 68,6, con un error estadístico en la medición individual del 3%. Cuando el error de las mediciones aumenta, como en el caso de dos determinaciones sucesivas de cloro que mos-

ban cifras del 20%, la reproducibilidad no es tan buena. Los resultados en este caso fueron: 1,26 - 1,59.

Si bien los límites citados están tomados por irradiaciones de una única muestra por irradiación, es posible realizar la determinación simultánea en 12 muestras para Co, Hf y W sin afectar los límites de detección. En cambio los límites para Cl y Mn aumentan, por decaimiento de los nucleidos involucrados, pero como se está muy por debajo aún de los niveles superiores especificados en las normas, se estima posible la determinación simultánea en un número de hasta 4 muestras.

REFERENCIAS

- 1) M.D. RICABARRA, R. TURJANSKI, G.H. RICABARRA. *Can. J. Phys.* 48,2362 (1970).
 - 2) R.H. FULMER, D.P. STRICOS, T.F. RUANS. *Nucl. Sci. Eng.* 46,314 (1971).
 - 3) *Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections, IAEA, Techn. Rept. Ser. No 156 (1974).*
 - 4) L. PORTO, comunicación privada.
 - 5) L. MOENS, A. SIMONITS, F. DE CORTE, J. HOSTE, *J. Radional. Chem.* 54,377 (1979).
 - 6) V.C. ROGERS, *Anal. Chem.* 42,807 (1970).
- SERVICIO I.A. 51



Fotografías Industriales y Publicitarias
Aerofotografías - Filmaciones

Avda. de Los Corrales 6701 (1440) - Capital T.E. 68-4287