

-470-

C. I. E. A. I		eca
ARCHIVO PUE		ONES
Nº	NO	
1	1985	

DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS GASEOSOS EN EL CIRCONIO Y SUS ALEACIONES DE
USO NUCLEAR

Y.R. Simkin de Andreone (CNEA, Dto. Materiales)
E. Zuzek (CNEA, Dto. Materiales)

1) INTRODUCCION

Es prioritaria en el campo de la industria nuclear la necesidad de determinaciones precisas y confiables de los elementos gaseosos en las aleaciones a base de circonio, que utiliza dicha industria, esencialmente bajo la forma de material estructural y de envainado para los elementos combustibles de los reactores nucleares de potencia.

Teniendo en cuenta esa necesidad, se desarrolló un método integral para la determinación del hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en zircaloy-4 para la entonces naciente Fábrica de Aleaciones Especiales (FAE*).

Durante el transcurso de los trabajos se ha tenido que resolver problemas de naturaleza muy distinta, utilizando para ello enfoques adecuados a cada caso particular.

Más allá de esas soluciones parciales iba conformándose un sistema de conceptos, mediante el cual iba fortaleciéndose la confiabilidad de los resultados de análisis, hasta convertirse en un cuerpo orgánico de normas, instrucciones y operaciones.

2) ESTUDIOS PRELIMINARES

La decisión de establecer una fábrica de insumos a base de circonio, esencialmente zircaloy-4, trajo como consecuencia la necesidad de disponer de un servicio analítico especializado en la determinación de los elementos gaseosos. Por consiguiente, hubo que elaborar una propuesta concreta y que tuviese en cuenta todas las condiciones del caso. En efecto, fue realizada una evaluación de los datos base que la incipiente Fábrica de Aleaciones Especiales (FAE) proporcionó en ese momento y que comprenderían:

- el volumen anual de muestra a analizar.
- la precisión y exactitud de cada determinación individual.
- la celeridad de los análisis.
- la selección del método analítico a emplear.
- el tamaño y forma de las muestras.
- el equipamiento necesario para la realización plena de ese método.
- los insumos esenciales y elementos accesorios.
- la superficie de laboratorios necesaria y el diseño conceptual de los mismos.
- las condiciones ambientales.
- el mantenimiento de equipos.
- el personal necesario.

Los primeros tres tópicos emanaban directamente de la FAE, mientras que los otros emergieron en función del progreso de la evaluación pertinente. Se postuló, por lo tanto, como el método de determinación más adecuado el de la fusión en un medio reductor, en presencia de un fundente y en corriente de gas noble, determinándose los elementos en cuestión mediante cromatografía en fase gaseosa. Acto seguido se efectuó una evaluación bastante completa de las distintas marcas de aparatos determinadores, proponiéndose finalmente la adquisición de

* Perteneciente a CNEA

dos equipos LECO, modelo TC-36 (N y O) y RH-1 (H). Luego, se elaboró la propuesta para la ruta completa de preparación de las probetas, a partir de muestras que provendrían de la fábrica mencionada.

La descripción completa del método de análisis propuesto y que fuera luego modificado y adecuado para su aplicación al circonio y sus aleaciones será publicada a la brevedad (1), considerándose aquí otros aspectos, muy importantes también para un manejo cabal del tema. Ello será hecho a continuación.

3) LA TOMA DE MUESTRA Y LA PREPARACION DE PROBETAS

Conviene hacer ante todo algunas consideraciones sobre la toma de muestra en planta. Para ello se destaca que el material contiene circonio en el orden del 98% y que, por lo tanto, valen para aquél todas las consideraciones aplicables al metal puro, en lo referente a su interacción con los elementos gaseosos. De éstos, el nitrógeno y oxígeno son fijados de una manera irreversible y el hidrógeno, en un principio, de modo reversible. Debe cuidarse, por consiguiente que en las operaciones de obtención de las muestras no haya lugar a la interacción de éstas con el medio circundante (atmósfera ambiente, fluidos refrigerantes), como consecuencia de recalentamientos por deformación (corte, pulido mecánico, etc.) o de reacciones químicas (durante decapado, por ej.).

Por otra parte, la Planta es la que establece cuándo y en qué lugar del lingote u otra pieza semiterminada o terminada se debe tomar muestras, siendo de exclusiva responsabilidad del Servicio analítico el establecimiento de normas para efectuar esa toma, pero la responsabilidad para esto último corre por cuenta exclusiva del personal de la planta. Es, pues, de extrema importancia el establecimiento de un entendimiento entre esas dos partes, a los fines de la obtención de muestras genuinamente representativas.

La preparación de las probetas para la determinación del hidrógeno o para el nitrógeno y oxígeno es esencialmente la misma, salvo en lo referente al tamaño. Las probetas para la determinación del hidrógeno deben tener una masa promedio de 0,4 g; mientras que las de nitrógeno y oxígeno sólo del orden de 0,15g.

La respectiva secuencia de operaciones es como sigue:

recepción del material → corte → pulido mecánico → desengrase → decapado → lavados → pesada → identificación → almacenamiento.

En el caso de la determinación del nitrógeno y del oxígeno, las probetas así preparadas son envueltas en tiras de platino (de 0,3mm de espesor) y cuya ruta de preparación es la siguiente:

corte → pesada aproximada → identificación → desengrase → lavado → secado → pesada definitiva → almacenamiento.

El contenido máximo de nitrógeno y oxígeno en el platino está estrictamente preestablecido, así como la variación absoluta de la homogeneidad en la determinación de esos dos elementos en este metal. En efecto, ello está expresado por 4 ± 2 y 20 ± 2 ppm para nitrógeno y oxígeno respectivamente. El contenido de esos elementos en platino se denomina "blanco".

En el caso de la determinación del hidrógeno, las probetas están acompañadas de estaño bajo la forma de pastillas, cuyo contenido en hidrógeno ("blanco") es descontado automáticamente por el equipo de análisis.

(1) Control de calidad en aleaciones de uso nuclear I. -Método para la determinación de elementos gaseosos en zircaloy. Segunda Bienal de la Calidad y Segundo Seminario Sudamericano de Control de Calidad. IACC. noviembre 1983. Bs.As.

4) OBSERVACIONES REFERENTES A LA REALIZACION DEL METODO

El principio de funcionamiento de los determinadores LECO se da en otro trabajo (1), comentándose aquí sólo aspectos que contribuyen de una manera primordial a la obtención de buenos resultados. Entre otros se mencionan los siguientes:

- a) La estabilización térmica, electrónica y química suele demandar unas ocho horas a partir de la puesta en marcha de los determinadores. Ello implica, entre otras cosas, un consumo adicional y en forma ininterrumpida de gases nobles de alta pureza por tiempos prolongados, con el consiguiente aumento en el costo por análisis individual. Por lo tanto, y sin afectar esa estabilización, se modificó algunos circuitos electrónicos de control para poder reducir el mínimo el consumo de gases nobles.
- b) Al iniciarse una jornada de labor, se procede a un control integral de cada uno de los determinadores, a los efectos de constatar su estado, en especial en lo referente a:
 - sistemas electrónicos.
 - caudales de gases.
 - agua de refrigeración.
 - temperatura de la celda de conductividad térmica, etc.

practicándose acto seguido los reajustes que sea menester y pasándose luego muestras de referencia secundaria.

En forma periódica se recalibra los determinadores con gases patrón y con muestras patrón (de gases en metales, en especial: en aceros).

- c) Sólo después de cumplidas las dos etapas precedentes, puede darse curso al análisis propiamente dicho, que se inicia al ser introducida la probeta en el respectivo dispositivo de admisión. El ciclo de análisis se subdivide en dos fases. La primera corresponde al desgasado del crisol de grafito, utilizándose uno por cada determinación, y la segunda, donde la probeta es fundida en dicho crisol, extrayéndosele los elementos gaseosos (H_2 , N_2 o CO , según corresponda), siendo su mezcla luego pasada a través de reactivos específicos selectivos y finalmente, por una celda de conductividad térmica, cuya señal electrónica es, a su vez, integrada y convertida en concentración (en ppm).
- d) Finalmente, el resultado final es corregido por "blanco" de platino o estaño, para ser volcado enseguida al respectivo informe de análisis.

Como es de imaginar, el tiempo insumido en la estabilización, verificación y ajustes del equipo es considerable y, por lo tanto, el tiempo real por análisis individual es mucho mayor que el que indica el fabricante para el análisis propiamente dicho. Si se agrega a este tiempo el que, en promedio, se tarda en preparar una probeta, se podrá determinar la cantidad máxima de probetas que podrán ser analizadas por jornada de labor. Por consiguiente, este número no es muy grande, por cierto.

5) LA CALIDAD DE LAS DETERMINACIONES

Está condicionada por distintos aspectos. Contamos entre ellos los siguientes:

- a) Un método adecuado de análisis; ya comentado en lo que antecede.
- b) Un procedimiento completo, contemplando todas las operaciones; desde la toma de muestras en la Planta hasta la emisión del informe de análisis respectivo. Para el caso particular que es objeto de este trabajo, tal

procedimiento ya existe (2).

- c) La disposición de todos los medios experimentales específicos y accesorios, así como los insumos de calidad adecuada, especificados tanto por el método, como por el procedimiento.
- d) El factor humano. Es este tópico el más difícil de tipificar, a los efectos de su normalización según criterios universales. Debe tenerse conciencia que todo conjunto orgánico de normas e instrucciones de uso y operación -como es el caso de un procedimiento de análisis-, se desvirtúa si no está utilizado de una manera idónea por el personal involucrado en la obtención de las muestras en la planta, como, el del laboratorio analítico y el usuario que interprete un informe de análisis respecto del producto sometido a control. Es, pues, de mucha importancia que los distintos sectores utilicen un mismo lenguaje y criterios comunes, puesto que la calidad de los resultados dependen en mayor o menor grado de todos ellos.

La calidad de los resultados obtenidos en la actualidad en la planta piloto FAE(P.P.FAE) puede ser representada esquemáticamente por los valores de precisión que son obtenidos de manera corriente para los tres elementos en cuestión y para su respectivo ámbito habitual de concentraciones.

Hidrógeno:	$15 \pm 0,6$	ppm
Nitrógeno:	80 ± 8	ppm
Oxígeno:	1400 ± 200	ppm

comprendiendo el valor de la fluctuación la precisión del aparato determinador correspondiente, la tolerancia en la concentración del elemento gaseoso en las muestras patrón, el valor del "blanco" de esos elementos en el metal fundente (Pt o Sn, según corresponda) y la dispersión propia de los resultados para varias probetas que fueron obtenidos de una única muestra.

El grado de exactitud está representado de alguna manera por la desviación standard (20ppm) de una serie grande de análisis de una sola muestra, cuyo valor es menor que la incertidumbre asociada a la precisión (50ppm) propia del determinador para ese rango de concentración (1500ppm) en el caso del oxígeno. Es decir, admitiéndose que el valor exacto es aproximado por el promedio de muchas mediciones, en el caso particular que se comenta aquí se obtuvo:

- concentración media del oxígeno: 1366ppm
- desviación media de resultados: 20ppm
- error en la medición en función de la precisión del equipo (3%): 42ppm (aprox).

Finalmente, el grado de reproducibilidad está representado en los controles diarios que se efectúa con muestras patrón y muestras de referencia secundaria, los resultados de cuyos análisis suelen caer dentro de la banda de variación que fuera estimada en función de la precisión de las determinaciones.

6) MEJORAS POSIBLES

Dentro de ese espíritu de superación continua se pasa a considerar algunos tópicos claves, pudiendo ello redundar favorablemente en el rendimiento técnico-económico del sistema.

- a) El "blanco" de nitrógeno y oxígeno del platino que incide en los resultados finales multiplicado por un factor 10.

(2) Control de calidad en aleaciones de uso nuclear. -II- Criterios utilizados para la confección de un procedimiento de análisis. Segunda Bienal de la Calidad y Segundo Seminario Sudamericano de Control de la Calidad-I.A.C.C. Bs. As., noviembre 1983.

- Hay aquí dos aspectos: i) el valor máximo tolerable de la impureza (N y O; 4 y 20ppm respectivamente) que se especifica al proveedor en función de la técnica de purificación que el mismo dispone. Esa técnica es perfectible, pudiendo abrigarse el deseo de que esos límites máximos tendieran a cero en un futuro no muy lejano. ii) la incertidumbre de esos valores máximos es de ± 2 ppm y no puede ser disminuida puesto que dicho valor representa la precisión del aparato determinador para tal ámbito de concentraciones. Ello representa una incertidumbre final sobre los resultados ± 20 ppm en razón de lo comentado anteriormente. Por consiguiente, la solución para este problema consistiría en mejorar la precisión del equipo o su reemplazo por otro de mayor precisión. Ambas propuestas implican desembolsos muy grandes.
- b) El reemplazo del platino por otro metal. Existe en la literatura información respecto al uso del níquel. La solubilidad del carbono en níquel es aceptable, pero habría algunos otros aspectos relativamente poco conocidos que requerirían un trabajo de puesta a punto bastante oneroso. Pero, se tendría la ventaja de poder procesar grandes cantidades de níquel por vez para su purificación, respecto del contenido de los elementos gaseosos.
 - c) El control diario del estado del determinador de N y O se efectúa mediante muestras de referencia secundaria, siendo ellas probetas de alambre de zircaloy que fuera previamente calificado por una serie muy grande de determinaciones. Tratándose de Zry, debe utilizarse Pt para su análisis, con la consiguiente incidencia de su "blanco" de N y O multiplicado por diez. Por lo tanto, una mejora que se vislumbra como factible consistiría en el desarrollo de muestras secundarias que no requiriesen fundente.
 - d) Los determinadores funcionan con muchos insumos importados. Es por lo tanto, imperativo establecer un sistema de reaprovisionamiento de los mismos que esté a prueba de las coyunturas económicas momentáneas.
 - e) La adquisición del equipamiento accesorio moderno, que permita la elaboración de probetas de una manera más standarizada y, además, más rápida. Por supuesto, ello implica inversiones relativamente considerables.
 - f) Por último, se recuerda que, como los determinadores de gases fueron desarrollados para su aplicación en la siderurgia esencialmente, hay una casi absoluta escasez de muestras patrón a base de circonio y, por lo tanto, se plantea aquí el desafío para su desarrollo.

7) CONCLUSIONES

Existe un método de determinación de elementos gaseosos en aleaciones de circonio de uso nuclear dentro del sistema de Control de Calidad de la Planta Piloto FAE y de la Fábrica de Aleaciones Especiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica que permite asegurar resultados analíticos de buena calidad. Este aseguramiento es producto de una adecuada interrelación de muchos y muy diversos aspectos de naturaleza conceptual, humana y experimental, abarcando los mismos, además del servicio analítico propiamente dicho, la planta suministradora de las muestras, el usuario final de los bienes producidos y el diseñador de los mismos. En todo ello está implícito un gran esfuerzo, que puede ser representado por una inversión de capital correlativa en equipamiento, personal, formación y organización. Una adecuada conjugación de todos esos factores permitirá reducir la incidencia en el costo del producto final y en la inversión efectuada en el sistema de la garantía de calidad.