



**ENSAIOS EM MATERIAL COMBUSTÍVEL PARA REATORES
UTILIZANDO TÉCNICAS NUCLEARES**

Marília T. F. Cesar Khouri

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 079
IEA - DT - 079

SETEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ENSAIOS EM MATERIAL COMBUSTÍVEL PARA REATORES
UTILIZANDO TÉCNICAS NUCLEARES**

Marilia T. F. Cesar Khouri

Tese para obtenção do Título de "Doutor em Ciências" - Área de Concentração Tecnologia Nuclear. Orientador: Dra. Olga Y. Mafra Guidicini. Apresentada e defendida em 29 de agosto de 1977, no Instituto de Energia Atômica

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
I – INTRODUÇÃO	1
II – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE REATORES	3
II.1 – Reatores Nucleares	3
II.2 – Combustíveis Nucleares	4
II.3 – Tipos de Reatores	5
II.3.1 – Reatores de Pesquisa	5
II.3.2 – Reatores de Potência	6
II.4 – Formas de Combustível	7
II.4.1 – Urânio	7
II.4.1.1 – Urânio Metálico	7
II.4.1.2 – Ligas de Urânio	7
II.4.1.3 – Dióxido de urânio	9
II.4.1.4 – Carbetos de Urânio	9
II.4.1.5 – Dispersão	9
II.4.2 – Plutônio	10
II.4.2.1 – Formas do Plutônio	10
II.4.3 – ^{232}Th – ^{233}U	10
III – NORMAS E ESPECIFICAÇÕES	11
III.1 – Elementos Combustíveis Tipo Placa	11
III.2 – Elementos Combustíveis Constituídos por Pastilhas de UO_2 Sinterizadas	13
IV – DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE URÂNIO EM NÚCLEO DE ELEMENTO COMBUSTÍVEL TIPO PLACA	13
IV.1 – Tipo de Núcleos	13
IV.1.1 – Núcleo de Liga	13
IV.1.2 – Núcleo de "cermet"	14
IV.2 – Método Utilizado na Determinação da Massa do Núcleo	14
IV.2.1 – Arranjo Experimental	15
IV.3 – Medidas Efetuadas	17
IV.3.1 – Núcleo de "Cermet"	18
IV.3.2 – Núcleo de Liga	23

	Página
V – DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ^{235}U EM AMOSTRAS DE URÂNIO	23
V.1 – Determinação do Conteúdo de ^{235}U em Amostras de Urânio pela Detecção dos Traços de Fragmentos de Fissão	24
V.1.1 – Princípio do Método	24
V.1.2 – Procedimento Experimental	25
V.1.3 – Medidas e Resultados	26
V.2 – Determinação do Conteúdo de ^{235}U em Amostra de Urânio pela Técnica de Espectrometria Gama Passiva	30
V.2.1 – Princípio do Método	30
V.2.2 – Sistema de Medidas	34
V.2.3 – Fatores que Influenciam nas Medidas	34
V.2.4 – Medidas e Resultados	37
VI – VERIFICAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE URÂNIO EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEL	43
VI.1 – Elementos Combustíveis Tipo Placa	44
VI.2 – Verificação da Homogeneidade de uma Mistura de Pós	47
VI.2.1 – Verificação da Homogeneidade de uma Pastilha Confeccionada com esta Mistura de Pós	47
VI.2.1.1 – Procedimento e Resultados	47
VII – CONCLUSÕES	50
APÊNDICE A – DETECÇÃO POR TRAÇOS	52
APÊNDICE B – MÉTODOS ESTATÍSTICOS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ENSAIOS EM MATERIAL COMBUSTÍVEL PARA REATORES UTILIZANDO TÉCNICAS NUCLEARES

Marilia T. F. Cesar Khouri

RESUMO

Os ensaios apresentados neste trabalho aplicam-se: 1) à determinação da quantidade de urânio em núcleos de elementos combustíveis tipo placa, pela detecção do número de nêutrons produzidos em reações fotoinduzidas no urânio, 2) à determinação do teor de ^{235}U em amostras de óxido de urânio, na forma de nitrato de urânio, pela técnica da detecção dos traços produzidos por fragmentos de fissão e em amostras na forma de pastilhas, pela espectrometria gama passiva; 3) à verificação da homogeneidade da distribuição de urânio em elementos combustíveis tipo placa e em pastilhas de óxido de urânio.

Uma descrição pormenorizada é feita para cada método e os resultados são analisados.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No planejamento, construção e operação de um reator nuclear estão envolvidos muito esforço, tempo, material e, também, grandes investimentos.

Quaisquer acidentes, tais como falhas estruturais, defeitos em elementos combustíveis, vazamentos, etc., podem resultar em perigosas contaminações por produtos de fissão e materiais radioativos, os quais poderiam se distribuir rapidamente através do refrigerante para as várias partes do reator. Em tais casos, mesmo que fossem evitados danos pessoais, seria necessário desligar o reator, com conseqüente prejuízo para suas funções, quer fosse um reator de pesquisa, ensino ou fornecimento de energia. Nos reatores torna-se assim imperativo, que os desligamentos ocorram somente quando realmente inevitáveis, ou seja, para manutenção preventiva e transferência de combustíveis, uma vez que os desligamentos são antieconômicos. Por esta razão, falhas devidas a defeitos em materiais não podem ser permitidas em instalações nucleares.

A experiência que até hoje tem sido acumulada na operação de reatores não tem sido de modo a justificar qualquer relaxamento nas especificações do projeto.

A sensibilidade e precisão exigidas nos ensaios para componentes de reatores estão acima das necessárias na maioria das aplicações industriais. Esses ensaios são aplicados nas várias etapas de fabricação e montagem dos componentes de um reator, de modo a se poder controlar exatamente as especificações do projeto.

Os elementos combustíveis são uma parte importantíssima do reator, devendo ser inspecionados e verificados para assegurar devidamente sua operação com segurança e economia. O comportamento dos elementos combustíveis afeta diretamente as características do reator, tais como reatividade, nível de potência, transferência de calor, razão de queima e estabilidade. É, portanto, imprescindível que suas especificações sejam satisfeitas.

Dependendo do tipo de reator, o elemento combustível usado difere na sua concepção, podendo ser na forma de ligas, dispersões ou compostos cerâmicos. Para cada um destes tipos são necessários ensaios diferentes e os vários laboratórios que efetuam esses ensaios têm desenvolvido e adaptado técnicas às suas próprias condições.

Nosso interesse imediato se restringe aos elementos combustíveis dos tipos usados atualmente no Brasil e que têm sido pesquisados e fabricados pelo Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. São os elementos combustíveis utilizados nos seguintes locais.

- Reator de pesquisa IEAR-1, do Instituto de Energia Atômica de São Paulo — reator de pesquisa tipo piscina, com potência nominal de 5 MW operando normalmente na potência de 2 MW. Os elementos combustíveis são do tipo MTR (Material Testing Reactor) constituídos por placas paralelas com núcleo de lig: urânio-alumínio, sendo o urânio enriquecido a 93% em ^{235}U e o revestimento das placas em alumínio.
- Reator Argonauta IENR-1, do Instituto de Engenharia Nuclear instalado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro — reator destinado ao ensino e pesquisa, com potência máxima⁽¹⁹⁾ de 10 kW, operando normalmente em 100 W. Os elementos combustíveis são placas paralelas com núcleo de dispersão U_3O_8 -alumínio, sendo o urânio enriquecido a 20% em ^{235}U e o revestimento das placas em alumínio.
- Conjunto sub-crítico Sublime, do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro — destinado a pesquisas relacionadas com as atividades de ensino de engenharia nuclear. Os elementos combustíveis⁽³⁶⁾ são essencialmente tubos cilíndricos de alumínio, encerrando uma coluna de 980 mm de altura, constituída de pastilhas de U_3O_8 natural de 33 mm de diâmetro.
- Conjunto sub-crítico "Re-suco", da Universidade Federal de Pernambuco, Recife — destinado a estudos experimentais de Física de Reatores. Os combustíveis são tubos de alumínio com uma altura útil de 930 mm ocupada por pastilhas sinterizadas de UO_2 ⁽¹⁷⁾ natural com diâmetro de 40,2 mm.
- Reator Angra dos Reis I, localizado em Angra dos Reis — este reator é do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), com potência de 657 MW(e). Está em fase final de construção. Os elementos combustíveis serão constituídos por conjuntos de varetas de zircaloy 4 com pastilhas de UO_2 com enriquecimento⁽³¹⁾ entre 1,8% e 3,2% em ^{235}U .

A escolha de um ensaio ou método de medida a ser aplicado em um certo ponto do ciclo do combustível depende da natureza do material a ser examinado e de fatores econômicos. Do começo do ciclo do combustível até o final da fabricação do elemento combustível o material é facilmente acessível, para amostragem e, então, tanto medidas destrutivas como não destrutivas podem ser realizadas. Após a instalação no reator e até a usina de reprocessamento químico o material está contido em elementos irradiados e só pode ser examinado por técnicas não destrutivas.

O que pretendemos com este trabalho é descrever os ensaios que poderão ser aplicados em nossos laboratórios, mostrando também as possibilidades das várias técnicas desenvolvidas por nós para ensaios que poderemos executar no futuro.

Utilizamos nos ensaios apresentados nesta tese técnicas destrutivas, tais como: espectrometria gama passiva e reações foto-induzidas (para o estudo dos combustíveis na sua forma definitiva ou quase definitiva) e técnicas destrutivas, tais como: detecção por traços para ensaios do pó de UO_2 ou U_3O_8 .

No capítulo II deste trabalho apresentamos considerações gerais sobre reatores e, em particular, sobre elementos combustíveis, para dar uma idéia geral das diferenças de fabricação e condições de utilização dos vários tipos.

No capítulo III reunimos as especificações para a fabricação de elementos combustíveis, as quais dizem respeito às características que os ensaios descritos nesse trabalho podem verificar.

O capítulo IV refere-se à determinação da massa de núcleos para elementos combustíveis tipo placa e à utilização desta medida para verificação da homogeneidade de núcleos, utilizando reações foto-induzidas.

O capítulo V refere-se à determinação do conteúdo de ^{235}U em amostras de óxido de urânio na forma de pastilhas ou em soluções de nitrato de urânio, por espectrometria gama passiva e detecção por traços, respectivamente.

No capítulo VI tratamos da verificação da homogeneidade da distribuição de urânio em elementos combustíveis tipo placa, com núcleo de liga ou de dispersão, por espectrometria gama passiva. Utilizando a detecção por traços, descrevemos ainda os ensaios para verificação da homogeneidade de pastilhas de óxido de urânio.

Finalmente, no capítulo VII apresentamos nossas conclusões e fazemos considerações sobre outros possíveis ensaios, utilizando as técnicas apresentadas.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE REATORES

II.1 – Reatores Nucleares

Quando um núcleo se fissiona em núcleos mais leves denominados fragmentos de fissão, há liberação de energia e nêutrons são emitidos. Esses nêutrons, por sua vez, são capazes de induzir novas fissões com a produção de novos nêutrons e assim sucessivamente. Essa sequência é chamada reação em cadeia. Se uma reação em cadeia puder ser iniciada, mantida e controlada têm-se, então, um reator nuclear.

Reatores nucleares são fontes de energia e de nêutrons e, dependendo de sua finalidade, diferem em sua concepção.

Os componentes essenciais de um reator são:

- o combustível — concentrado na região denominada núcleo ou caroço, cujos átomos se fissionam produzindo nêutrons e liberando energia;
- os elementos de controle — que são usados para estabelecer a taxa de energia liberada;
- o fluido refrigerante — que remove o calor gerado no núcleo, calor este que pode ser reaproveitado ou não.

— Pode-se basear a classificação dos reatores de acordo com a energia dos nêutrons que predominantemente induzem a fissão — reatores rápidos, reatores intermediários e reatores térmicos.

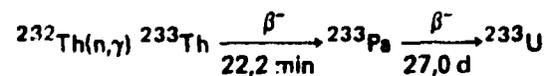
A maioria dos nêutrons liberados na fissão tem energia cinética de aproximadamente 2 MeV. Entretanto, como resultado de espalhamentos por núcleos do meio através do qual se movem, podem perder grande parte de sua energia passando a nêutrons térmicos quando têm sua energia cinética tão reduzida que se torna igual a dos átomos do meio. Este valor depende da temperatura e é chamada energia térmica. Para a temperatura ambiente a energia mais provável destes nêutrons é de 0,025 eV.

Nos reatores térmicos e intermediários os nêutrons são levados a perder energia por meio de choques inelásticos, em um material denominado moderador, que deve possuir alta seção de choque de espalhamento. Os materiais empregados, geralmente, como moderador são: água leve, água pesada ou grafita. Nos reatores rápidos não é utilizado nenhum material como moderador, pois deseja-se que as fissões sejam produzidas por nêutrons de alta energia.

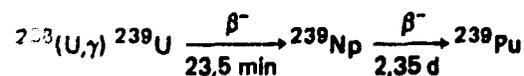
11.2 – Combustíveis Nucleares

O combustível nuclear consiste, basicamente, da mistura de materiais férteis e físséis. Somente o ^{235}U , ^{233}U e ^{239}Pu são fissionáveis por nêutrons de qualquer energia e são os chamados nuclídeos físséis. Destes, o único encontrado na natureza é o ^{235}U , que ocorre na proporção de 0,721%⁽²⁹⁾ do urânio natural, sendo o restante praticamente constituído pelo isótopo de massa 238. Pode-se, entretanto, obter urânio com porcentagens maiores de ^{235}U . Para isto existem vários métodos de separação de isótopos, tais como: ultra centrifugação, difusão gasosa, jato centrífugo, laser, etc.

O ^{233}U pode ser obtido a partir do ^{232}Th por meio da reação



e o ^{239}Pu pode ser produzido a partir do ^{238}U



Os isótopos ^{238}U e ^{232}Th que são fissionáveis somente por nêutrons rápidos, são chamados de materiais férteis, pois podem ser utilizados para a produção de materiais físséis.

A probabilidade de que um núcleo se fissione é dada pela seção de choque de fissão σ_f , que é função do elemento e da energia do nêutron incidente.

A Tabela 11.1 apresenta a seção de choque de absorção térmica (para a energia de 0,025 eV), $\sigma_a = \sigma_f + \sigma_\gamma$ sendo σ_γ a seção de choque para a reação (n,γ) e σ_f a seção de choque de fissão. Na mesma tabela encontram-se, ainda, os parâmetros ν e η que são respectivamente: o número médio de nêutrons emitidos por fissão e o número médio de nêutrons emitidos na fissão por nêutron absorvido.

O parâmetro η é também definido no caso em que o combustível é uma mistura e neste caso η é o número médio de nêutrons produzido por nêutron absorvido na mistura. Em vista das perdas inevitáveis de nêutrons por fuga ou absorção é claro que η deve ser maior do que 1 para que se obtenha reação em cadeia.

Tabela II.1⁽²⁴⁾Dados para o ^{233}U , ^{235}U , U natural e ^{239}Pu na Energia Térmica (0,025 eV)

Nuclídeo	σ_a (b)	σ_f (b)	$\alpha = \frac{\sigma_\gamma}{\sigma_f}$	ν	η
^{233}U	573	525	0,093	2,50	2,29
^{235}U	678	577	0,175	2,44	2,08
U natural	7,59	4,16	0,910	2,50	1,31
^{239}Pu	1015	741	0,370	2,90	2,12

II.3 – Tipos de Reatores

Dependendo de sua finalidade os reatores são: de pesquisa ou de potência (produtores de energia e/ou produtores de material físsil).

II.3.1 – Reatores de Pesquisa

Os reatores de pesquisa, usados também para ensaios e ensino, são usados principalmente como fontes de nêutrons para pesquisa básica em Física Nuclear e Física de Nêutrons, produção de radioisótopos, treinamento de pessoal e ensaios de materiais e componentes para reatores.

Esses reatores⁽¹⁶⁾ podem ser de alto fluxo (quando o reator é capaz de fornecer fluxo da ordem de 10^{15} nêutrons/cm².seg) de fluxo médio (10^{13} – 10^{14} nêutrons/cm².seg) e de baixo fluxo (10^6 – 10^{12} nêutrons/cm².seg).

Os reatores de alto fluxo podem ser usados para estudos de danos por radiação em materiais para reatores e do comportamento de sistemas de combustível e moderador, sob extremas condições de irradiação. Podem ser usados, também, para a produção de isótopos de elementos transurânicos por meio de sucessivas capturas de nêutrons e decaimento beta.

Exemplos de reatores de alto fluxo são do tipo MTR (Materials Testing Reactor) e ETR (Engineering Test Reactor) que são reatores refrigerados e moderados com água e têm combustível na forma de placas com núcleo de urânio de alto enriquecimento (da ordem de 90%) em ^{235}U .

Os reatores de pesquisa com combustível altamente enriquecido e água como refrigerante e moderador são do tipo "piscina" ou "tanque". Nos dois casos o núcleo é constituído por montagens de placas planas ou curvas e fica localizado próximo do fundo de um reservatório com água. No tipo piscina a parte superior fica aberta, tendo portanto, a vantagem do fácil acesso para a troca de elementos combustíveis e de irradiações realizadas na região do caroço. O reator tipo tanque é geralmente de maior potência e necessita de uma cobertura na parte superior, não bastando a água do reservatório como blindagem.

Os reatores de médio e baixo fluxo são na maior parte tipo piscina. Os de baixo fluxo operam na potência de 1 a 100 kW e são usados principalmente para treinamento e pesquisa, sendo que os de fluxo médio operam com potência de 100 kW a 5 MW e são utilizados para a produção de isótopos e pesquisa.

TI.3.2 – Reactores de Potência

Uma usina nuclear é análoga à uma usina térmica convencional. Ambas empregam vapor para mover as turbinas dos geradores que produzem eletricidade, isto é, a energia calorífica do vapor é convertida em energia mecânica na turbina e o gerador converte a energia mecânica em energia elétrica.

De uma maneira geral, as usinas convencionais queimam carvão, óleo ou gás, cujo calor de combustão aquece a água produzindo vapor. Assim, nas usinas nucleares, utiliza-se a energia gerada pela fissão dos átomos para a mesma finalidade. Os reatores nucleares empregados com este propósito recebem o nome genérico de reatores de potência.

Os reatores de potência são de dois tipos: térmicos ou regeneradores, que formam a geração dos reatores hoje utilizada e rápidos ou super regeneradores que será a geração futura de reatores.

Os reatores térmicos, levando-se em consideração o moderador, possuem os seguintes tipos:

– moderados à água leve:

BWR (Boiling Water Reactor)
PWR (Pressurized Water Reactor)

– moderados com água pesada:

CANDU (Canadian Deuterium Uranium)
SGHWR (Steam Generating Heavy Water Reactor)

– moderados com grafita:

GCR (Gas Cooled Reactor)
AGR (Advanced Gas-Cooled Reactor)
HTGR (High Temperature Gas-Cooled Reactor)

Os reatores moderados com água, seja leve ou pesada, são os que predominam no mercado nuclear, sendo que existem várias dezenas de usinas que empregam este tipo, produzindo energia elétrica, em todo o mundo.

Os reatores moderados com grafita estão ainda restritos a quatro países: USA, Inglaterra, França e Alemanha. Na década de 80 os reatores moderados com grafita e de alta temperatura encontrar-se-ão competindo no mercado mundial, com os reatores moderados com água.

Os reatores rápidos são dos tipos:

– LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor)
– GCFR (Gas Cooled Fast Reactor).

Apesar de haverem sido os reatores rápidos, os primeiros reatores que foram postos em funcionamento – reatores para a produção de plutônio-239 – ainda não se encontram em escala comercial, devido às dificuldades com a tecnologia empregada, a fim de que se possam produzir grande potência. As unidades de demonstração hoje em funcionamento, produzindo energia elétrica são⁽³¹⁾: BN-350 na URSS e Phénix na França, empregando todos reatores do tipo LMFBR.

— Crê-se que o tipo LMFBR entrará em escala comercial na década de 90 e o GCFR nos primeiros anos do século XXI.

A Tabela II.2 apresenta os reatores nucleares com suas principais características quanto ao combustível, moderador e refrigerante.

II.4 – Formas do Combustível

II.4.1 – Urânio

O urânio é o combustível mais comumente usado nos reatores em funcionamento; podendo estar na forma de metal, ligas, dióxido ou carbeto. As coberturas usualmente empregadas são alumínio, magnésio, ligas de zircônio ou aço inox, que servem para proteger o combustível do ataque do refrigerante, prevenir o escape dos produtos de fissão e manter a geometria do sistema.

Após o período de utilização do reator o combustível passa para um período de "resfriamento" até que a atividade adquirida caia a um nível que permita o reprocessamento. São então removidos os produtos de fissão, o urânio é recuperado e o Pu-239 formado é separado.

II.4.1.1 – Urânio Metálico

O urânio na forma de metal puro foi usado na maior parte dos primeiros reatores, entretanto, devido à sua grande sensibilidade a danos por radiação e às suas pobres propriedades mecânicas, seu uso tem diminuído dando lugar às outras formas. Na Inglaterra entretanto, o urânio metálico é bastante usado nos reatores do tipo Calder Hall (GCR) refrigerados com gás.

O urânio reage com o ar, água e hidrogênio mesmo à temperatura ambiente. No caso do reator inglês o urânio é encapado com magnox – uma liga de magnésio com alumínio (~ 1%) e berílio (~ 0,5%). O magnésio não forma nenhum composto com o urânio e portanto pode ser colocado diretamente sobre ele.

Sob irradiação o urânio metálico apresenta para temperaturas de até 450°C uma instabilidade dimensional (distorção) sem apreciável mudança na densidade, porém para temperaturas acima de 450°C o inchamento é acompanhado de uma importante diminuição da densidade.

Nos reatores em que o urânio metálico tem sido usado na forma de barras com capa de magnox a temperatura nesta cobertura atinge valores em torno de 450°C.

II.4.1.2 – Ligas de Urânio

O problema da corrosão por água é parcialmente resolvido com a utilização de certas ligas de urânio (ligas de urânio com cromo, nióbio ou zircônio, em pequenas quantidades). Apesar destas ligas serem atacadas pela água a reação não é tão séria no caso de uma falha na cobertura do elemento combustível como seria o caso do urânio metálico. Entretanto, excluindo o zircônio os outros metais têm seção de choque de captura razoavelmente alta e devem ser colocados em pequenas quantidades. Outra liga usada é a de aproximadamente 10% de molibdênio, que com tratamento térmico adquire uma boa estabilidade quando irradiada.

A liga de U e Al tem sido muito usada em reatores de pesquisa. O alumínio forma os compostos UAl_2 , UAl_3 e UAl_4 , que são facilmente estáveis sob radiação. Estas ligas têm alta condutividade térmica e são facilmente ligadas à cobertura de alumínio.

Tabela 11.2

Características dos Tipos de Reatores de Potência

Reator	Combustível				Refrigerante	Moderador
	Material	Forma	Enriquecimento	Cobertura		
BWR	UO ₂	pastilha	1,5 – 4%	zircaloy	H ₂ O	H ₂ O
PWR	UO ₂	pastilha	1,5 – 4%	zircaloy	H ₂ O	H ₂ O
CANDU	UO ₂	pastilha	natural	zircaloy	D ₂ O	D ₂ O
SGHWR	UO ₂	pastilha	1,2 – 2,2%	zircaloy	H ₂ O	D ₂ O
GCR	U	barra	natural	magnox	CO ₂	grafita
AGR	UO ₂	pastilha ou barra	2,0 – 2,6%	aço inox	CO ₂	grafita
HTGR	UC ₂ + ThC ₂	microesfera	93%	grafita	He	grafita
GCFR	UO ₂ + PuO ₂	pastilha	~ 25%	aço inox	He	não tem
LMFBR	UO ₂ + PuO ₂	pastilha	~ 25%	aço inox	Na	não tem

II.4.1.3 – Dióxido de Urânio

O dióxido de urânio é um cerâmico* que tem sido muito usado como combustível nuclear principalmente nos reatores refrigerados a água.

Os cerâmicos têm estabilidade dimensional às altas temperaturas e resistência aos danos por radiação. Além disso, o UO_2 é quimicamente inerte ao ataque por água quente o que é muito importante no caso de falhas da cobertura de um elemento combustível.

Outra importante propriedade é a capacidade do UO_2 de reter grande proporção de gases produtos de fissão.

No preparo do combustível de UO_2 é feita a compactação do pó e depois uma sinterização em atmosfera inerte. A pastilha pode então ser usinada, se necessário, para adquirir as dimensões desejadas. As pastilhas de UO_2 são geralmente usadas com cobertura de liga de zircônio ou aço inox.

II.4.1.4 – Carbetto de Urânio

O carbetto de urânio (UC) é também um cerâmico e é de grande interesse para reatores de alta temperatura. O UC é estável em alta temperatura e tem excelente estabilidade sob radiação. Sua condutividade térmica é maior do que a do UO_2 , sendo comparável com a do urânio metálico. Tem uma densidade teórica de $13,6 \text{ g/cm}^3$ maior do que a do dióxido de urânio que é de $10,96 \text{ g/cm}^3$. A vantagem de uma alta densidade é a existência de um grande número de átomos de urânio por unidade de volume.

A água reage rapidamente com o carbetto de urânio. Este não é, portanto, um combustível útil para os reatores refrigerados com água. Entretanto, não é atacado pelo sódio que é usado como refrigerante em reatores rápidos.

A cobertura usada nesse tipo de elemento combustível tem sido a grafita, pois UC não tem problema de cobertura até 600°C , porém a 1000°C reage com vários metais inclusive o aço inox. Nos reatores em que o carbetto de urânio tem sido testado a temperatura do combustível é superior a 1200°C e mesmo a essa temperatura a grafita não apresenta problemas.

II.4.1.5 – Dispersão

O elemento combustível do tipo dispersão consiste geralmente de um cerâmico tal como UO_2 , U_3O_8 ou UC disperso em uma matriz de metal (cermet**) ou cerâmica. Vários são os metais que têm sido usados para este fim, tais como o berílio, alumínio, zircônio, molibdênio ou aço-inox. Entre os não metais possíveis a grafita é o meio mais usado.

Entre as vantagens da dispersão estão sua resistência sob radiação, boa condutividade térmica e fácil ligação metalúrgica com o revestimento.

As dispersões de U_3O_8 -Al são particularmente empregados em reatores do tipo ATR (Advanced Testing Reactor) e HFIR (High Flux Isotope Reactor⁽¹⁸⁾). O ATR destina-se à irradiação de materiais sob fluxos de 10^{15} nêutrons/cm².seg e o HFIR serve à produção de isótopos de elementos transplutônicos. O desempenho das dispersões de U_3O_8 -Al sob condições drásticas de irradiação tem sido plenamente satisfatório.

* Cerâmicos⁽³⁰⁾ compreendem todos os materiais ou produtos que são quimicamente inorgânicos, exceto metais e ligas metálicas e que são usualmente tornados úteis através de um processo a alta temperatura.

** cermet⁽⁸⁾ – é uma combinação heterogênea entre metal(s) ou liga(s) com uma ou mais fases cerâmicas na qual a última constitui aproximadamente 15 a 85% do volume, havendo pequena solubilidade entre as fases metálica e cerâmica à temperatura de preparação.

11.4.2 – Plutônio

Apesar dos elementos combustíveis com uma quantidade apreciável de plutônio-239 terem sido pouco utilizados até agora, este isótopo deverá sem dúvida desempenhar um importante papel nos reatores futuros.

O plutônio-239 pode ser utilizado no combustível reciclado, isto é, o material combustível inicialmente de urânio natural ou de baixo enriquecimento é tratado apenas para a retirada dos produtos de fissão e é novamente usado.

Um segundo modo de utilização do plutônio é em pequenas quantidades para aumentar a reatividade em um caroço de reator térmico que tem urânio enriquecido como combustível principal⁽¹⁶⁾.

Outro uso do plutônio é como combustível principal em um reator rápido. As propriedades do Pu-239 são inferiores às do U-235 em um reator térmico por causa da alta relação entre as seções de choque de captura para fissão no plutônio, de modo que o Pu-239 é mais indicado para reatores rápidos, como se pode ver pelos valores da Tabela 11.3⁽¹⁶⁾.

Tabela 11.3

Comparação entre Seções de Choque do U-235 e Pu-239

	U-235		Pu-239	
	rápido	térmico	rápido	térmico
$\sigma_f(b)$	1,44	577	1,78	742
σ_c/σ_f	0,152	0,172	0,086	0,380

11.4.2.1 – Formas de Plutônio

O plutônio metálico é insatisfatório como material combustível, não tem instabilidade dimensional, seu ponto de fusão é relativamente baixo cerca de 640°C, e sua condutividade térmica é muito baixa. Além disto, o metal é ativo quimicamente, reagindo com oxigênio, hidrogênio e água.

O plutônio requer condições especiais para a fabricação dos elementos combustíveis, pois é de grande toxidez. Este é mais um fator para encarecer os trabalhos com plutônio.

Algumas ligas de plutônio e dispersões foram também estudadas, porém a forma mais aceita para combustível nuclear de plutônio são os cerâmicos PuO₂ e PuC.

11.4.3 – ²³²Th – ²³³U

O tório, como metal ou óxido, tem sido muito estudado⁽²⁰⁾ como material fértil a ser usado em reatores térmicos em combinação com o urânio como combustível.

Uma vantagem associada com ²³³U em reatores térmicos é seu alto valor de η na região de energia térmica e na epitérmica. Relativamente ao uso de plutônio ou ²³⁸U como combustível fissil, o

^{233}U permite maior razão de conversão no ciclo do combustível para um dado enriquecimento, este fator é importante na redução do custo do combustível, o que tende a favorecer o ciclo $^{232}\text{Th} - ^{233}\text{U}$ mais do que o $^{238}\text{U} - ^{239}\text{Pu}$ como combustível reciclável. Além disto o tório tem uma seção de choque térmica que é 2,7 vezes a do ^{238}U .

Das várias formas possíveis, tudo tem indicado que a de dióxido de tório é a que reúne maiores qualidades para uso como elemento combustível. O produto tem excelente resistência à radiação e é quimicamente inerte, como o óxido de urânio.

CAPÍTULO III

NORMAS E ESPECIFICAÇÕES

As especificações para tipo de material, dimensões, massa, composição isotópica e cobertura dos elementos combustíveis fazem parte do projeto do reator no qual serão utilizados. Essas especificações devem constar no contrato entre o fornecedor dos elementos combustíveis e o comprador. O fornecedor deve registrar e passar ao comprador, no ato de entrega dos elementos combustíveis, um certo número de informações. Nos Estados Unidos a American Nuclear Society estabeleceu quais seriam estas informações, por exemplo no caso de elementos combustíveis tipo placa de U-A⁽²⁾.

- 1) Certificado das análises químicas do urânio e alumínio, incluindo o enriquecimento do urânio em ^{235}U .
- 2) Certificado do conteúdo de ^{235}U por placa, em cada elemento combustível.
- 3) Desenhos e outros registros de inspeções que mostrem as dimensões internas e externas.
- 4) Registro dos resultados de todos os ensaios destrutivos e não destrutivos e inspeções.
- 5) Um certificado de que cada elemento combustível obedece às especificações.

O fabricante de elementos combustíveis precisa, portanto, estar apto a fornecer os dados sobre as análises e ensaios que devem ser efetuados.

Os ensaios que são descritos nesse trabalho foram solicitados à Área de Física Nuclear, à qual pertencemos, pelo Centro de Metalurgia Nuclear do IEA, para complementar seu trabalho de confecção de elementos combustíveis.

Não interessa relacionar aqui todas as especificações para a fabricação destes elementos combustíveis, porém, somente, as que estão ligadas aos ensaios por nós efetuados.

Frizamos mais uma vez que as especificações variam de reator para reator, dependendo do projeto e do contrato entre fornecedor e comprador.

III.1 – Elementos Combustíveis Tipo Placa

As especificações que transcrevemos são as seguidas pelo C.M.N. nas pesquisas efetuadas para confecção de placas.

Para as placas com núcleo de liga U-Al são as especificações do reator Juggernaut – "Specifications for aluminium – clad aluminium/uranium alloy plates. (Appendix B)" fornecidas pelo Argonne National Laboratory.

As especificações para núcleos de "cermet" são as que constam do anexo da carta contrato nº 6330/r firmado entre o Instituto de Energia Atômica de São Paulo e o comissariado de Energia Atômica da França, para colaboração científica – "Specifications pour plaque combustible fritte".

Em um elemento combustível tipo placas devemos ter três zonas, que esquematicamente estão indicadas na Figura 3.1.

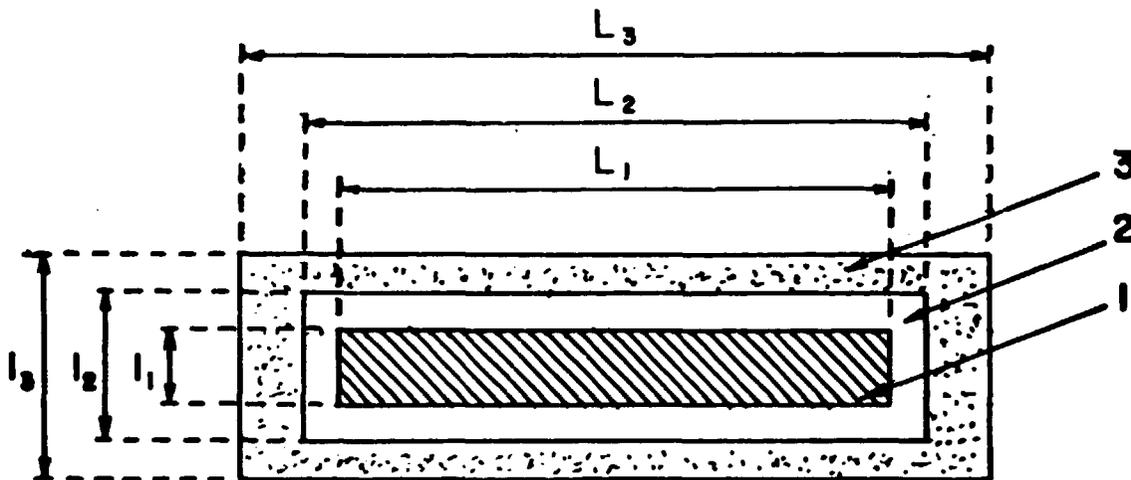


Figura 3.1 – Esquema de uma Placa

Zona 1 – onde a densidade de urânio deve ser uniforme.

Zona 2 – onde a densidade de urânio pode ser qualquer, porém menor do que a nominal.

Zona 3 – onde não deve haver urânio.

As seguintes relações entre as dimensões das placas devem ser obedecidas:

$$L_2 - L_1 \leq 13 \text{ mm}$$

$$L_3 > L_2$$

$$l_3 > l_2$$

Massa: A massa total de urânio de uma placa deve ser conhecida com 2,5% de precisão, no caso de núcleo de liga e com 2,0% no caso do núcleo de "cermet".

Homogeneidade: Para a homogeneidade na distribuição do urânio na placa há maior variação entre as especificações. A densidade local de urânio na zona 1, no caso de núcleo de "cermet", não deve ter variações maiores que $\pm 5\%/cm^2$ e $\pm 15\%/mm^2$. Para placas com núcleo de liga as especificações são para aceitar variações de até $\pm 5\%$ por polegada quadrada. Entretanto Meester⁽²⁷⁾ dá como condição de homogeneidade para placas de elementos combustíveis tipo MTR (liga) variações de no máximo $\pm 12\%/cm^2$.

III.2 – Elementos Combustíveis Constituídos por Pastilhas de UO_2 Sinterizadas

Foram fornecidas pela Nuclebrás (Empresas Nucleares Brasileiras S.A.) especificações para o $PO^{(8)}$ de UO_2 sinterizável e para pastilhas⁽⁷⁾ sinterizadas de UO_2 .

Os trechos abaixo foram retirados dessas especificações.

Composição isotópica: a relação de ^{235}U para U será especificada em cada caso em função da utilização posterior. (3.3.4).

Controle: As técnicas usadas na determinação da qualidade assegurada deverão ser de responsabilidade do fabricante. (6.1.1.).

Planejamento de amostragem e homogeneização: Uma amostra representativa de cada lote de pastilhas deverá ser separada com a finalidade de determinar todas as propriedades físicas e químicas requeridas. (6.5.2).

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE URÂNIO EM NÚCLEO DE ELEMENTO COMBUSTÍVEL TIPO PLACA

Medidas precisas da quantidade do material físsil em elementos combustíveis são necessárias tanto para o controle durante a fabricação como para o fornecimento de certificados. As massas dos núcleos dos elementos combustíveis devem estar de acordo com as especificações, além disso é imprescindível o conhecimento dessas massas para a avaliação da queima do combustível.

IV.1 – Tipos de Núcleos

Os núcleos dos elementos combustíveis tipo placa podem ser constituídos de liga U-Al ou de "cermet" U_2O_8 -Al.

IV.1.1 – Núcleo de Liga

A liga U-Al⁽¹⁾ é obtida pela dissolução de urânio metálico em alumínio líquido ou por redução do UF_6 com alumínio. Obtém-se um lingote que é refundido duas ou três vezes de modo a se obter uma liga homogênea. No caso de elementos do tipo MTR (Material Testing Reactor) como os do IEAR-1, com enriquecimento de 93% em ^{235}U , o teor de urânio na liga é de 20% em peso.

Obtida a liga homogênea é feito um lingote inicial, o qual é laminado a $800^\circ C$ até uma espessura conveniente para a colaminação.

Os núcleos são então cortados nas dimensões apropriadas para serem colocados nas molduras. Há a necessidade de se conhecer a massa total de urânio desse núcleo.

IV.1.2 – Núcleo de "cermet"

Na fabricação de elementos combustíveis tipo placa com núcleo de dispersão U_3O_8 -Al é feita inicialmente uma mistura de U_3O_8 em pó, com pó de alumínio 1100, nas proporções requeridas. Os briquetes são então compactados em prensa hidráulica, sob tensão fixa, em matriz de aço com as dimensões pré-estabelecidas. Após a compactação os briquetes são pré-sinterizados a $600^\circ C$ durante uma hora, sob atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio). É necessário determinar a massa de urânio no briquete (núcleo) antes de ser colocado na moldura.

Após serem os núcleos colocados nas molduras as placas são obtidas por colanificação do material núcleo e do revestimento.

IV.2 – Método Utilizado na Determinação da Massa do Núcleo

Para a determinação das massas de urânio dos núcleos medimos o número de nêutrons emitidos pelo urânio, quando irradiado com radiação gama de energia acima do limiar das reações (γ, n) e fotofissão.

Se colocarmos uma amostra de urânio em um feixe de radiação gama nestas condições, o número total de nêutrons produzidos será

$$N = N_0 M \phi_\gamma(E) \left[\frac{f_5}{235} [\sigma_{\gamma, n}^5(E) + \bar{\nu}_5(E) \sigma_{\gamma, f}^5(E)] + \frac{f_8}{238} [\sigma_{\gamma, n}^8(E) + \bar{\nu}_8(E) \sigma_{\gamma, f}^8(E)] \right]$$

onde

N_0 – número de Avogadro

M – massa total de urânio

$\phi_\gamma(E)$ – fluxo de radiação gama em energia E na posição da amostra

f_5, f_8 – fração do isótopo ^{235}U e ^{238}U na amostra, respectivamente

$\sigma_{\gamma, n}^5(E)$,

$\sigma_{\gamma, n}^8(E)$ – seção de choque para a reação (γ, n) na energia E para o ^{235}U e ^{238}U , respectivamente

$\bar{\nu}_5, \bar{\nu}_8$ – número médio de nêutrons emitidos na fotofissão do ^{235}U e ^{238}U

$\sigma_{\gamma, f}^5(E)$,

$\sigma_{\gamma, f}^8(E)$ – seção de choque de fotofissão para o ^{235}U e ^{238}U , na energia E

Portanto, se tivermos amostras de mesma composição isotópica o número de nêutrons emitidos será proporcional à massa total de urânio.

IV.2.1 – Arranjo Experimental

A radiação gama utilizada por nós é produzida no sistema conversor nêutron-gama⁽²⁵⁾ instalado no canal transversal superior (BH-4) do reator IEAR-1, por captura de nêutrons térmicos em alvo colocado próximo ao cerço do reator, na posição central do canal (Figura 4.1).

O feixe de radiação gama é colimado para fora do canal. Um filtro de ácido bórico foi colocado de modo a absorver os nêutrons do canal, e para retirar os nêutrons que ainda restassem foi colocada na frente do feixe uma caixa de isopor de 18 cm de largura, com água. Assim, descontado o "background" de nêutrons da sala, todos os nêutrons medidos são provenientes da amostra.

Os materiais utilizados como alvo são aqueles que apresentam uma linha gama chamada linha principal, de maior intensidade do que as outras (secundárias) e devem ter seção de choque de espalhamento baixa. Os alvos que usamos, suas energias na linha principal e o fluxo de radiação gama produzido, estão na Tabela IV.1, assim como o valor de $(\sigma_{\gamma,n} + \nu \sigma_{\gamma,t})$ ⁽²⁶⁾ para o urânio natural.

Tabela IV.1

Alvo	E_p (MeV)	$\sigma(E_p)$ ($\gamma/\text{cm}^2/\text{seg}$)	$[\sigma_{\gamma,n} + \nu \sigma_{\gamma,t}](E_p)$ (mb)
Ytrio	6,07	$(7,3 \pm 0,7)10^3$	$26,4 \pm 1,9$
Cálcio	6,42	$(6,8 \pm 0,7)10^3$	$7,7 \pm 0,6$
Titânio	6,73	$(7,7 \pm 0,6)10^4$	$49,3 \pm 5,7$
Berílio	6,83	$(8,5 \pm 1,1)10^2$	$8,5 \pm 1,2$
Manganês	7,23	$(3,5 \pm 0,4)10^4$	$15,8 \pm 1,2$
Chumbo	7,38	$(2,8 \pm 0,3)10^3$	$48,5 \pm 4,8$
Óuro	7,64	$(2,8 \pm 0,3)10^4$	$48,3 \pm 3,2$
Alumínio	7,72	$(1,4 \pm 0,1)10^4$	$43,0 \pm 4,1$
Zinco	7,78	$(1,1 \pm 0,1)10^4$	$54,8 \pm 4,5$
Níquel	9,00	$(1,5 \pm 0,1)10^4$	$187,8 \pm 23,1$

Os nêutrons são medidos por um sistema constituído por 6 detectores de He-3 de 6 atm. Os detectores estão dispostos em círculos em torno de um tubo por onde passa o feixe de radiação gama. A amostra é colocada neste tubo na posição onde a contagem de nêutrons é máxima. Todo este sistema está montado em um bloco de polietileno, que serve como moderador de nêutrons. Em torno do bloco existe uma camada de parafina misturada com boro para servir de blindagem para os nêutrons do ambiente.

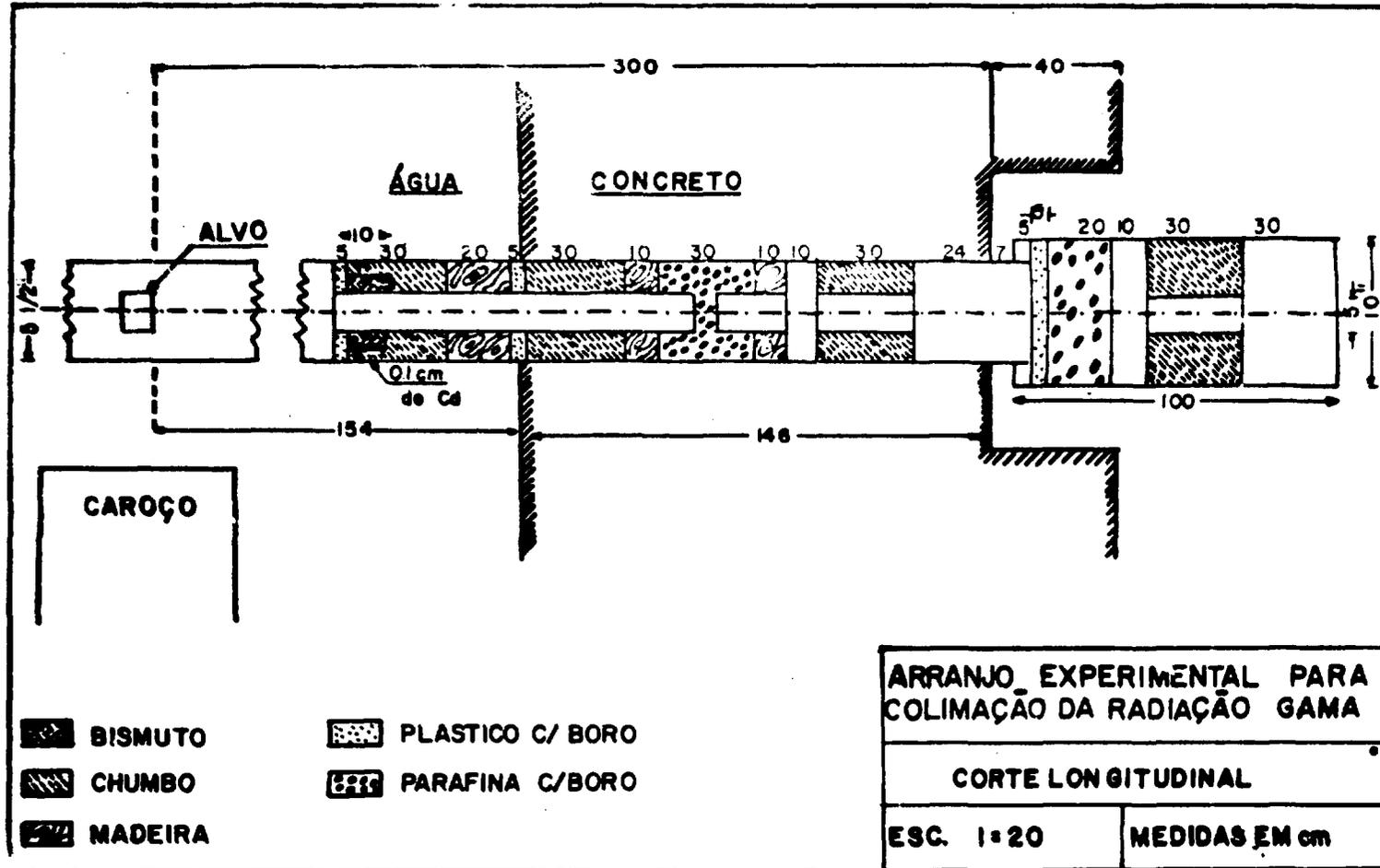


Figure 4.1



Figura 4.2 – Sistema Detector de Nêutrons

Como pode ser visto na Figura 4.2, neste sistema até 60 detectores de He-3 podem ser usados quando maior eficiência for necessária. Neste caso os detectores ficam dispostos em quatro círculos concêntricos, de dentro para fora assim distribuídos: 12 detectores de 6 atm, 12 detectores de 4 atm, 12 detectores de 4 atm e 24 detectores de 3 atm.

IV.3 – Medidas Efetuadas

O número de nêutrons detectados em um intervalo de tempo Δt , é

$$C = \epsilon N_0 M \left[\sum_i \phi(E_i) \left[\frac{f_3}{235} (\sigma_{\gamma,n}^3(E_i) + \bar{\nu}_3(E_i) \sigma_{\gamma,f}^3(E_i)) + \frac{f_8}{238} (\sigma_{\gamma,n}^8(E_i) + \bar{\nu}_8(E_i) \sigma_{\gamma,f}^8(E_i)) \right] \right] \Delta t$$

onde

ϵ é a eficiência do sistema detector de nêutrons

e a somatória é feita sobre todas as linhas com energia acima dos limites das reações (γ,n) e (γ,f) .

Se tivermos amostras de mesma composição química, mesma composição isotópica e aproximadamente mesma geometria, o número de nêutrons detectados será proporcional às massas de urânio.

Nas medidas efetuadas foi utilizado alvo de níquel. Para este alvo o produto do fluxo de radiação gama emitida pelo fator composto pelas seções de choque, é máximo.

IV.3.1 – Núcleos de "Cermet"

Foram utilizados como padrões briquetes de "cermet" de U_3O_8 -Al feitos um a um com massas bem determinadas, nas dimensões usuais para briquetes experimentais (64 mm x 32 mm) – Tabela IV.3.2.

Determinamos, também, as massas obtidas pela justaposição de dois a dois dos briquetes relacionados na Tabela IV.3.2. Foi feita a análise estatística dos resultados (n° de nêutrons detectados em função da massa), concluindo-se que a curva que passa pelos pontos obtidos é uma reta.

A relação entre massa e contagens obtidas, sendo linear, leva a conclusão de que a absorção dos nêutrons nas amostras não precisa ser levada em conta para espessuras até 17,6 mm. Os núcleos reais têm espessura da ordem de 10 mm.

Tabela IV.3.2

Briquetes Padrões

Briquete nº	Massa de U_3O_8 (g)	espessura (mm)
6	24,6 ± 0,1	7,0
1	26,2 ± 0,1	7,6
2	27,1 ± 0,1	7,9
3	28,1 ± 0,1	8,2
4	29,0 ± 0,1	8,3
5	29,9 ± 0,1	8,5
7	31,4 ± 0,1	9,1

Levantamos duas curvas de calibração (Figura 4.3 e Figura 4.4), pois assim podemos determinar massas dentro dos dois intervalos fixados pelos padrões de que dispomos, com erro menor do que obteríamos se traçássemos somente uma reta.

Também baseando-se na linearidade dos resultados podemos calcular a massa de uma amostra a partir das contagens obtidas com esta amostra e com um padrão.

$$M(\text{amostra}) = \frac{M(\text{padrão}) C(\text{amostra})}{C(\text{padrão})}$$

Considerando o briquete nº 3 como padrão, determinamos as massas de U_3O_8 dos outros briquetes. Os dados estão na Tabela IV.3.3.

As massas obtidas pela justaposição dos briquetes estão na tabela IV.3.4.

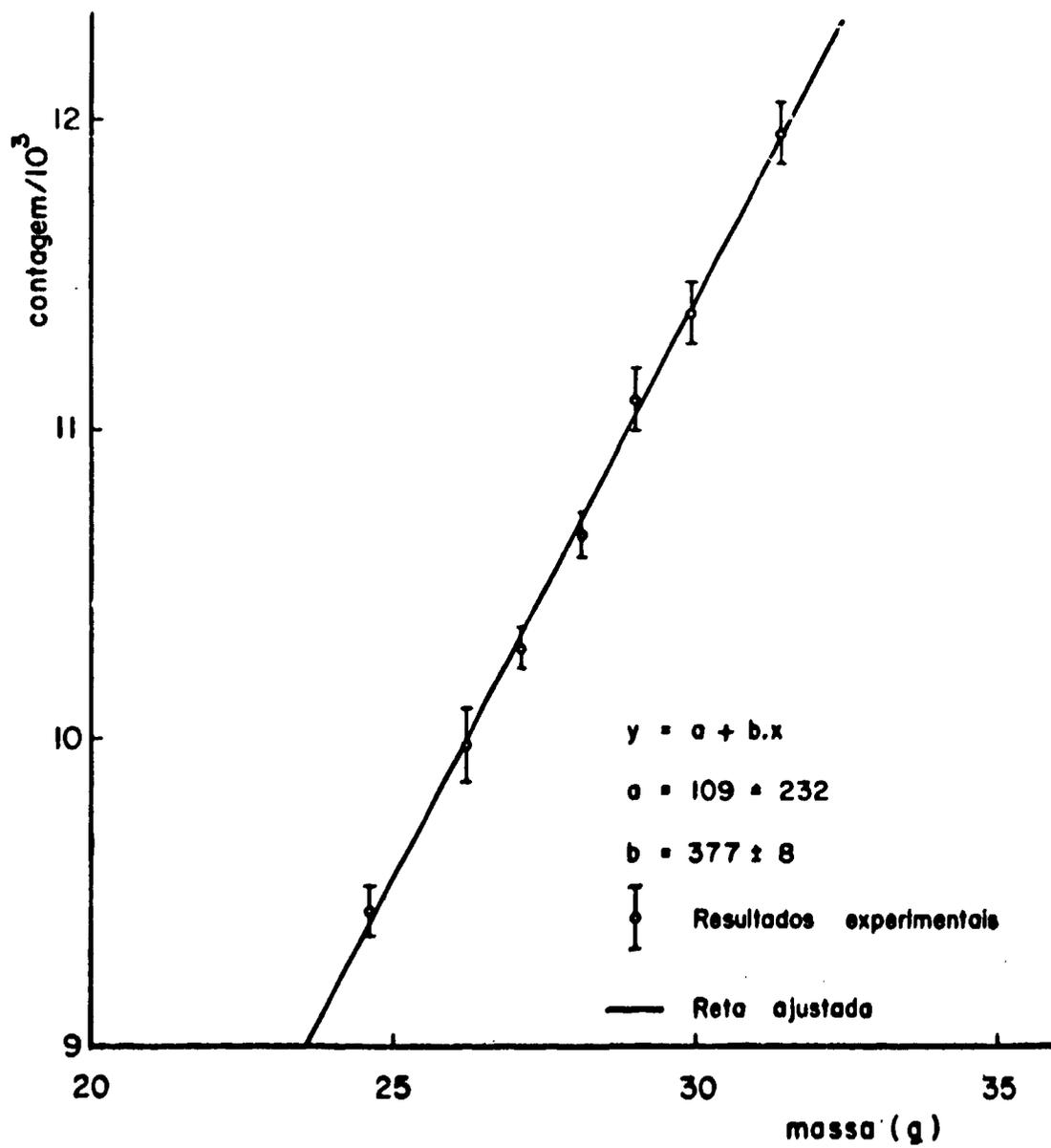


Figura 4.3 - Variação de Contagem Obtida (nº de nêutrons) com a Massa de U_3O_8 da Amostra

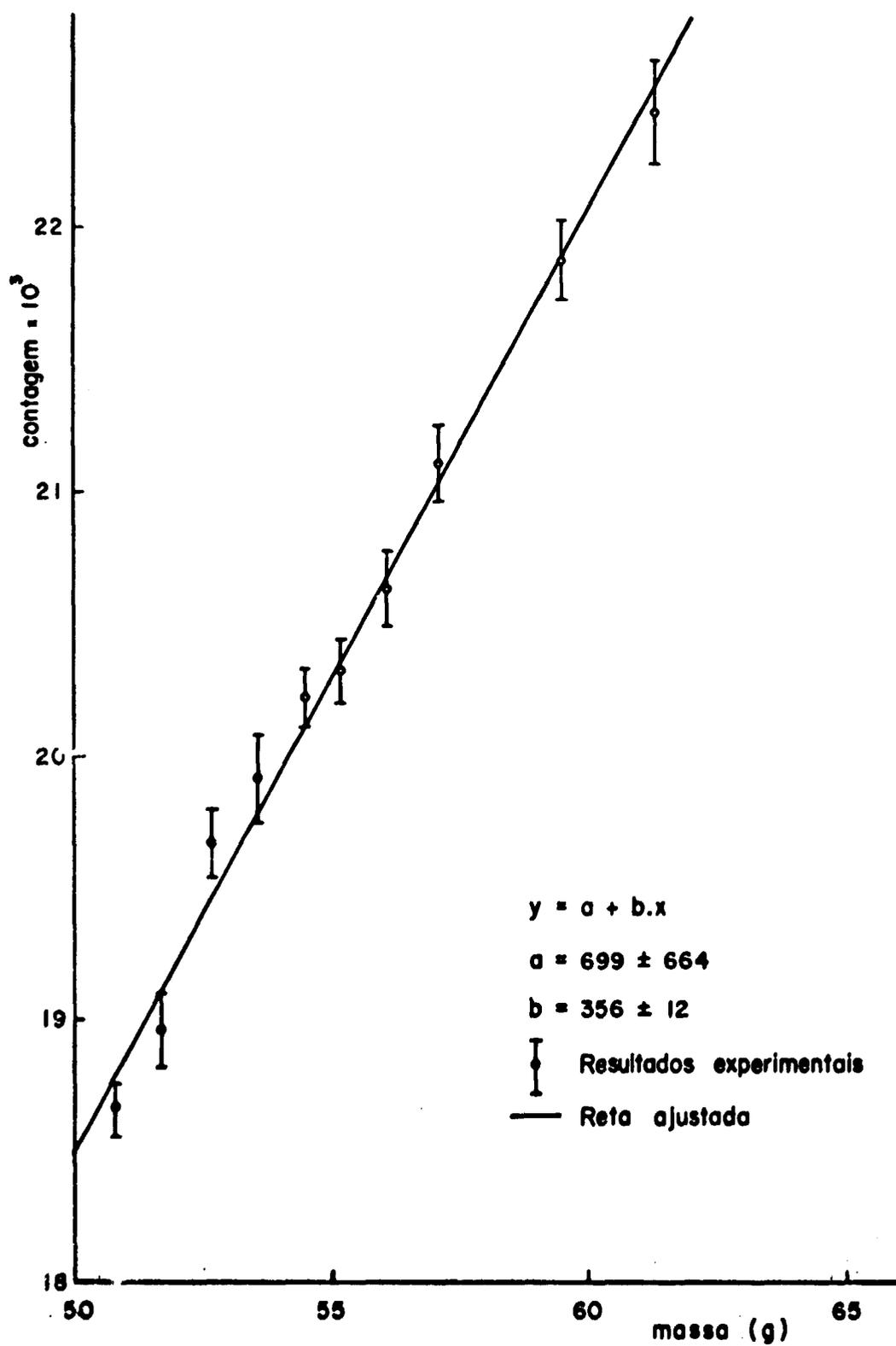


Figura 4.4 - Variação da Contagem Obtida (nº de nêutrons) com a Massa de U_3O_8 da Amostra

Tabela IV. 3.3

Resultados Obtidos Considerando-se o Briquete nº 3 Como Padrão

Briquete nº	Contagens (média de* 10 determinações)	Massa real (g)	Massa (g) determinada
6	9438 ± 86	24,6 ± 0,1	24,9 ± 0,3
1	9978 ± 118	26,2 ± 0,1	26,3 ± 0,4
2	10289 ± 71	27,1 ± 0,1	27,1 ± 0,3
3	10658 ± 67	28,1 ± 0,1	—
4	11103 ± 106	29,0 ± 0,1	29,3 ± 0,4
5	11381 ± 109	29,0 ± 0,1	30,0 ± 0,4
7	11973 ± 102	31,0 ± 0,1	31,6 ± 0,3

* Valores obtidos após normalização baseada em monitoração de potência do reator e desconto "background".

Tabela IV.3.4

Resultados Obtidos Considerando-se a amostra (2 + 3) como Padrão

Briquete nº	Massa de U ₃ O ₈ (g)	Contagens (média de* 10 determinações)	Massa (g) determinada
1 + 6	50,8 ± 0,1	18661 ± 96	50,7 ± 0,4
2 + 6	51,7 ± 0,1	18981 ± 138	51,8 ± 0,5
3 + 6	52,7 ± 0,1	19668 ± 128	53,4 ± 0,5
4 + 6	53,6 ± 0,1	19915 ± 170	54,1 ± 0,6
5 + 6	54,5 ± 0,1	20220 ± 109	54,9 ± 0,5
2 + 3	55,2 ± 0,1	20324 ± 125	—
2 + 4	56,1 ± 0,1	21634 ± 140	56,0 ± 0,5
3 + 4	57,1 ± 0,1	21113 ± 136	57,3 ± 0,5
2 + 7	58,3 ± 0,1	21700 ± 179	58,9 ± 0,6
7 + 3	59,5 ± 0,1	21879 ± 151	59,4 ± 0,6
5 + 7	61,3 ± 0,1	22484 ± 216	61,1 ± 0,7

* Valores obtidos após normalização baseada em monitoração de potência do reator e desconto do "background".

Medimos também, três briquetes de U_3O_8 nas dimensões normais para a confecção das placas para o reator IENR-1 (100,16 mm x 85,2 mm x 10,5 mm). Os resultados estão na Tabela IV.3.5.

Tabela IV.3.5

Medidas com Núcleos nas Dimensões Reais para
Confecção de Placas para o IENR-1

Briquete nº	Massa de U_3O_8 (g)	Massa determinada (g)
11	126,8 ± 0,1	125,9 ± 1,4
12	127,3 ± 0,1	127,9 ± 1,3
13	127,8 ± 0,1	128,9 ± 1,4

Pela especificação (cap. III), a massa de urânio no núcleo de "cermet" precisa ser determinada com 2% de precisão, portanto, pelos resultados obtidos (~ 1,1%) este método é capaz de determinar massas com a precisão necessária.

Um ensaio para verificar a homogeneidade de uma mistura é a medida da massa (ou do número de nêutrons emitidos) de núcleos de mesmas dimensões, as quais devem ser iguais. Foram feitas medidas com três briquetes de uma mesma mistura (56% U_3O_8 + 44% Al) – Tabela IV.3.6.

Tabela IV.3.6

Verificação da Homogeneidade de uma Mistura U_3O_8 -Al

Briquete nº	Massa total (g)	Contagens (média de 10 determinações)	s^2 (variância)
8	50,064	14345 ± 96	18106
9	50,057	14331 ± 107	22489
10	49,970	14308 ± 76	11495

Pelo critério F (Apêndice B)

$$F = \frac{s_9^2}{s_8^2} = 1,24$$

o fator tabelado

$$F = \frac{s_9^2}{s_{10}^2} = 1,95$$

$$F_{9,9,0,05} = 3,07$$

é melhor do que os fatores experimentais

$$F = \frac{s_8^2}{s_{10}^2} = 1,57$$

portanto, as médias são iguais

IV.3.2 – Núcleos de Liga

No caso de núcleos de liga U-Al podemos fazer as mesmas medidas que foram feitas com núcleos de "cermet".

Por exemplo: três núcleos foram cortados de um lingote preparado com liga de U(18,3%) e alumínio. Foi feita, então, uma verificação da igualdade do teor de urânio nos três núcleos. Os resultados estão na Tabela IV.3.7.

Tabela IV.3.7

Medidas com Núcleos de Liga U-Al

Dimensões			Massa total (g)	Contagem*	%de U
C(mm)	l (mm)	e(mm)			
93	60	4,42	79,166	6456 ± 78	18,2 ± 0,4
93	60	3,27	58,433	4786 ± 61	18,3 ± 0,4
93	60	2,63	48,206	3952 ± 71	18,3 ± 0,5

* Contagem média de 10 determinações (normalizadas, baseando-se na monitoração de potência do reator) menos o "background" medido.

A massa total de urânio em núcleo de liga U-Al deve ser determinada dentro de $\pm 2,5\%$. Por este método os resultados estão dentro dos limites.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE U-235 EM AMOSTRAS DE URÂNIO

A composição isotópica dos materiais utilizados em combustíveis nucleares deve ser, necessariamente, bem conhecida.

Em particular, no caso do urânio, o conteúdo de U-235 precisa ser conhecido:

- a) No controle dos métodos de separação de isótopos;
- b) Quando há reprocessamento de combustível;
- c) Quando se deseja material com uma certa composição isotópica e para isto se mistura quantidades adequadas de materiais de enriquecimento conhecido.
- d) Para inventário e transferência de material;

e) Na confecção dos elementos combustíveis, pois é necessária a certeza de que o conteúdo de U-235 está de acordo com as especificações do projeto do reator.

As várias técnicas disponíveis para a determinação da composição isotópica do urânio incluem⁽³⁸⁾: 1) espectrometria óptica; 2) espectrometria de massa; 3) espectrometria gama; 4) contagem de fissões; 5) ativação por nêutrons; 6) absorção de nêutrons.

Apesar de todos estes métodos apresentarem suas vantagens individualmente, a espectrometria de massa é o que consegue, com a mesma precisão de 0,1%, analisar urânio em todo intervalo das composições isotópicas. Este é o método mais usado nas usinas de enriquecimento por difusão gasosa que trabalham com UF₆, que é usado diretamente nas análises por espectrometria de massa.

Entretanto, em alguns casos, outros métodos são mais convenientes. Desenvolvemos e adaptamos, em nosso laboratório, dois métodos que possibilitam a determinação do conteúdo de U-235 em amostras de urânio em casos especiais: a) a amostra usada na medida encontra-se ou pode ser colocada na forma de solução de nitrato de urânio; b) a amostra em forma de pastilhas.

V.1 – Determinação do Conteúdo de U-235 em Amostras de Urânio pela Detecção dos Traços de Fragmentos de Fissão

V.1.1 – Princípio do Método

A passagem de partículas pesadas ionizantes através de sólidos isolantes deixa delineada uma trajetória devida aos danos provocados. Esses traços podem ser alargados (revelados) por ataque químico e tornam-se, então, visíveis em um microscópio óptico.

A técnica da detecção dos traços produzidos em um plástico — Makrofol — pelos fragmentos de fissão foi por nós desenvolvida no caso da amostra em forma de solução (Apêndice A).

Na determinação do teor de U-235 em amostras de nitrato de urânio baseamo-nos no fato de que só o U-235 se fissiona com nêutrons térmicos.

Se tivermos uma amostra padrão com abundância isotópica conhecida e uma amostra cujo enriquecimento em U-235 quisermos conhecer, basta irradiarmos as duas na forma de solução de nitrato de urânio, com nêutrons térmicos, tendo imersas tiras do detector. Comparando o número de traços obtidos em cada caso calcula-se o enriquecimento desconhecido.

O número de traços registrados é proporcional ao número de átomos fissionáveis da amostra, no caso da irradiação ser feita com nêutrons térmicos será proporcional ao número de átomos de ²³⁵U, à seção de choque da fissão, ao fluxo de nêutrons e ao tempo de irradiação

$$T = K \sigma \phi \epsilon N t$$

onde,

σ — é a seção de choque de fissão

N — é o número de átomos de urânio

ϵ — é o enriquecimento em ²³⁵U

ϕ — o fluxo de nêutrons

t – o tempo de irradiação

K – é uma constante de proporcionalidade que engloba a eficiência do detector para o registro dos traços nas condições utilizadas.

Então, se irradiarmos a amostra e o padrão nas mesmas condições geométricas e de fluxo, durante o mesmo tempo, obteremos para o enriquecimento em ^{235}U da amostra

$$\epsilon = \frac{T}{T_s} \frac{C_s}{C} \epsilon_s$$

onde,

T_s – é o número de traços obtidos no detector que estava imerso no padrão

C_s – é a concentração de urânio do padrão

ϵ_s – é o enriquecimento em ^{235}U do padrão e as mesmas letras sem subscrito referem-se aos mesmos valores, porém referentes à amostra.

V.1.2 – Procedimento Experimental

Os nêutrons utilizados são provenientes de uma fonte de ^{252}Cf de $325 \mu\text{g}$ que são termalizados com água no arranjo que é mostrado na Figura 5.1.1.

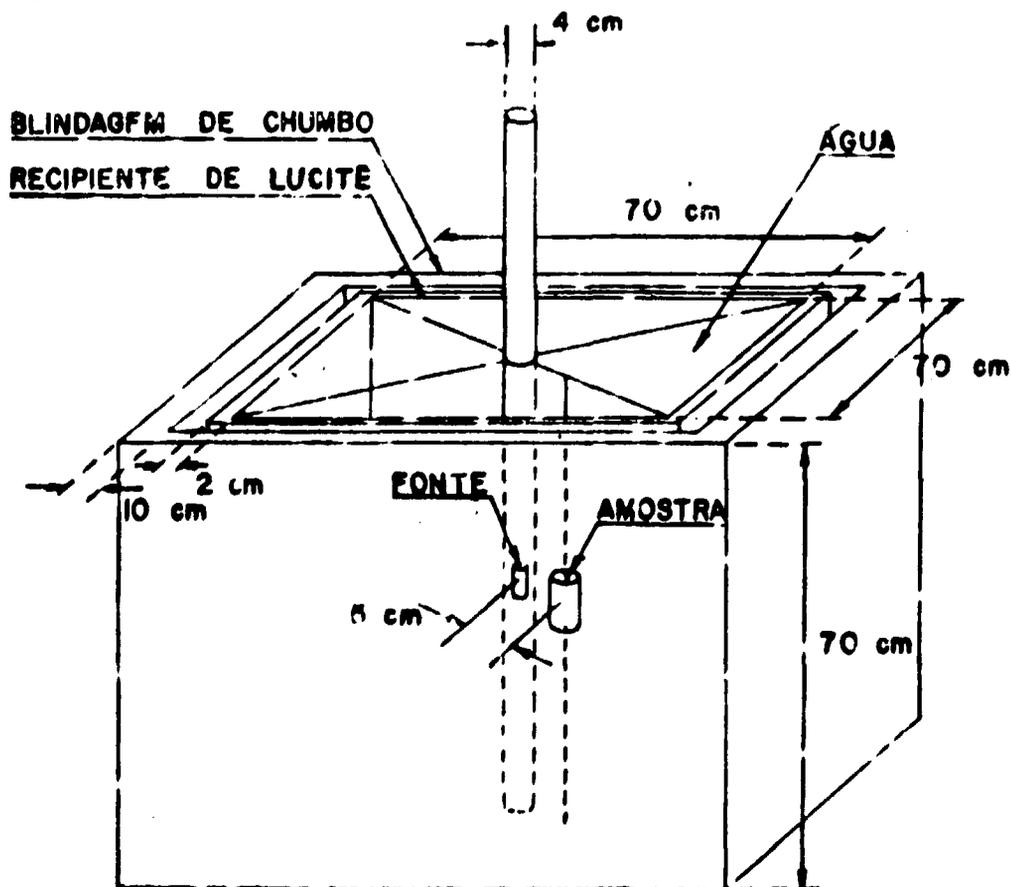


Figura 5.1.1 – Arranjo Experimental da Fonte de ^{252}Cf

O filtro utilizado na contagem possui uma lâmina filtrante com folhas de ouro e tem o valor de 2.0×10^3 n/cm² de ouro. A razão de átomos por unidade de área é 5.

As leituras são feitas em caixas de lucite cilíndricas de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, que são colocadas dentro do outro caixa também de lucite, hermeticamente fechada, que está em um suporte, a qual garante a reprodutibilidade da posição da irradiação. O suporte assim como as caixinhas são mostrados no desenho 1.7.

Os pontos de contagem que são considerados anormais são eliminados fazendo-se contagens com uma outra caixa de lucite e o resultado é registrado.

O tempo de contagem é escolhido de modo a se ter uma taxa estatística de contagem de 1000.

O Makrofol utilizado em qualquer contagem é cortado em tiras de 18 cm x 2,5 cm e colocado em superfície plana e lisa (ver desenho 1.8, forma 5.1.3).

Após a exposição a radiação, as tiras são lavadas com água, depois com ácido nítrico 1/1 e reveladas. A revelação é feita dentro de uma câmara durante 24 horas em EtOH a 35%, à temperatura ambiente. Depois de revelar, as tiras são lavadas com água, seco e então contado.

O número de contagens por unidade de área que é determinada é contado em uma câmara de descarga (Apêndice 1).

V.1.1. Resultados obtidos

Os resultados obtidos com a contagem de leitura pontuals em Makrofol 10 revelado com EtOH a 35% são mostrados dentro de um nível de confiança de 95% (t_{9/0,05} = 2,26).

Ver desenho 1.9.

Ver resultados de um mesmo Makrofol

Nº de Contagens	Desvio Padrão
2179	$s = 6,22$
2180	Desvio padrão de média
2178	$s_m = 1,97$
2186	$t_{9/0,05} = 2,26$
2183	$s_m t = 4,44$
2193	
2194	
2184	$\frac{s_m t}{x} = 0,002$
2193	
2191	
Média $\bar{x} = 2186,1$	
Portanto, a reprodutibilidade da leitura dentro de um nível de confiança de 95 % é de 0,02 %.	

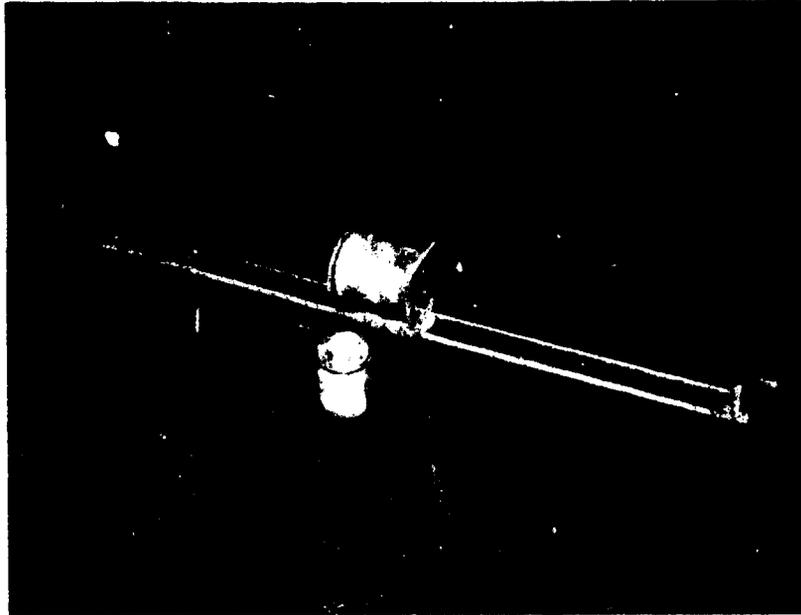


Figura 5.1.2 – Suporte e Caixa de Lucite para as Irradiações na Fonte de ^{252}Cf



Figura 5.1.3 – Suporte de Lucite com Makrofol

Utilizamos soluções com concentrações tais que o tempo de irradiação é da ordem de 1 hora sem cobertura de cádmio e de 4 horas com cobertura.

Para verificarmos se havia efeito de autoabsorção nas amostras fizemos uma série de medidas com soluções de concentração: diferentes de nitrato de urânio (urânio natural).

As concentrações variavam de 1 mg U_3O_8 /ml a 20 mg/ml. As densidades de traços obtidos foram colocadas em gráfico, contra as concentrações e verificou-se estatisticamente que o gráfico era uma reta (Figura 5.1.4).

Várias irradiações foram feitas com a mesma solução de nitrato de urânio e obtivemos para todo o método uma reprodutibilidade de 1,5%, dentro de um nível de confiança de 95%. Os resultados estão na Tabela V.1.2.

Tabela V.1.2

Verificação da Reprodutibilidade do Método

Solução de nitrato de urânio – urânio natural	
Concentração: 19,13 mg U_3O_8 /ml	
Tempo de irradiação: 1 hora	
Local: fonte de ^{252}Cf	
Revelação: em solução de KOH(8N)	
Tempo de Revelação: 24 horas	
Temperatura: ambiente	
Contagens	
12816	Média: $\bar{x} = 12613,4$
12356	
12209	Desvio padrão: $s = 254,3$
12084	$t_{9/10,05} = 2,28$
12610	$s_m = 80,4$
12345	$s_m t = 185,7$
12568	
12605	
12721	$\frac{s_m t}{\bar{x}} = 1,5\%$
13079	

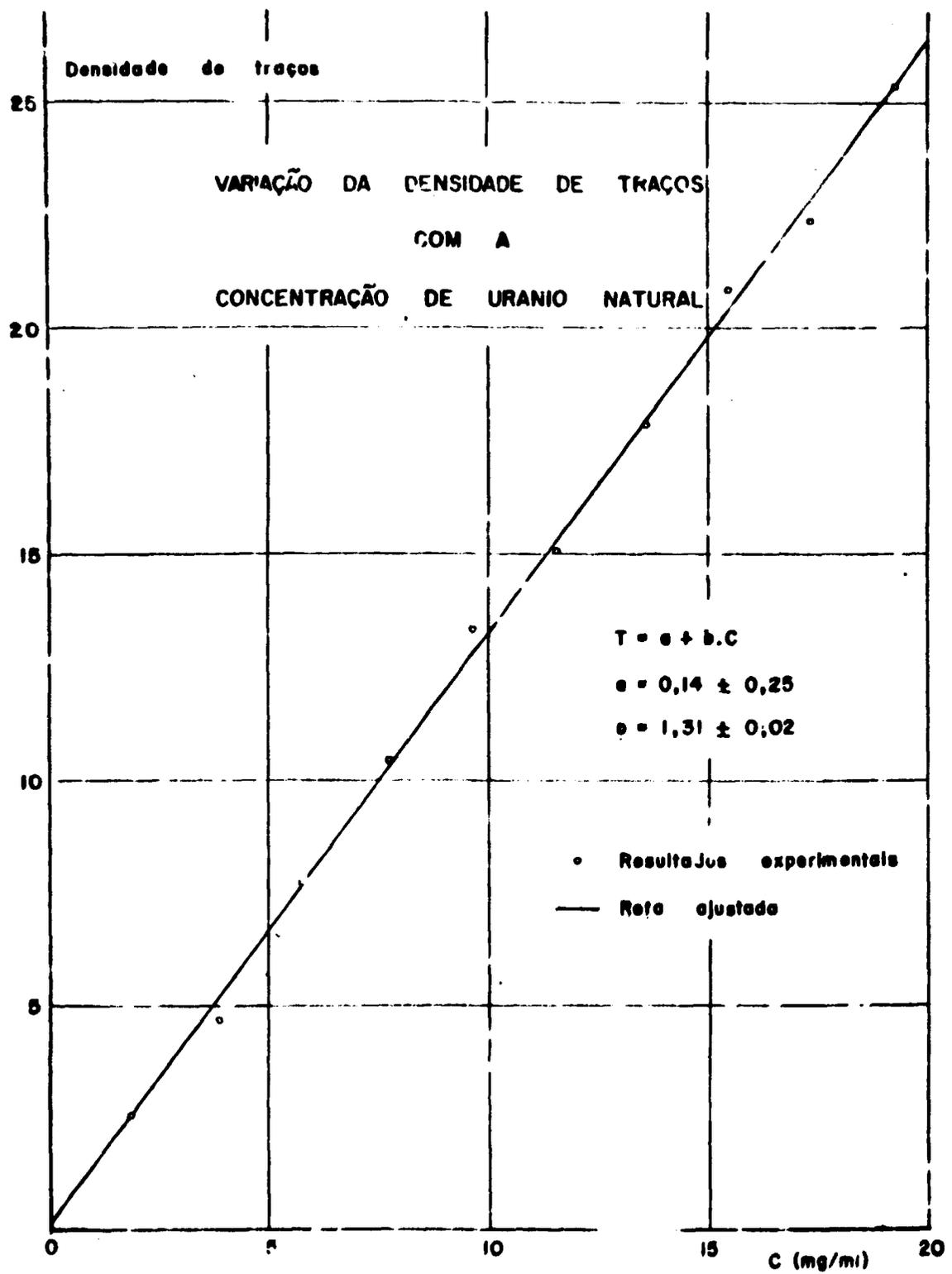


Figura 5.1.4

Foi, então, levantada uma curva de calibração do enriquecimento em ^{235}U (de 0,4% a 19,98%) contra a densidade de traços e obtivemos uma reta (Figura 5.1.5).

Usando a curva de calibração obtida o teor de enriquecimento das amostras pode ser determinado com uma precisão de 2% a 7,5% para enriquecimentos entre 20% e 2,0%.

Os erros provêm de várias fontes tais como: preparo das soluções, irradiação, revelação, contagem, correções para fissões rápidas, etc.

Nós dispúnhamos de padrões primários, com certificados, de 0,4%, 3,396% e 19,98%. Os demais padrões foram preparados a partir destes. Os resultados podem ser melhorados desde que se tenha padrões em maior número de modo a se levantar curvas de calibração para intervalos menores de enriquecimento.

V.2 – Determinação do Conteúdo de U-235 em Amostra de Urânio pela Técnica da Espectrometria Gama Passiva

A espectrometria gama passiva é uma técnica utilizada em ensaios não destrutivos, em vários laboratórios, para a medida da composição isotópica de amostras de urânio^(32,3) e de plutônio^(22,9). Este método é recomendado pela USAEC⁽³⁹⁾, para as medidas não destrutivas de teor de ^{235}U . Adaptamos o método ao equipamento que dispomos de modo a fazer medidas do enriquecimento em ^{235}U de amostras de urânio na forma de pastilhas.

V.2.1 – Princípio do Método

O decaimento do ^{235}U , por emissão α , para ^{231}Th é acompanhado pela emissão de um raio gama de alta intensidade relativa, com energia de 185,7 keV. Um grama de ^{235}U emite $4,3 \times 10^4$ raios gama desta energia por segundo. A atividade gama de uma amostra de urânio nesta energia é diretamente proporcional ao enriquecimento da amostra em ^{235}U . Grande parte destes raios gama é absorvida no próprio material da amostra devido a sua baixa energia, para que haja então, proporcionalidade entre o número de raios gama emitidos e o teor de enriquecimento a amostra utilizada deve ter a característica de um meio infinito.

Meio infinito é uma amostra cuja espessura é igual ou superior à espessura necessária para que a autoabsorção do raio gama seja saturada. Nestas condições a amostra é dita espessa e basta medir sua atividade que é diretamente proporcional ao seu enriquecimento.

A espessura da amostra, para que este método seja aplicado, deve ser maior ou igual a x_0 (espessura crítica)⁽³⁹⁾ que é a espessura tal que a transmissão em 185,7 keV seja de 0,5%.

$$x_0 = -\lambda \ln 0,005$$

$$x_0 = 5,29 \lambda$$

$$\lambda = \frac{1}{\rho_U \mu_U + \sum_i \mu_i \rho_i}$$

onde

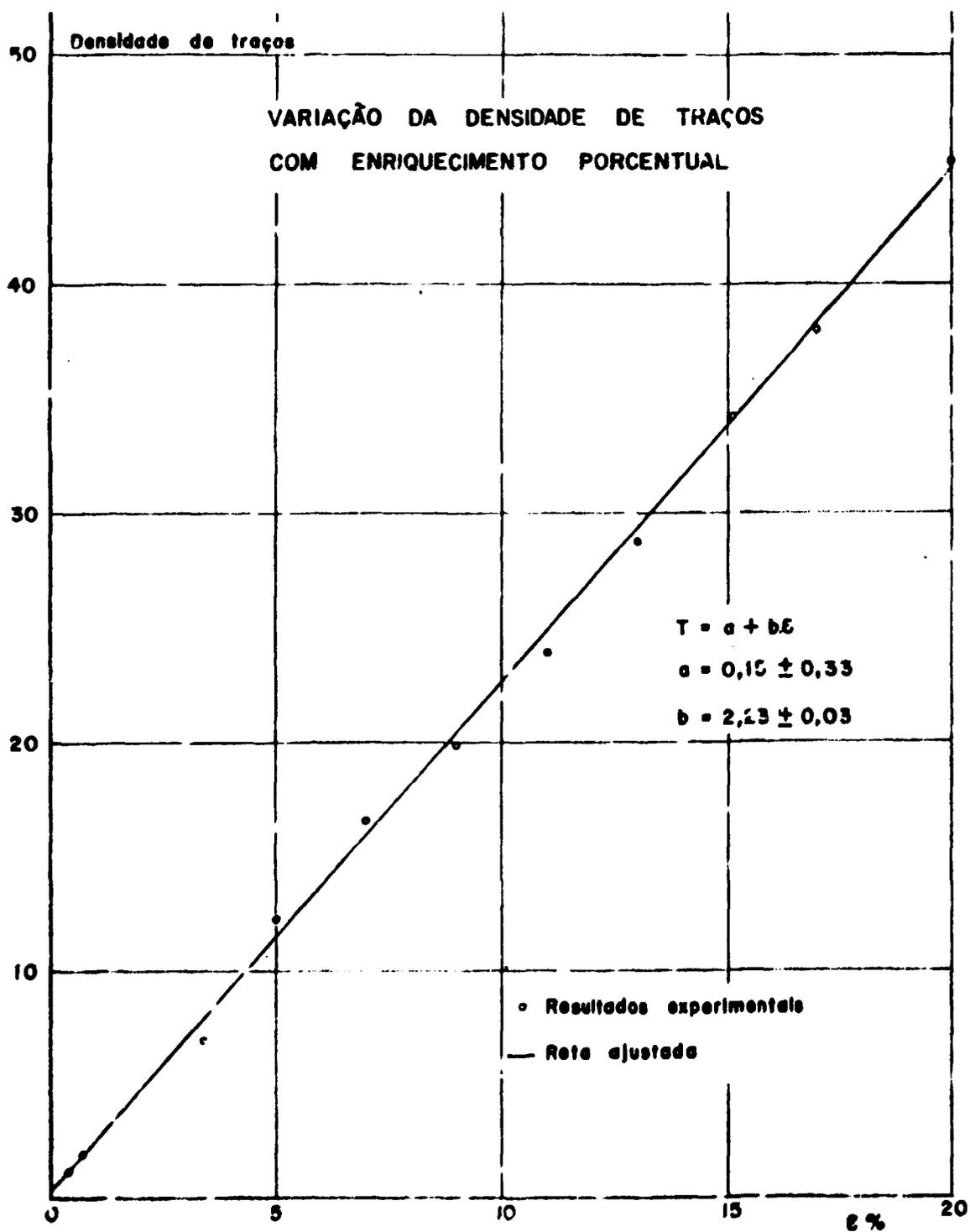


Figura 5.1.5

ρ_u, ρ_i – são as densidades do urânio e dos materiais da matriz em g/cm^3

μ_u, μ_i – são os coeficientes de atenuação de massa em cm^2/g do urânio e dos materiais da matriz em 185,7 keV.

Na Tabela V.2.1 estão os valores da espessura crítica para as composições mais comuns.

Tabela V.2.1

Material	Densidade (g/cm^3)	Espessura crítica x_0 (cm)
U-metálico	19,0	0,20
UF ₆	4,7	1,08
UO ₂	10,4	0,38
U ₃ O ₈	7,8	0,49
Nitrato de urânio	2,8	2,30

Além da condição da espessura da amostra ser maior ou igual a x_0 , outras condições devem ser satisfeitas antes da técnica ser aplicada.

A expressão abaixo⁽³⁹⁾ é uma aproximação da atividade detectada para 185,7 keV, podendo ser usada para estimar a grandeza dos efeitos que interferem na medida e para estabelecer limites de aplicabilidade do método.

$$C = \left(\frac{a}{\mu_u} \right) A \left[1 + \sum \frac{\rho_i \mu_i}{\rho_u \mu_u} \right]^{-1} e \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) e^{-\rho_c \mu_c d}$$

onde,

C – é a atividade detectada

E – enriquecimento

e – eficiência do detector

ρ_u, ρ_i, ρ_c – densidades do urânio, materiais da matriz e do envoltório da amostra (g/cm^3)

μ_u, μ_i, μ_c – coeficiente de absorção de massa do urânio, materiais da matriz e do envoltório em 185,7 keV (cm^2/g)

a – atividade específica do raio gama de 185,7 keV do ²³⁵U

Ω – ângulo sólido subtendido pelo detector

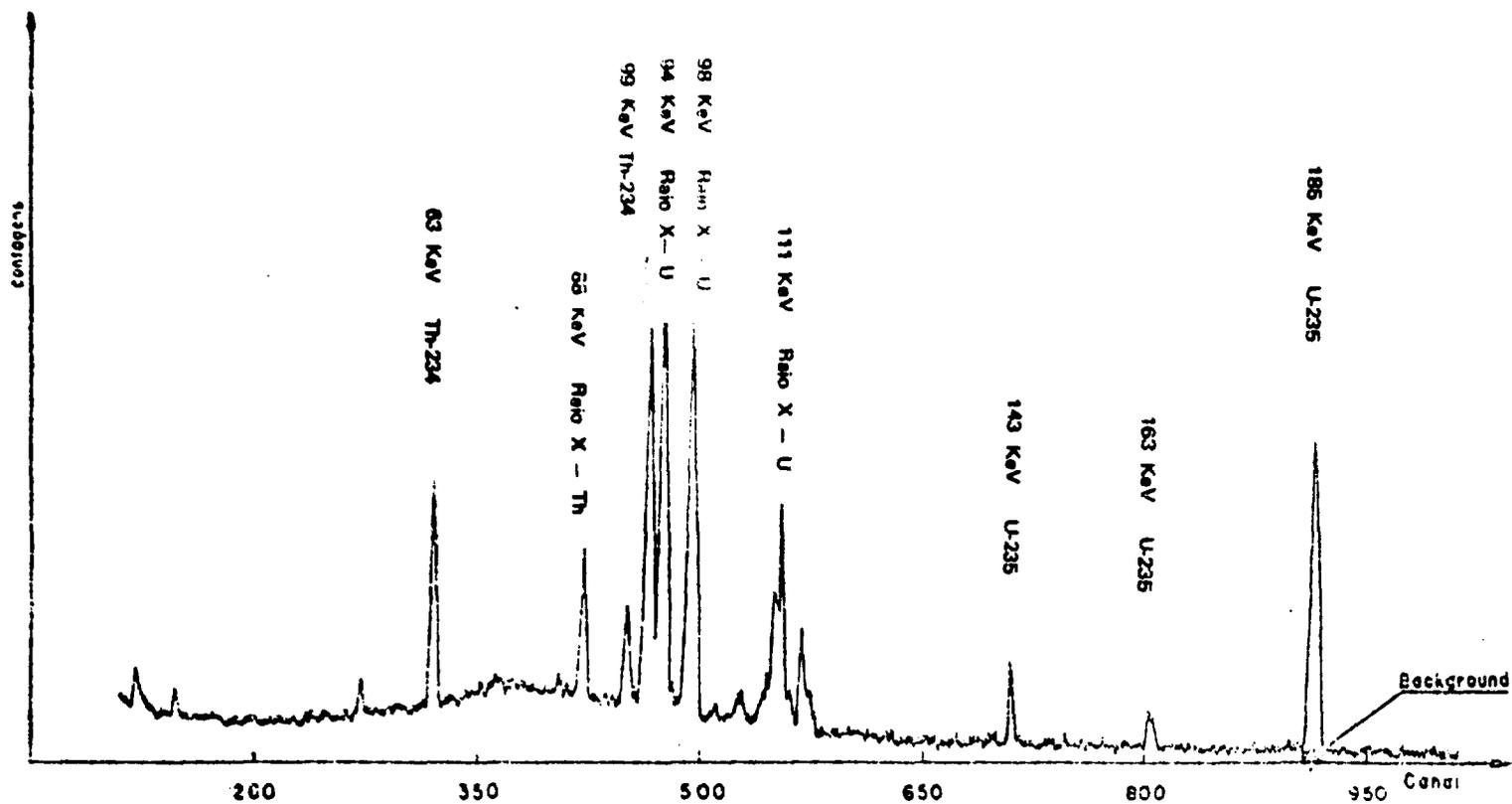


Figura 5.2.2 – Espectro Obtido com Detector de Ge(Li) de uma Pastilha de UO_2 com Enriquecimento de 3,4% em ^{235}U

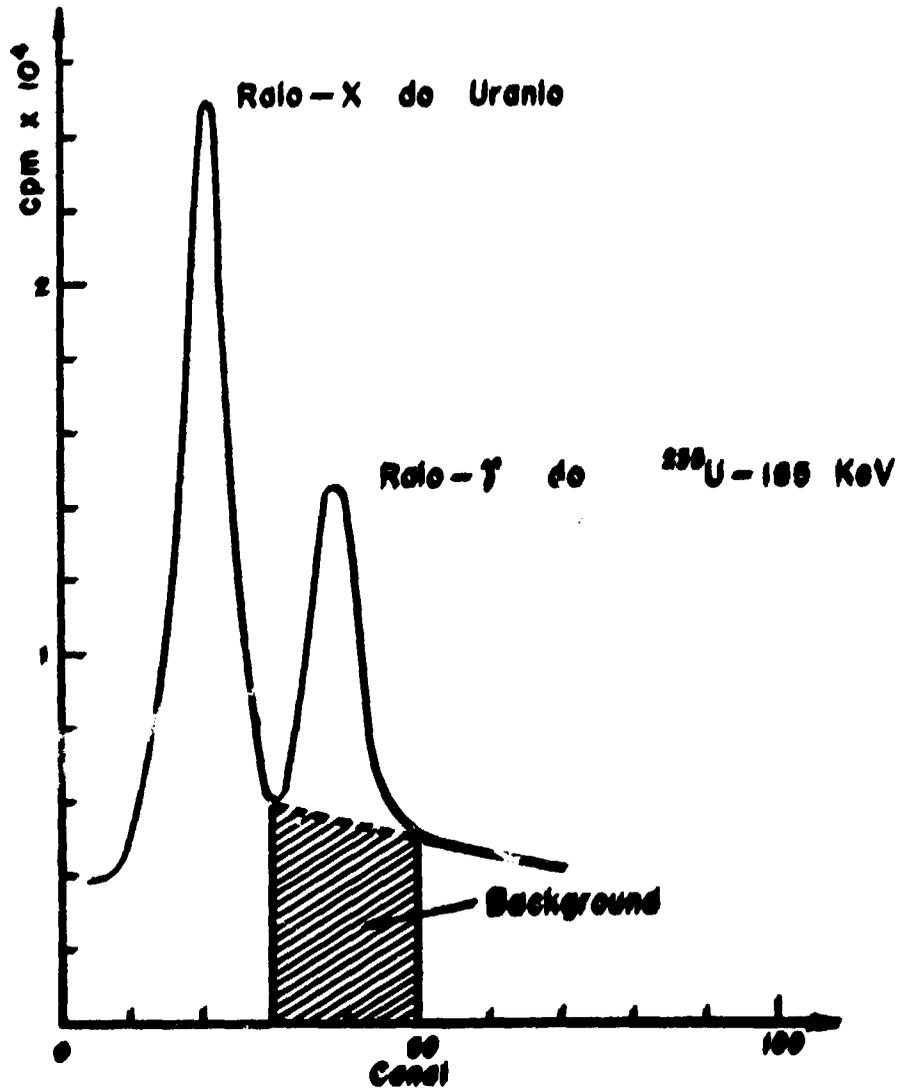


Figura 6.23 - Espectro Obtido com Detector de NaI(Tl) de Pastilha de UO₂ com Enriquecimento de 2,35% em ²³⁵U



Figura 5.2.4 – Suporte para a Pastilha e Colimador Adaptados ao Detector de Ge(Li)

V.2.4 – Medidas e Resultados

Verificou-se inicialmente que uma variação na densidade de $5,16 \text{ g/cm}^3$ para $6,05 \text{ g/cm}^3$ não influi nos resultados, dentro de um nível de confiança de 95%. Foram medidas duas pastilhas sinterizadas de U_3O_8 com estas densidades e o efeito desta variação na densidade foi analisado através do teste da diferença entre duas séries de medidas (Apêndice B), conforme Tabela V.2.2. Conclusões que as duas pastilhas são iguais para efeitos desta medida. Na prática as pastilhas utilizadas, amostra e padrão, não apresentam variações de densidade desta ordem de grandeza e sim muito menores.

Temos analisado várias pastilhas entre as quais as que estão nas Tabelas V.2.3.

Utilizamos para as medidas destas pastilhas os padrões que estão na Tabela V.2.4.

Obtidos os espectros no multicanal as contagens foram integradas sob o pico de 185,7 keV e o "background" Compton descontado. O mesmo método foi usado para as amostras e para os padrões.

Admitindo-se a abundância isotópica do urânio 235 em urânio natural como 0,721⁽²⁹⁾ calculamos o enriquecimento das amostras.

Os resultados estão nas Tabelas V.2.5, V.2.6, V.2.7 e V.2.8.

Pelos resultados pode-se ver que a precisão do método está em torno de 1,5%. Pode-se obter melhores resultados utilizando-se vários padrões, ou contando-se a amostra durante um tempo maior, porém com esse método não se consegue uma precisão melhor do que 0,5%⁽³⁴⁾.

Exatidão -- para avaliar a exatidão do método, calculou-se o valor de $t_{\text{exp}} = \frac{\bar{d}}{s}$, onde \bar{d} é o desvio do resultado esperado e s o desvio padrão, comparando-se o resultado com o valor de t tabelado para um nível de confiança de 95%. Os valores obtidos estão na Tabela V.2.8.

Tabela V.2.2

Pastilha nº 32 $\rho = 6,06 \text{ g/cm}^3$ Pastilha nº 186 $\rho = 5,16 \text{ g/cm}^3$		
Contagens em 200 minutos (descontado o "background")		
Amostra nº 32		Amostra nº 186
3884,75		3636,77
3439,20		3680,60
3546,85		3464,32
3749,25		3686,65
3857,95		3746,80
3697,50		3710,82
3769,85		3706,90
3666,70		3679,45
d	$\delta = \bar{d} - d_i$	δ^2
+ 247,98	- 210,508	44313,618
- 241,40	+ 278,866	77766,246
+ 82,53	- 46,038	2028,421
+ 62,60	- 26,133	631,421
+ 111,15	- 73,683	5429,184
- 13,32	+ 50,786	2579,217
+ 62,95	- 26,483	649,383
- 12,75	+ 50,216	2521,646
$\Sigma d_i = 299,73$		
	$S_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\Sigma \delta_i^2}{n(n-1)}} = 49,265$	
	$t_{\text{exp}} = \frac{\bar{d}}{S_{\bar{d}}} = \frac{37,466}{49,265} = 0,76$	
	$t_{5/0,05}(\text{tabelado}) = 2,36$	

e portanto, as 2 séries de medidas são iguais.

Tabela V.2.3

Amostras	Forma	Dimensões d x h (mm)	Enriquecimento esperado (%)
CMN - 849	sinterizada UO_2	9,3 x 15,4	3,386
CMN - 850	não sinterizada UO_2	10,1 x 9,7	3,395
CMN - 20	não sinterizada U_3O_8	10,1 x 10,0	19,98
CMN - 04	não sinterizada U_3O_8	9,8 x 10,1	0,4

Tabela V.2.4

Padrões	Forma	Dimensões d x h (mm)	Enriquecimento (%)
CMN - 851	sinterizada UO_2	9,3 x 13,5	natural
CMN - 852	não sinterizada UO_2	10,1 x 10,1	natural
CMN - 21	não sinterizada U_3O_8	10,1 x 10,0	natural
CMN - 05	não sinterizada U_3O_8	9,8 x 10,1	natural

Tabela V.2.5

Contagens/200 min.		
Amostra-849	Padrão-851	E(%)
17520,7	3800,1	3,402
17591,4	3727,8	3,402
17269,4	3828,0	3,432
17275,1	3842,5	3,419
17659,6	3843,7	3,312
17227,3	3842,5	3,410
17483,3	3890,5	3,415
<p>valor médio $\bar{E} = 3,388$ $s = 0,048$ $s_m = 0,018$ $t = 2,75$ $\bar{E} \pm s_m t = 3,39 \pm 0,05$ Erro percentual = 1,5%</p>		

Tabela V.2.6

Contagens/200 min.		
Amostra-850	Padrão-852	E(%)
17507,8	3668,6	3,441
17061,1	3822,8	3,393
17972,3	3865,8	3,352
18071,5	3865,8	3,370
18265,6	3848,1	3,424
<p>$\bar{E} = 3,399$ $s = 0,034$ $s_m = 0,014$ $t = 2,67$ $\bar{E} \pm s_m t = 3,40 \pm 0,04$ Erro percentual = 1,1%</p>		

Tabela V.2.7

Contagens/200 min.		
Amostra-20	Paralelo-21	E(%)
104028,0	3691,3	20,319
104629,8	3869,0	19,503
101014,6	3663,2	19,882
101313,9	3663,2	19,941
97036,0	3444,0	20,314
97040,9	3444,0	20,316
97409,7	3444,0	20,393
103467,4	3695,0	20,189
104645,2	3695,0	20,419
102889,3	3705,4	20,020
101254,8	3705,4	19,707
104439,0	3705,4	20,321
103389,3	3601,3	20,699
103550,1	3601,3	20,731
101437,3	3601,3	20,308
100955,2	3734,4	19,491
98374,3	3582,6	19,798
99135,2	3582,6	19,951
99475,4	3582,6	20,165
$\bar{E} = 20,129$ $s = 0,353$ $s_m = 0,08$ $t = 2,10$ $\bar{E} \pm s_m t = 20,13 \pm 0,17$ Erro percentual = 0,8%		

Tabela V.2.8

Contagens/200 min.		
Amostra-04	Padrão-05	E(%)
4723,0	8035,4	0,4238
4838,4	8078,4	0,4318
5021,6	8018,9	0,4515
5034,7	8284,9	0,4376
4966,2	8031,8	0,4458
4906,3	8233,2	0,4276
4915,2	8118,6	0,4366
$\bar{E} = 0,4366$ $s = 0,0088$ $s_m = 0,0037 \quad t = 2,75$ $\bar{E} \pm s_m t = 0,44 \pm 0,01$ Erro percentual = 2,3%		

Tabela V.2.9

Amostra	$E_{esperado}(\%)$	$E_{obtido}(\%)$	t_{exp}	t_{tab}
CMN - 849	3,386	$3,39 \pm 0,04$	0,082	2,45
CMN - 850	3,385	$3,40 \pm 0,04$	0,147	2,57
CMN - 20	19,98	$20,13 \pm 0,16$	0,453	2,10

Sendo o t_{exp} obtido inferior ao valor tabelado, pode-se considerar o método como correto (Apêndice B).

Erro sistemático – calcula-se $t_{exp} = \frac{d}{s_m}$, onde s_m é o desvio padrão da média e compara-se com o t tabelado (Tabela V.2.10).

Tabela V.2.10

Amostra	t_{exp}	t_{tab}	Erro total %
CMN – 849	0,222	2,447	2,86
CMN – 850	0,359	2,571	2,00
CMN – 20	1,976	2,101	3,30

Como t_{exp} é inferior ao $t_{tabelado}$, pode-se concluir que não há erro sistemático a considerar.

$$\text{O erro total \%} = 100 \frac{d + 2s}{x}$$

onde,

x é o valor verdadeiro da grandeza

s é o desvio padrão

d é o erro médio absoluto

Como o erro total, como foi calculado, é inferior a 25% pode-se considerar o método como excelente (Apêndice B).

CAPÍTULO VI

VERIFICAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE URÂNIO EM ELEMENTO COMBUSTÍVEL

Nos elementos combustíveis são produzidas grandes quantidades de calor durante o processo de fissão. Variações na concentração do combustível, além das limitações do projeto podem levar à uma distribuição irregular de calor com o consequente aparecimento de pontos quentes. Este fato causaria um desgaste prematuro do elemento e um possível acidente no reator.

A não uniformidade do material físsil influencia, também, o comportamento neutrônico do reator e, portanto, seu funcionamento.

Falhas e vazios na distribuição do urânio podem contribuir para uma corrosão mais rápida do revestimento do elemento⁽²¹⁾. Há, portanto, necessidade de verificar-se a homogeneidade da distribuição do material físsil em elementos combustíveis.

VI.1 – Elementos Combustíveis Tipo Placa

Os elementos combustíveis tipo placa são formados por um núcleo de liga U-Al ou "cermet" U_3O_8 -Al com revestimento de alumínio. Nos dois casos o procedimento para a verificação da homogeneidade é o mesmo.

Quando a placa está pronta é, em primeiro lugar, verificado se o núcleo está bem posicionado relativamente às extremidades. Interessa, também, saber a forma do combustível nas extremidades do núcleo e determinar o tamanho final deste núcleo. Essa verificação é feita por meio de uma radiografia (Figura 6.1.1), ou autoradiografia no caso das placas com alto teor de ^{235}U .



Figura 6.1.1 – Radiografia de uma Placa

Conhecida a localização do núcleo faz-se, então, uma inspeção da uniformidade na distribuição do urânio. A radiografia pode também ser usada para a verificação da homogeneidade, porém exige um trabalho exaustivo, sendo difícil obter um resultado quantitativo.

O método por nós utilizado é o de espectrometria gama passiva – uma técnica não destrutiva – que consiste em se detectar a radiação gama característica emitida pelo material. Este método é sugerido pela USAEC⁽³⁹⁾ para ensaios de elementos combustíveis tipo placa.

Os isótopos do urânio emitem radiação gama de várias energias⁽¹⁰⁾. É feita uma medida integral destes raios gama, com energias entre 50 keV e 200 keV, mapeando-se automaticamente toda a placa, ou em certas posições conforme a solicitação, em cada caso particular (Figura 6.1.2).

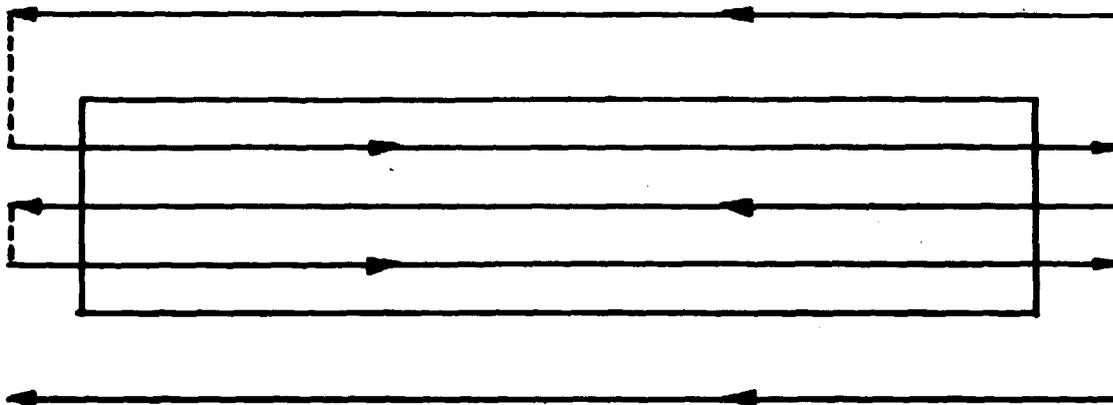


Figura 6.1.2 – Posições de Mapeamento em uma Placa

Utiliza-se um detector de NaI(Tl) de 2 cm x 2 cm ao qual podemos adaptar colimadores do tamanho conveniente para definir a área da placa que é vista pelo detector.

O detector é fixo e está acoplado a uma mesa com movimento nas direções x e y, sendo um movimento contínuo e o outro em posições fixáveis. A velocidade pode ser variada de modo a se obter o melhor resultado da inspeção. O aparelho é mostrado na Figura 6.1.3.



Figura 6.1.3 – Mapeador com Detector de NaI(Tl) Acoplado

O mapeador está ligado a um medidor de ritmo e a um registrador.

As placas são relativamente finas de modo que uma parte significativa dos raios gama do urânio atravessam o revestimento de alumínio, cuja espessura é da ordem de 0,4 mm. A radiação gama é detectada e suas variações são registradas, como pode ser visto na Figura 6.1.4.

O mapeamento é feito de acordo com as exigências, porém, normalmente faz-se uma leitura ao longo da linha central da placa, a partir das extremidades. Calcula-se a média sobre o valor das contagens obtidas, a partir de 15 cm das bordas. Quando uma variação maior do que a permitida é observada faz-se um mapeamento da região para confirmar e localizar o defeito.

Os gráficos apresentados na Figura 6.1.4(a) e na Figura 6.1.4(b) correspondem ao mapeamento de placas com núcleo de "cermet" de Al-U natural, revestidas com alumínio, fabricadas pelo Centro de Metalurgia Nuclear do IEA. Esses ensaios foram feitos utilizando-se colimador de chumbo com 0,25 cm²

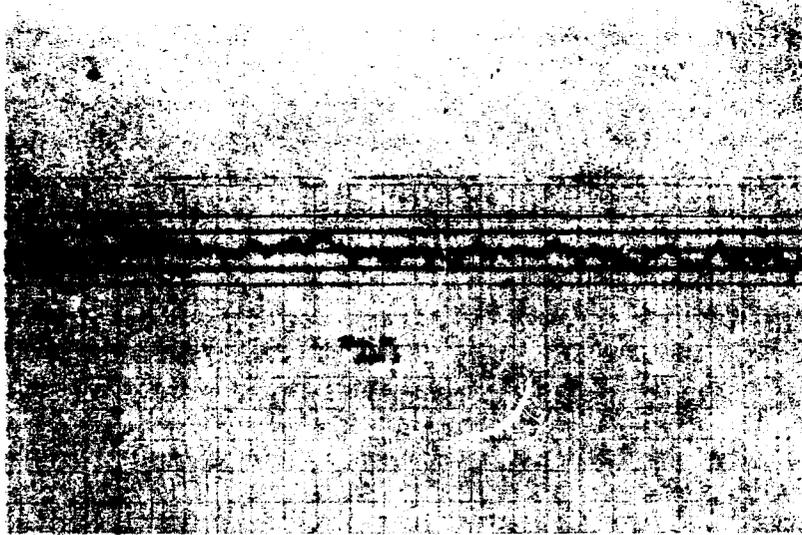


Figura 6.1.4(a) – Mapeamento da Placa nº 49

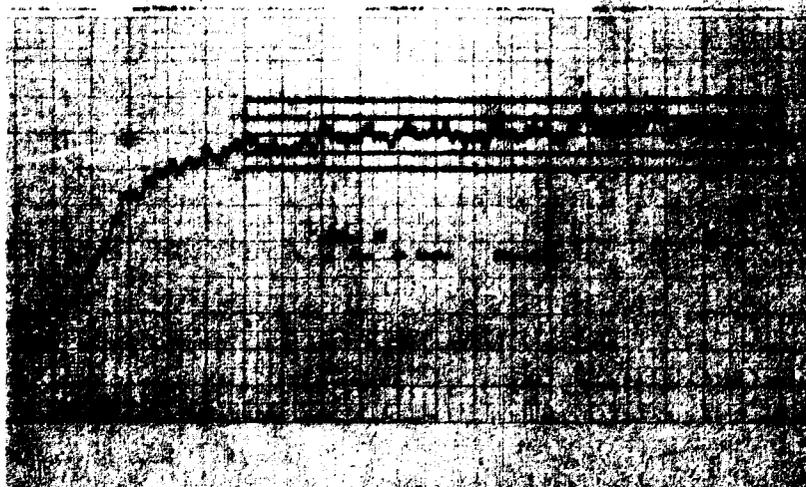


Figura 6.1.4(b) – Mapeamento da Placa nº 49

de abertura e 0,5 cm de espessura a uma distância de 0,25 cm entre colimador e placa, portanto, a área vista pelo detector era de 1 cm^2 . A velocidade da placa foi de 40 polegadas/hora, a velocidade do papel no registrador 1 polegada/minuto, a constante de tempo do medidor de ritmo 10 segundos. A placa nº 49 (Figura 6.1.4(a)) foi considerada homogênea dentro de $\pm 6\%$ e a placa nº 38 (Figura 6.1.4(b)) apresentou em um ponto uma variação de + 12%. Foram feitas novas leituras e a falta de homogeneidade foi confirmada. P. de Meester⁽²⁷⁾ considera homogêneas placas desse mesmo tipo, com até $\pm 12\%/ \text{cm}^2$ de variação nas contagens sobre a linha média da placa. Porém, no caso da placa nº 38, considerou-se conveniente rejeitá-la.

VI.2 – Verificação da Homogeneidade de uma Mistura de Pós

Quando é feita uma mistura de pós de óxido de urânio de enriquecimentos diferentes para se obter um terceiro enriquecimento desejado é necessário verificar se o resultado obtido é homogêneo.

Várias amostras são então recolhidas em pontos diferentes da mistura e a partir destas são preparadas soluções de nitrato de urânio.

As soluções são irradiadas com nêutrons termalizados provenientes de uma fonte de ^{252}Cf , tendo em cada uma imersa uma tira de Makrofol, que vai servir como detector de fragmentos de fissão. As condições de irradiação são análogas às descritas no capítulo V.

As fitas de Makrofol, após a irradiação, são reveladas e lidas. Os resultados são comparados para se verificar estatisticamente a igualdade do nº de traços obtidos; uma vez obtida a igualdade dos resultados (nº de traços/concentração/tempo de irradiação) podemos concluir que a mistura é homogênea.

No caso em que a mistura dos óxidos de enriquecimentos diferentes é utilizada na confecção de uma pastilha, existe a dúvida sobre a possibilidade de uma discriminação durante o processo de confecção da pastilha e posterior sinterização.

VI.2.1 – Verificação da Homogeneidade de uma Pastilha Confeccionada com Esta Mistura de Pós

Estabelecemos então em ensaio para verificar a homogeneidade da pastilha após a sinterização. Uma pastilha é confeccionada com o pó, compactada e sinterizada, sendo então cortada em fatias de 1 mm, horizontalmente e cada fatia por sua vez cortada em quatro partes.

É determinada a massa de cada pedaço e são preparadas soluções de nitrato de urânio a partir da dissolução desses pedaços, a quente, em ácido nítrico concentrado.

As amostras são irradiadas da mesma maneira descrita no item anterior.

Os resultados são comparados para se verificar sua igualdade e, portanto, a homogeneidade da mistura.

Fizemos uma verificação de todo o processamento, inicialmente com uma pastilha confeccionada com um pó único de urânio natural.

VI.2.1.1 – Procedimento e Resultados

Uma pastilha de UO_2 foi cortada em 6 fatias (numeradas de 1 a 6), cada fatia cortada em quatro partes indicadas com as letras A, B, C e D. Foram feitas as soluções de nitrato de urânio, pela dissolução, a quente, das amostras A e C de cada fatia, em ácido nítrico concentrado.

Na Tabela VI.2.1 estão as concentrações das soluções e o tempo de irradiação na fonte de ^{252}Cf , calculado para se ter um número conveniente de traços nas tiras de Makrofol.

Tabela VI.2.1

Amostra	Concentração (mg UO_2 /ml)	Tempo (min.)
1A	9,75	150
1C	11,29	130
2A	8,59	170
2C	8,60	170
3A	8,49	173
3C	9,62	150
4A	8,44	173
4C	10,84	140
5A	10,50	140
5C	8,84	165
6A	10,46	140
6C	9,83	148

Em cada tira são feitas 6 leituras em áreas de $2,54 \text{ cm}^2$, que são somadas. Os resultados que obtivemos estão na Tabela VI.2.2.

Tabela VI.2.2

Amostra	Nº de Traços	
1A	9291	
1C	9679	média = 9548
2A	9145	
2C	9821	s = 305
3A	9363	
3C	8983	$s_m = 88$
4A	9764	
4C	9616	t = 2,20
5A	9872	
5C	9467	$s_m t = 193,6$
6A	9980	
6C	9573	E% = 2%

Aplicaremos o teste do $r_{m\acute{a}x}$ (Apêndice B) para verificar a homogeneidade dos resultados.

$$r_{m\acute{a}x} = 1,827 < r_{10/0,05} = 2,387$$

Portanto, o conjunto é homogêneo e dentro de 95% de confiança os resultados têm uma variação de 2%.

Repetindo a experiência, porém com uma pastilha de U_3O_8 , proveniente da mistura de resíduos de UO_2 enriquecido com UO_2 natural e obtivemos os resultados que estão na Tabela VI.2.3.

Neste caso, a pastilha foi cortada em três fatias e cada fatia em quatro partes, foram preparadas soluções com cada uma das partes.

Tabela VI.2.3

Amostra	Concentração (mg U_3O_8 /ml)	Tempo	Contagens
1A	3,40	340	10118
1B	3,84	305	10666
1C	5,67	208	11171
1D	3,91	300	10170
2A	3,80	307	11151
2B	3,93	298	11338
2C	3,37	347	11071
2D	3,82	307	10187
3A	6,64	176	10565
3B	3,66	320	10594
3C	3,80	307	11386
3D	5,84	200	10771

média $\bar{x} = 10766$

desvio padrão $s = 458$

desvio padrão da média $s_m = 132$ $t = 2,20$

$s_m t = 290,4$

$E = 2,7\%$

$$r_{m\acute{a}x} = \frac{11766 - 10118}{458 \sqrt{\frac{11}{12}}} = 1,477 < t_{10/0,05} = 2,387$$

Portanto, os resultados são homogêneos.

A variação entre as medidas é de 2,7%, o que é satisfatório, pois variações de até $\pm 5\%$ podem ser aceitas.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Analisando os resultados encontrados pudemos ver que os ensaios se mostraram adequados para as determinações a que se destinavam, permitindo que fossem obtidos resultados dentro dos limites necessários.

Na aplicação das reações fotoinduzidas (γ, n) e (γ, f) para a determinação da massa total de urânio em núcleos para elementos combustíveis tipo placa, a precisão em torno de 1,1% é satisfatória. Este método é de rápida execução, pois possibilita efetuar com esta precisão, até cinco determinações em uma hora. Como em geral nas análises não destrutivas é preciso ter-se padrões com características físicas e químicas tão próximas quanto possível do material a ser medido e, neste caso, estes padrões necessitam possuir massas e proporções U/AI muito bem conhecidas.

Com a espectrometria gama passiva na determinação do teor de ^{235}U em pastilhas de óxidos de urânio, obtivemos precisão de 0,8 a 1,5%, fazendo medidas tanto da amostra como dos padrões durante 200 minutos, sendo pois, uma análise demorada. É, também, muito útil para um simples exame comparativo de uma grande quantidade de pastilhas, o que já foi feito por nós para a identificação de uma pastilha que por engano havia sido misturada em um lote de pastilhas de urânio com enriquecimento diferente.

A utilização da detecção dos traços de fragmentos de fissão tem-se mostrado uma técnica muito versátil. A precisão no caso de uma comparação direta entre padrão e amostra é de 2% tanto para a determinação da concentração de urânio em uma solução, como para a determinação do teor de ^{235}U (isto porque estamos considerando o padrão com enriquecimento determinado com precisão da ordem de 0,1%). O tempo gasto na análise depende do fluxo de nêutrons e da concentração da solução. Podemos pois, jogar com estes dois fatores de acordo com as necessidades e disponibilidades.

Uma vantagem que todas estas técnicas apresentam é o pequeno gasto que seus usos acarretam.

Um quadro geral dos ensaios efetuados está na Tabela VII.1.

Com estas mesmas técnicas podemos realizar outros ensaios como por exemplo, os relacionados com os inventários de materiais nucleares, que são necessários devido as salvaguardas impostas pela IAEA (International Atomic Energy Agency).

Entre os ensaios de maior interesse, que podem ser feitos com as técnicas descritas e que pretendemos efetuar no futuro, temos:

- 1) Determinação do teor de ^{239}Pu em amostras, por meio da espectrometria gama passiva. O ^{239}Pu emite radiação gama com energia de 129,1 keV e 413,8 keV nas suas duas linhas mais intensas. Por relação entre as atividades medidas nestas duas energias, pode-se obter o teor de ^{239}Pu .

Tabela VII.1
Ensaio Efetuados

Material	Forma Inicial	Forma Utilizada	Método	Determinação	Precisão
UO ₂	pó	UO ₂ (NO ₃) ₂	deteção de traços	% U-235, U	2%
U ₃ O ₈	pó	UO ₂ (NO ₃) ₂	deteção de traços	% U-235, U	2%
UO ₂	pastilha	pastilha	espectrometria gama passiva	% U-235	0,8 % – 1,5%
U ₃ O ₈	pastilha	pastilha	espectrometria gama passiva	% U-235	0,8 % – 1,5%
U – Al	lingote	lingote	reações fotoinduzidas	U-total	1 – 2%
U ₃ O ₈ – Al	briquete	briquete	reações fotoinduzidas	U-total	1 – 2%
U – Al	placa	placa	espectrometria gama passiva	homogeneidade	—
U ₃ O ₈ – Al	placa	placa	espectrometria gama passiva	homogeneidade	—

- 2) A determinação da concentração de tório na presença de urânio, por meio do registro de traços dos fragmentos de fissão, utilizando Makrofol como detector. Fazendo-se duas irradiações: uma com nêutrons térmicos e outra com nêutrons rápidos.
- 3) Determinação quantitativa dos isótopos ^{239}Pu , ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th pelas diferentes produções de nêutrons nas reações fotoinduzidas.

APÊNDICE A

DETECÇÃO DE FRAGMENTOS DE FISSÃO POR SEUS TRAÇOS

Introdução

Na passagem através de materiais sólidos isolantes, partículas ionizantes causam danos que marcam suas trajetórias. Esses traços podem ser revelados e então se tornam visíveis em um microscópio óptico. A revelação é o tratamento do material com uma solução que ataca preferencialmente a região que foi danificada pela radiação.

Uma grande variedade de materiais tem sido usada para detectar radiação, pelos traços que produzem e que são diferentes em cada caso. Vidro, mica, cristais e polímeros são os materiais usuais na detecção por traços.

A detecção de fragmentos de fissão é difícil, pois tem-se junto, em geral, outros tipos de radiação: α , β , γ e nêutrons. Neste caso, é interessante escolher um detector que seja sensível só a fragmentos de fissão, o que acontece para alguns sólidos, detectores de traços, quando são bem escolhidas as condições de revelação.

Nós utilizamos como detector de fragmentos de fissão o Makrofol KG, um polímero fabricado para isolamento elétrico pela Bayer da Alemanha.*

Para explorar a utilidade de detectores de traços é essencial conhecer a sensibilidade da substância para o registro das várias partículas.

Usando diferentes partículas em várias energias foi mostrado⁽¹⁴⁾ que a resposta das substâncias às partículas carregadas é determinada por um parâmetro $(dE/dx)_c$ — razão crítica da perda de energia para a formação do traço. Conhecendo este valor para qualquer substância, podemos prever que partículas irão registrar traços e com que energias. Na Figura A.1, de um trabalho⁽¹⁴⁾ feito com acelerador de íons pesados, pode-se ver os resultados que levam à conclusão de que a resposta dos vários sólidos pode ser caracterizada por $(dE/dx)_c$. As linhas sólidas são curvas teóricas da razão da perda de energia como função da energia, para vários íons pesados. Os pontos representam valores experimentais obtidos com mica, como detector.

As letras indicam se os traços encontrados eram longos (L), parciais (P) e quando não foram encontrados traços (S). Pode ser visto que, quando dE/dx é suficientemente alto, traços longos são formados com uma correspondência de 1 para 1, entre as partículas incidentes e os traços.

O valor máximo de dE/dx significa que para cada substância há um limite inferior para a massa do íon pesado, que pode produzir traços. Na mica, então, traços de partículas mais leves que o sifício não podem ser detectados.

(*) FARBENFABRIKEN BAYER AG LEVERKUSEN

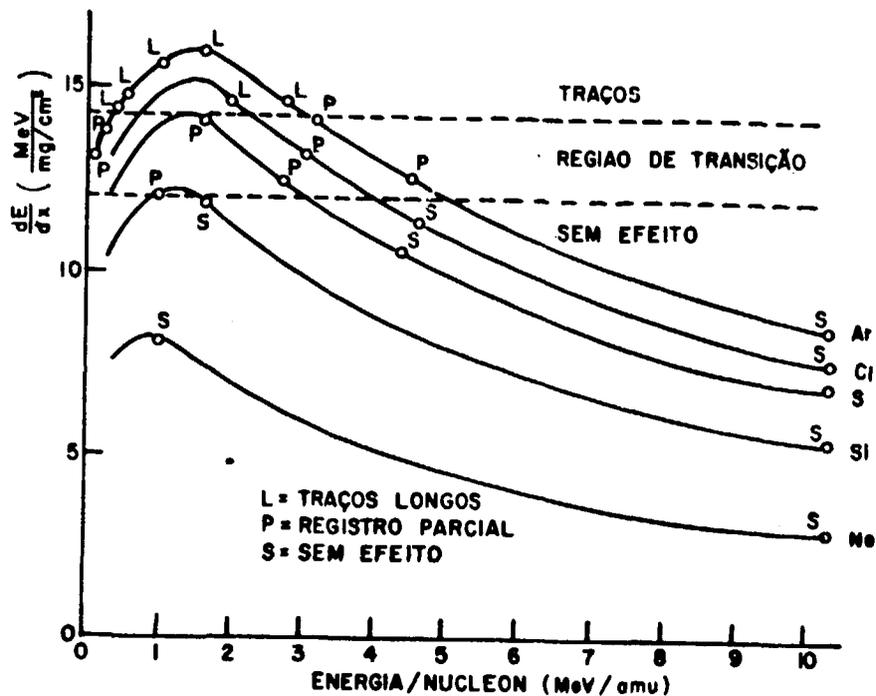


Figura A.1 – Razão da Perda de Energia de Vários Íons Pesados como uma Função da Energia por Núcleon

Diferentes substâncias têm valores de $(dE/dx)_c$ bem diferentes. Na Tabela I estão os valores de $(dE/dx)_c$ para vários sólidos.

Tabela I⁽¹²⁾

Seqüência das Sensibilidades dos Vários Materiais para Registro de Traços de Partículas

Materiais	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{MeV}}{\text{mg/cm}^2} \right)$	Íon mais leve detectável
Piroxeno	~ 20	Ca
Zircônio	~ 19	Ca
Vidro	~ 15	S
Quartzo	~ 15	S
Mica	~ 13	Si
Mylar	~ 4	O
Polícarbonatos (Lexan, Makrofol)	~ 4	C
Acetato de Celulose	~ 2	He
Nitrato de Celulose	~ 2	H

A idéia fundamental nos modelos⁽⁴⁾ que prevêm a formação dos traços é que uma região contínua, cilíndrica de dados pode ser criada pela violenta repulsão coulombiana dos íons positivos, que se formam pela ionização causada pela partícula pesada carregada, que atravessa o material⁽⁵⁾. No caso de polímeros novos terminais de cadeias se formam (Figura A.2).

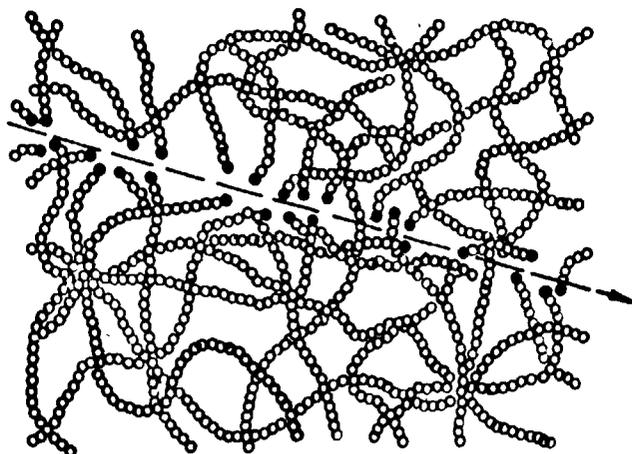


Figura A.2 – Novos Finais de Cadeias Formados pela Passagem de Radiação em um Polímero

Utilização do Makrofol

O Makrofol KG é fornecido pela Bayer em rolos de 100 metros, com espessura entre 2 e 60 μ . É de cor esverdeada, flexível e transparente.

Nós utilizamos o de 10 μ , como detector de fragmentos de fissão. Temos utilizado o Makrofol em medidas do número de fissões em amostras:

- 1) sólidas, na forma de depósitos⁽³³⁾ e pastilhas, quando o detector é colocado em contacto direto com a amostra;
- 2) líquido, na forma de soluções, quando o detector fica imerso na amostra, ou quando a solução é seca sobre o detector.

Amostra e detector, em todos os casos citados, são irradiados com nêutrons provenientes de fontes (^{252}Cf , Am-Be) ou do reator IEAR-1. Em cada caso existem condições que precisam ser observadas para que o resultado seja confiável.

Revelação

Os traços deixados pelas partículas ionizantes no material, que serve como detector, tornam-se visíveis em um microscópio óptico após ataque químico que eumenta esses traços. (Figura A.3).



Figura A.3 – Makrofol Revelado, onde Vê-se os Traços Devidos à Fragmentos de Fissão

De modo a se obter uma boa reprodutibilidade, nos resultados com detectores de traços, é necessário observar sempre o mesmo tratamento antes e após a irradiação e, na revelação, controlar bem todos os fatores que afetam o detector.

As condições de revelação têm sido muito estudadas, atualmente estamos usando soluções de KOH (35%), à temperatura ambiente, durante 24 horas ou à 60° durante 20 minutos. Essas condições são praticamente equivalentes, porém no caso de medidas serem comparadas as condições precisam ser absolutamente as mesmas.

Principalmente quando se trabalha com temperaturas de revelação bem acima da ambiente (50° ou 60°C), qualquer variação é crítica para os resultados. Segundo Tommasino⁽¹²⁾, para obter-se uma reprodutibilidade de 2%, a variação permitida para a temperatura da solução reveladora é de $\pm 0,4^\circ\text{C}$.

Para evitar esse problema, sempre que possível, temos, em uma mesma experiência, feito todas as irradiações necessárias e depois revelamos todos os detectores ao mesmo tempo.

Pode-se observar o aumento do número de contagens obtidas, isto é, de traços revelados, quando o tempo de revelação é aumentado. Os fragmentos de fissão incidem sobre o detector em ângulos diferentes entre 0° e 90°C. Quando o tempo de revelação é curto, somente os traços perpendiculares são totalmente revelados. Aumentando-se o tempo o ataque vai se aprofundando e mais traços tornam-se visíveis.

Entretanto, há um outro fator que modifica o número de contagens obtido, é o "background" devido a imperfeições no Makrofol, que aumenta rapidamente com o aumento do tempo de revelação. Os resultados das contagens desse "background", para vários tempos de revelação, estão na Figura A.4.

As condições citadas como as escolhidas para revelação são as melhores para irradiações na fonte de ^{252}Cf (fluxo térmico de 10^6 nêutrons/cm².seg). Quando utilizamos o reator IEAR-1, as

Condições de revelação são outras e dependem do tempo de irradiação, pois devido ao alto fluxo de nêutrons e radiação gama o Makrofol torna-se menos estável.

Durante a revelação, a solução de KOH é continuamente agitada. Segundo H. A. Khan⁽²³⁾ e confirmado por nossos resultados, a agitação da solução para remover a parte do material já atacada aumenta a velocidade da revelação.

Após a irradiação, o Makrofol é lavado com água e após a revelação é lavado com ácido nítrico 1/1, depois novamente lavado com água e seco. É então, contado.

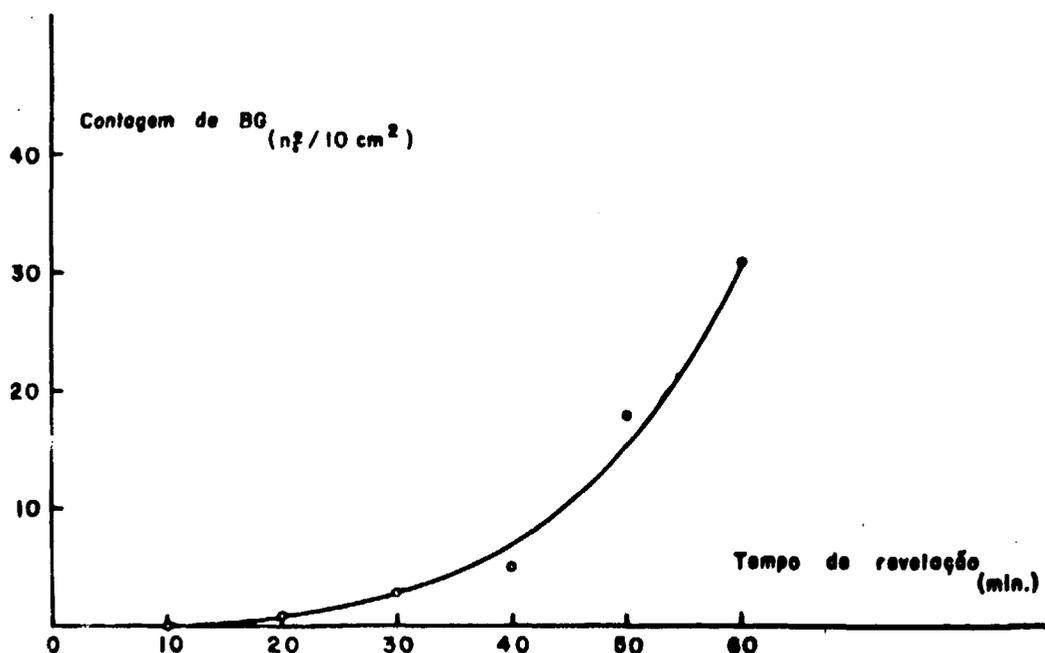


Figura A.4 – Variação de "background" com o Tempo de Revelação

Contagem dos Traços

Os traços podem ser contados em um microscópio óptico, porém, o método é muito cansativo e demorado.

Nós utilizamos, para as contagens, uma câmara de descarga^(11,12) que pode ser vista na Figura A.5.



Figura A.5 – Sistema para Contagem do Makrofol

O Makrofol, com uma máscara de plástico que delimita a área a ser contada (no nosso caso tem sido de $2,54 \text{ cm}^2$), é colocado entre folhas de Mylar aluminizado. Aplica-se uma tensão de 1300 volts entre as folhas de Mylar, a fim de aumentar o tamanho dos traços e abri-los completamente (Figura A.6). Esta operação é repetida três vezes, trocando-se as folhas de Mylar. Então com novas folhas de Mylar aplica-se 500 volts e a contagem do número de descargas é feita em um "scaler". Temos então, no Mylar, a réplica da área do Makrofol que foi medida (Figura A.7).

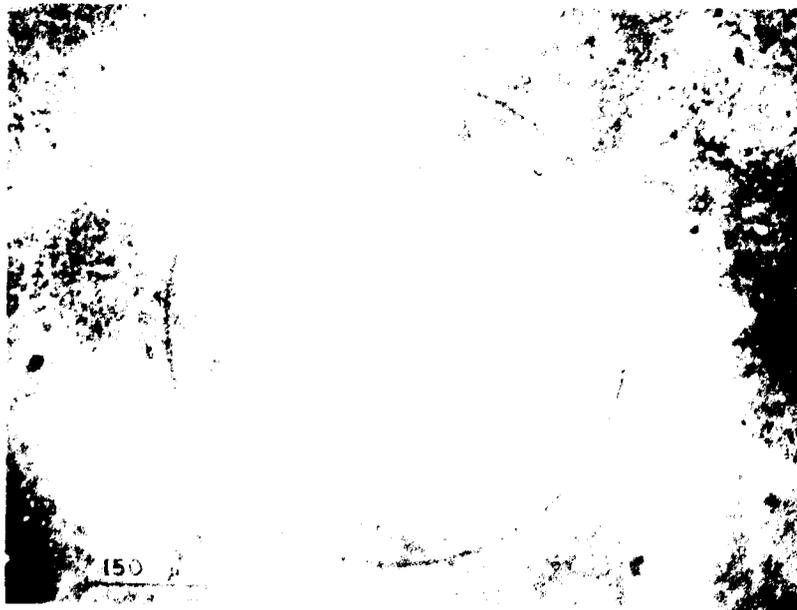


Figura A.6 – Makrofol visto em Microscópio Óptico Após ter sido Contado na Câmara de Descargas

Figura A.7 – No Mylar a Réplica da Área do Makrofol que foi Contada

Devemos ter o cuidado de calcular bem o tempo de irradiação da amostra, para se trabalhar com uma densidade de traços de no máximo 1100 contagens/cm² porque para densidades maiores pode haver sobreposição de furos (Figura A.8).

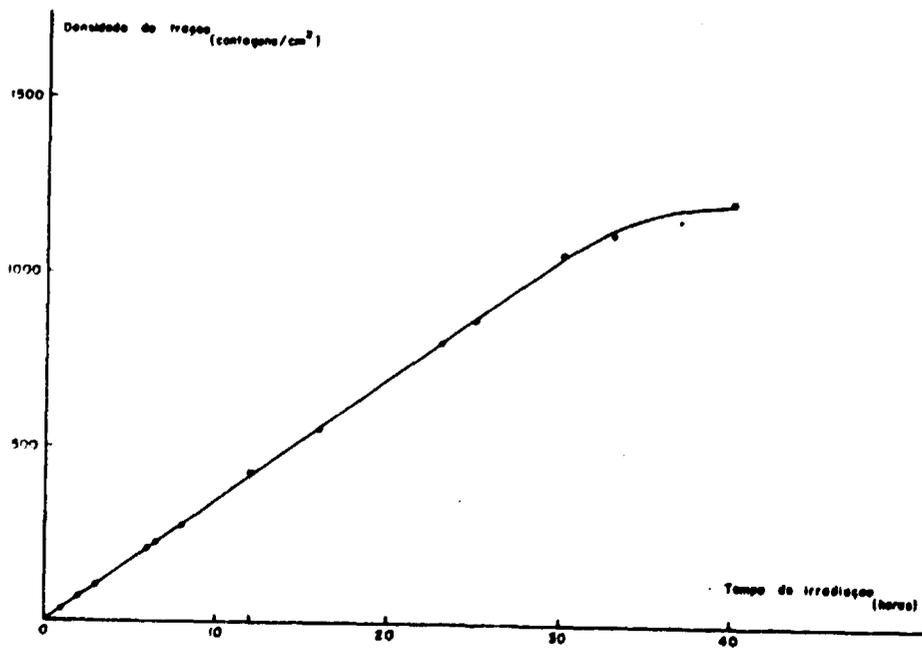


Figura A.8 – Variação da Densidade de Traços com o Tempo de Irradiação

APÊNDICE B

MÉTODOS ESTATÍSTICOS*

A aplicação de testes estatísticos em resultados analíticos tem a vantagem de permitir condensar os resultados obtidos e fornecer uma informação completa sobre a exatidão e precisão que o método pode oferecer.

Nas determinações feitas em laboratório, geralmente trabalha-se com um número pequeno de resultados, que devem ser considerados como uma amostra aleatória de um conjunto infinito (população), que é o modelo da distribuição matemática, de onde foram tirados alguns valores.

A informação que se obtém a partir dos resultados, baseia-se, do ponto de vista matemático, no fato de que os parâmetros calculados (média e variância) são estimativas dos parâmetros da função distribuição do conjunto todo.

Os parâmetros da população, a partir da amostra, são obtidos aplicando a teoria das probabilidades à função distribuição, associada a um nível de confiança com que se quer calcular esses parâmetros.

De acordo com Nalimov⁽²⁸⁾ há um ponto de vista completamente errado, entre pesquisadores, que não aceitam a matemática estatística aplicada às amostras com um número pequeno de resultados. A matemática estatística estabelece limites de confiança para os parâmetros, mesmo para amostras muito pequenas. Quanto menor a amostra, maior será o intervalo em que se pode ser encontrado o valor verdadeiro, isto é, menor será a precisão com que os parâmetros poderão ser determinados.

Quando medidas experimentais são realizadas os resultados são afetados por erros que podem ser:

- 1) aleatórios, ou acidentais, que ocorrem nos dois sentidos e afetam a precisão (ou reprodutibilidade);
- 2) sistemáticos, que são sempre no mesmo sentido e afetam a exatidão da medida. São devidos a defeitos ou mau uso dos aparelhos. A matemática estatística é aplicada somente aos erros aleatórios.

A exatidão é avaliada pela diferença entre a média dos resultados obtidos e o valor verdadeiro da quantidade medida. A precisão é caracterizada pelo espalhamento dos resultados em relação a seu valor médio.

Distribuição de uma Variável Aleatória

Uma variável aleatória é dada se conhecermos sua função de distribuição.

$$F(x_0) = P(x < x_0)$$

que é a probabilidade de x assumir valores menores que o número real x_0 .

* Apêndice baseado nas notas de aula do curso "Interpretação Quantitativa dos Resultados Analíticos" ministrado pela Dra. Laura T. Atalla, em 1975, no IEA.

Se x assume somente valores discretos x_1, x_2, \dots, x_n , então a probabilidade de ocorrência de cada valor $P(x_1), P(x_2) \dots P(x_n)$ é definida tal que

$$\sum_{i=1}^n P(x_i) = 1$$

e a função de distribuição é definida por

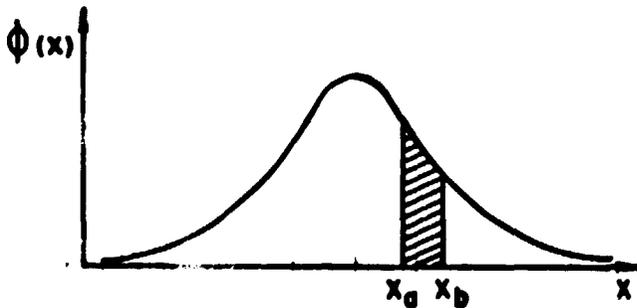
$$F(x_n) = \sum_{i=-\infty}^n P(x_i)$$

Se a variável for contínua, a função de distribuição é representada por

$$F(x_b) = \int_{-\infty}^{x_b} \phi(x) dx$$

e a função $\phi(x)$ é chamada densidade de probabilidade, e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) dx = 1$$



A curva $\phi(x)$ e a abscissa limitam portanto, uma área igual a 1.

A probabilidade de x estar entre os valores x_a e x_b é

$$P(x_a < x < x_b) = F(x_b) - F(x_a) = \int_{x_a}^{x_b} \phi(x) dx$$

Valor Médio e Variância

As expressões analíticas de uma função de distribuição contém constantes que são os parâmetros da distribuição.

Por exemplo, a distribuição normal tem uma densidade de probabilidade

$$\phi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

sendo x a variável aleatória,

μ e σ^2 são os parâmetros da distribuição – média e variância,

Valor médio – é a média da distribuição contínua de uma variável aleatória é definida por

$$\mu = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \phi(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \phi(x) dx$$

se a distribuição é discreta

$$\mu = \frac{\sum x_i P(x_i)}{\sum P(x_i)} = \sum x_i P(x_i)$$

onde $P(x_i)$ é a probabilidade de ocorrência do valor x_i .

A média de n valores experimentais da variável x é

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

A média \bar{x} é a média da amostra, diferente da média μ da população.

Variância

A dispersão da variável em relação a média é chamada variância. A variância de uma variável aleatória x de uma distribuição contínua define-se como:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 \phi(x) dx$$

e para uma distribuição discreta

$$\sigma^2 = \sum (x_i - \mu)^2 P(x_i)$$

No caso de um número limitado de valores x_1, x_2, \dots, x_n , a variância é

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

O valor absoluto da raiz quadrada da variância é o desvio padrão σ para a população e s para a amostra.

Desvio padrão de uma média é

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \quad \text{ou} \quad s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

por esta fórmula vê-se que o número de determinações paralelas para obter maior precisão tem sentido até certo limite. Se temos um certo $\sigma_{\bar{x}}$ obtido com 3 determinações, se quisermos aumentar a precisão 2 vezes, temos que fazer $3 \times 4 = 12$ determinações. Para aumentar a precisão 10 vezes temos que fazer $3 \times 100 = 300$ análises, o que do ponto de vista métrico não tem sentido.

Distribuição Normal ou de Gauss

Quando temos um número grande de medidas paralelas os resultados obedecem a distribuição normal.

A distribuição normal tem uma densidade de probabilidade

$$\frac{d\psi}{dx} = \phi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

e a probabilidade que a variável x assume um valor compreendido entre x_1 e x_2 é

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx$$

fazendo uma mudança de variáveis para

$$\xi = \frac{x-\mu}{\sigma}$$

temos

$$\phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\xi^2/2}$$

que é chamada de densidade normalizada da distribuição de Gauss, e a probabilidade da variável assumir um valor no intervalo $-\infty < \xi < \infty$ é

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2} d\xi$$

que é encontrada em tabelas.

Por exemplo, se quisermos saber a probabilidade de que o resultado de uma análise esteja compreendido entre os limites estabelecidos por 2σ , isto é,

$$x - \mu = \pm 2\sigma$$

ou dentro dos limites

$$\xi_1 = \frac{x_1 - \mu}{\sigma} = -2$$

$$\xi_2 = \frac{x_2 - \mu}{\sigma} = +2$$

$$P(-2 < \xi < +2) = 0,9545 \text{ (tabela)}$$

isto é, 95,45%.

Outras Distribuições Relacionadas com a Normal

A distribuição normal não é aplicável quando se tem um pequeno número de medidas. Existe uma estatística de pequenas amostras para ser usada nestes casos.

A distribuição t de Student é válida para um pequeno número de determinações.

Com

$$t = \frac{x - \mu}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}} \quad (I)$$

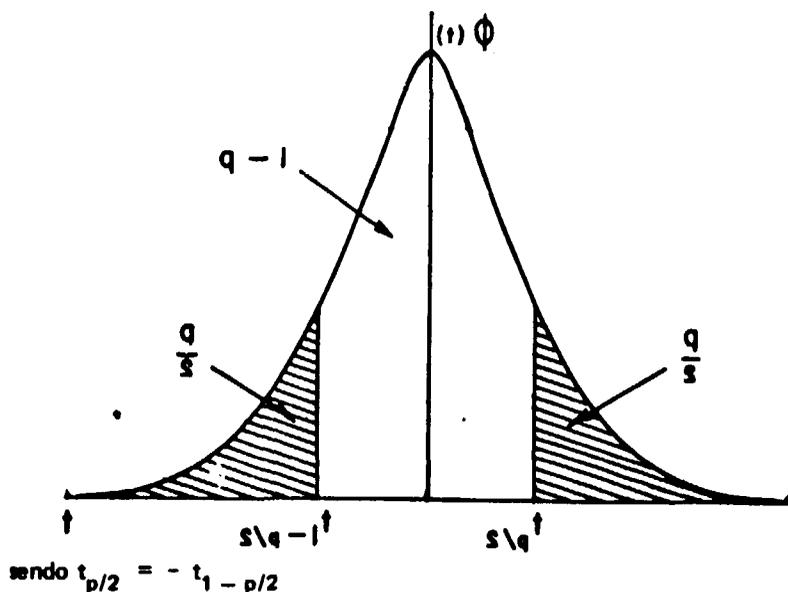
existe uma função que é a densidade de probabilidade da distribuição t de Student

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi f}} \frac{\Gamma(\frac{f+1}{2})}{\Gamma(\frac{f}{2})} \left(\frac{1+t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}}$$

na qual $f = n - 1$.

A probabilidade de que a variável t ocorra em um intervalo $(t_{p/2}, t_{1-p/2})$ é dada por

$$P(t_{p/2} < t < t_{1-p/2}) = 1 - p$$



Então a probabilidade de t estar fora do intervalo $(t_{p/2}, t_{1-p/2})$ é

$$p = \int_{-\infty}^{t_{p/2}} \phi(t) dt + \int_{t_{1-p/2}}^{\infty} \phi(t) dt = 2 \int_{t_{p/2}}^{\infty} \phi(t) dt \quad (II)$$

Geralmente, usa-se para t a notação $t_{p,f}$, onde f é o nº de graus de liberdade $(n-1)$ e p a probabilidade de não cair no intervalo considerado.

A partir de $f=20$ a distribuição t se aproxima da normal, mas para $f < 10$ a discrepância é grande.

Pelas equações (I) e (II)

$$P\left(t_{p/2} < \frac{x - \mu}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}} < t_{1-p/2}\right) = 1 - p$$

de onde

$$P\left(\bar{x} - t_{p/2} \frac{s_x}{\sqrt{n}} > \mu > \bar{x} - \frac{t_{1-p/2} s_x}{\sqrt{n}}\right) = 1 - p$$

A probabilidade $\alpha = 1 - p$ é chamada nível de confiança e p é o nível de significância.

Exemplo: para um conjunto de determinações x_1, x_2, \dots, x_n determinamos $\bar{x}, s_x^2, s_x, \frac{s_x}{\sqrt{n}}$.

Se desejarmos dar o resultado com 95% de confiança, procuramos o valor $t_{n-1/0,05}$ na tabela

e o resultado fica sendo $\bar{x} \pm \frac{s_x}{\sqrt{n}} t_{n-1/0,05}$.

Distribuição de Fischer ou Distribuição F

É utilizada para comparar duas variâncias s_1^2 e s_2^2 .

A densidade de probabilidade da distribuição F é definida pela expressão

$$\phi(F) = \frac{\Gamma\left(\frac{f_1 + f_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{f_2}{2}\right)} \frac{f_1^{f_1/2} f_2^{f_2/2} F^{(f_1/2 - 1)}}{(f_2 + f_1 F)^{(f_1 + f_2)/2}}$$

A distribuição depende, somente, do número de graus de liberdade f_1 e f_2 com os quais as variâncias das amostras são calculadas.

Existem tabelados valores de F para alguns valores de f_1 e f_2 com significância p, sendo que na tabela os valores de f da variância maior são os da horizontal e os f da variância menor os da 1ª. coluna à esquerda e $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$.

Seja

$$s_1^2 > s_2^2$$

então,

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \text{ e se } F < F_p(f_1, f_2)$$

as duas variâncias são estatisticamente iguais.

Comparação de Duas Médias pelo Critério t

Se temos duas séries de resultados x_1, x_2, \dots, x_{n_1} e y_1, y_2, \dots, y_{n_2} e quisermos saber se $\bar{x} = \bar{y}$, calculamos as variâncias e verificamos se são iguais pelo critério F. No caso de serem iguais, calculamos a variância média

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1) s_x^2 + (n_2 - 1) s_y^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Então, para $f = n_1 + n_2 - 2$ procuramos $t_{p,f}$ na tabela.

Se $t < t_{p,f}$

então as duas médias são iguais.

Comparação de Duas S rias de Medidas pelo Teste de Diferença

Este teste pode ser usado na comparação de duas amostras medidas pelo mesmo método ou na comparação de dois métodos.

Método x (ou amostra x)	Método y (ou amostra y)	Diferença
x_1	y_1	$d_1 = x_1 - y_1$
x_2	y_2	$d_2 = x_2 - y_2$
\vdots	\vdots	\vdots
x_n	y_n	$d_n = x_n - y_n$

Se o número de determinações   grande e os métodos (ou amostras) são iguais $\bar{d} = 0$

calculamos

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{s_d}$$

sendo

$$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2/n}{n - 1}$$

e procuramos

$$t_{f,p} \text{ com } f = n - 1$$

se $t_{exp} < t_{f,p}$ os métodos (ou amostras) são iguais.

Verificação da Homogeneidade dos Resultados

Numa série de medidas podem ocorrer erros acidentais. Muitas vezes o observador percebe o erro e a medida é rejeitada. Nem sempre, porém, isto acontece. Recorre-se, então, a um ensaio para verificar se os resultados que mais se afastam da média devem ser aceitos ou não.

Se considerarmos n determinações x_1, x_2, \dots, x_n , calculamos

$$r_{máx} = \frac{|x_i - \bar{x}|_{máx}}{s_x \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

é compararmos com o valor tabelado para $f = n - 2$,

se

$$r_{\text{máx}} < r_{f,p}$$

a medida é mantida, do contrário é rejeitada.

Verificação de Hipótese de Linearidade

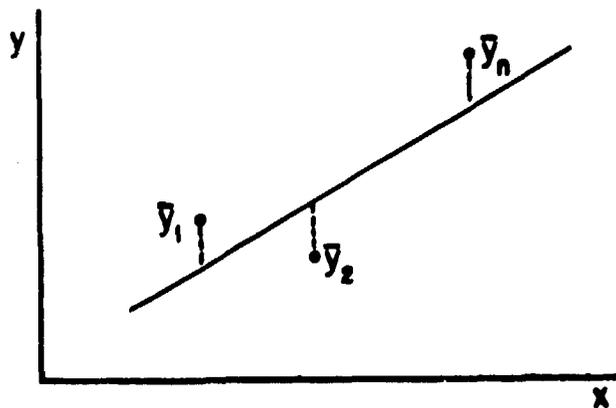
Temos m pontos, determinados cada um n vezes.

Calculamos a variância que caracteriza a reprodutibilidade do método

$$s_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n y_{ij} - \bar{y}_i}{m(n-1)} = \frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m}$$

A variância correspondendo a dispersão dos valores médios de y_i com respeito a linha de regressão é

$$s^2 = \frac{n}{m-2} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - y_i)^2$$



A hipótese de linearidade é verificada comparando-se

$$f = \frac{s^2}{s_{\text{rep}}^2}$$

com os valores da distribuição F para o nível de significância selecionado considerando-se $f_1 = m - 2$ e $f_2 = m(n - 1)$.

Se o valor experimental for maior do que o tabelado não há linearidade.

Ajuste de uma Reta

Quando temos uma série de valores de x e determinamos os valores correspondentes de y, se a relação entre x e y é linear tal que $y = a + bx$ há necessidade de determinarmos a e b.

O ajuste de uma reta pelos pontos obtidos é feito geralmente pelo método dos mínimos quadrados.

Em geral considera-se que os valores de y são afetados por erros e que os valores de x são precisos.

Os valores de a e b são obtidos pelas relações:

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Na reta obtida $Y = a + bx$

$$s_0^2 = \frac{\sum (Y_i - Y_i)^2}{n - 2}$$

$$s_b^2 = \frac{s_0^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$s_a^2 = \frac{ns_0^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Exatidão

Para verificar se um método é correto tendo-se \bar{x} o valor médio obtido em uma série de determinações, s o desvio padrão e μ o valor real da grandeza medida calcula-se*

$$d = \bar{x} - \mu$$

$$t_{exp} = \frac{d}{s}$$

(*) LACROIX, Y. *Análise química-interpretation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962. p. 27.

Se $t_{exp} < t_{p,f}$ para $f = n - 1$ então o método é correto dentro de um nível de confiança $(1 - p)$.

Erro Sistemático

De modo análogo calcula-se*

$$t_{exp} = \frac{d}{s_m}$$

onde s_m é o desvio padrão da média. Se $t_{exp} < t_{p,f}$ não há erro sistemático a ser considerado. Se $t_{exp} > t_{p,f}$ há um erro sistemático igual a d que deve ser levado em conta na análise dos resultados.

Erro Total

De acordo com Mc. Farrem** calcula-se o erro total como

$$E(\%) = 100 \frac{d + 2s}{\mu}$$

considerando-se como excelente os métodos analíticos com erro total inferior a 25%, e aceitáveis erros de até 50%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMBROZIO FILHO, F. A. et alii. *Estudo de fabricação de elementos combustíveis planos com núcleo de liga Al-U*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1976. (IEA-443).
2. AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, Hinsdale, Ill. *Standards*. Hinsdale, Ill., 1974. p.340.
3. BRAMBLETT, R. L. et alii. Assay for ^{235}U content-passive scan. In: GENERAL DINAMICS CORP., General Atomic Div., San Diego, Calif. *Application of photoinduced reactions to nuclear materials safeguards problems, July 68 - June 69*. San Diego, Calif., 1969. (GA-9614).
4. BRINKMANN, J. A. On the nature of radiation damage on metals. *J. appl. Phys.*, New York, 25:961-70, 1954.
5. CAPOCCHI, J. D. T. et alii. *Estudo de fabricação de combustíveis planos com núcleos de cermet de 65% U_3O_8 - 35% Al, revestidos com liga de alumínio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1968. (IEA-178).
6. CINTRA, S. H. L. et alii. *Análise de variáveis do processo de fabricação de placas com núcleos de dispersão Al- U_3O_8* . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jan. 1970. (IEA-203).

(*) LACROIX, Y. *Analyse chimique-interpretation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962. p.27

(**) MC. FARREN, E.P. *Criterion for judging acceptability of analytical methods*. *Anal. Chem.*, Washington, D.C. 42:368-365, 1970.

7. COMPANHIA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro. *Especificações para pastilhas sinterizadas de dióxido de urânio*. Rio de Janeiro, 1973. (CBTN-EP-006/73/0).
8. _____. *Especificações preliminares para pó de UO_2 sinterizável – Anexo I*. Rio de Janeiro [s.d.].
9. CLINE, J. E. *A relative simple and precise technique for the assay of plutonium waste*. Idaho Falls, Aerojet Nuclear Company, Feb. 1972. (ANCR-1055).
10. _____ et alii. *Gamma rays emitted by the fissionable nuclides and associated isotopes*. Idaho Falls, Aerojet Nuclear Company, July 1972. (ANCR-1029).
11. CONGEL, F. J. et alii. Automatic system for counting etched holes in thin dielectric plastics. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 100:247-52, 1972.
12. CROSS, W. G. & TOMMASINO, L. A rapid technique for nuclear particle damage tracks in thin foils. *Radiat. Effects*, New York, 5:85-9, 1970.
13. FLEISCHER, R. L. et alii. Ion explosion spike mechanism for formation of charged particle track in solids. *J. appl. Phys.*, New York, 36:3645-52, 1965.
14. _____ et alii. Track registration in various solid-state nuclear track detectors. *Phys. Rev.*, New York, 133A:1443-51, 1964.
15. FLEISCHER, R. L. et alii. Tracks of charged particles in solids. *Science, N. Y.*, 149:383-93, 1965.
16. GLASSTONE, S. & SESONSKE, A. *Nuclear reactor engineering*. New York, Van Nostrand, 1967.
17. HAYDT, H. M. et alii. *Pastilhas de UO_2 de elevada densidade*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, fev. 1968. (IEA-154).
18. HOLDEN, R. B. *Ceramic fuel elements*. New York, Gordon and Breach, 1966. p.186.
19. INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR, Rio de Janeiro. *Informações sobre o reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear*. Rio de Janeiro [s.d.].
20. KASTER, P. R. A review of thorium reactor physics. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, D. C. *Proceedings of the thorium fuel cycle symposium, Gatlinburg, Tennessee, Dec. 5-7, 1962, Book I*. Oak Ridge, 1962. (TID-7650). p. 57-75.
21. KAUFMANN, A. R. *Nuclear reactor fuel elements*. New York, Interscience, 1962.
22. KEEPIN, G. R., ed. Isotopic assay of Pu using passive gamma spectra. In: LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY, Los Alamos. *Nuclear Safeguards research and development: program status report, July – September, 1969*. Los Alamos, Nov. 1969. (LA-4315). p. 11-2.
23. KHAN, H. A. An important precaution in the etching of solid state nuclear track detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, 109:515-9, 1973.
24. LAMARSH, J. R. *Introduction to nuclear reactor theory*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1966.
25. MAFRA, O. Y. *Arranjo experimental para a produção e utilização de raios gama de captura radioativa de nêutrons*. São Paulo, 1969. [Dissertação de mestrado].
26. _____. *Estudo de competição entre a emissão de fotonêutrons e a fotofissão no ^{238}U e ^{232}Th acima ao limiar*. São Paulo, 1971. [Tese de Doutorado].

27. MEESTER, P. Fuel location, homogeneity and amount on flat and tubular configurations. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Proceedings of a symposium on non-destructive testing in nuclear technology, Bucharest, 17-21 May, 1965*. Vienna, 1965. v.2, p. 413-5.
28. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
29. NUCL. DATA SHEETS. Oak Ridge, v.6, n.3, p.300, Set. 1971.
30. PALMOUR, III, H. Ceramics. In: KIRK-OTHNER encyclopedia of chemical technology. New York, Interscience, 1963. v.4, p.759.
31. POWER, reactors'76: technical data. *Nucl. Engng int.*, London, 21(suppl): 42-67, 1976.
32. REILLY, T. D. & PARKER, J. L. Passive gamma ray assay. In: KEEPIN, G. R. *Nuclear analysis: research and development, Set.-Dec. 1972*. Los Alamos, Los Alamos Scientific Lab., 1972. (LA-5197-PR). p.11-8.
33. RENNER, C. et alii. *Makrofol as fission fragments detector*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1974. (IEA-323).
34. RODDEN, C. J. Uranium spectrometry method. In: JONES, R. J., ed. *Selected methods for plutonium and uranium in nuclear fuel cycle*. 2.ed. Washington, D. C., USAEC, 1972. (TID-7029). p.164-8.
35. SAIGER, S. & SCHAUS, R. A. Quality assurance and control in the manufacture of UO_2 . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Quality assurance and control in the manufacture of metal-clad UO_2 reactor fuels: report of a panel... held in Vienna, 4-7 November 1974*. Vienna, 1976.
36. SOUZA SANTOS, T. D. et alii. *Fabricação dos elementos combustíveis com pastilhas de U_3O_8 para o conjunto sub-crítico do Instituto Militar de Engenharia*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1976. (IEA-440).
37. _____ et alii. *Principais características metalúrgicas dos elementos combustíveis produzidos para o reator "Argonauta" do Instituto de Engenharia Nuclear*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-112).
38. TABOR, C. D. *Mass spectrometry for uranium isotopic measurements*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1960.
39. U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION, Washington, D. C. *Non-destructive uranium-235 enrichment assay by gamma ray spectrometry*. Washington, D. C., Apr. 1974. (Regulatory Guide 5.21).
40. _____. *Non-destructive assay of high enrichment uranium fuel plates by gamma ray spectrometry*. Washington, D. C., Sep. 1974. (Regulatory Guide 5.38).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR