



PROMPT GAMMA ACTIVATION ANALYSIS PER L'INVESTIGAZIONE DI MATERIALI E COMPONENTI

APPLICAZIONI INDUSTRIALI E CONSULENZA PER L'INDUSTRIA

L'analisi chimica di materiali e componenti per l'industria ha acquistato, recentemente, una particolare attenzione in vista della disponibilità di tecniche innovative. La conoscenza della composizione degli elementi - includendo quelli principali e gli elementi in traccia - può fornire importanti informazioni, ad esempio, riguardo al processo di manifattura o ai materiali di base. I metodi più comuni, quali l'investigazione microscopica ed i metodi analitici (XRF, INAA, ICP-MS) sono distruttivi, e ciò può rappresentare un ostacolo notevole nel caso che gli stessi componenti da investigare devono rimanere intatti in seguito all'esame. Tali componenti, di conseguenza, potevano essere investigati, sino a poco tempo fa, soltanto a livello macroscopico. Riguardo all'analisi mediante fluorescenza dei raggi X (XRF), la stessa è di solito limitata allo studio di superfici lisce.

La *Prompt Gamma Activation Analysis* (PGAA) è uno strumento innovativo per risolvere tale problema, potendo essere impiegata per l'analisi non-distruttiva della composizione elementare. La sua base è un processo fisico: grazie alla bassa intensità del fascio esterno di neutroni (10^6 - 10^8 cm⁻²·s⁻¹), la PGAA può essere considerata una tecnica non distruttiva, applicabile, perciò, a campioni che devono essere conservati inalterati. Dopo alcuni giorni di raffreddamento (vale a dire, di decadimento di prodotti radioattivi), gli oggetti investigati possono essere restituiti nelle loro condizioni originali.

Un altro grande vantaggio della PGAA è che la stessa rappresenta un metodo multi-elemento, vale a dire che tutti gli elementi chimici possono essere individuati grazie alle radiazioni gamma indotte, sebbene con differenti sensibilità. Con l'aiuto della PGAA, in seguito alla stessa misurazione possono essere individuati sia gli elementi principali, sia molti elementi in traccia d'oggetti di metallo, o ceramica, ecc.

Tutti gli elementi contenuti nel campione da analizzare possono essere rilevati, ed il loro ammontare può essere stimato per ottenere la massa totale. Rinormalizzando la massa rilevata con la massa totale, si possono ottenere direttamente le concentrazioni dell'elemento, senza la necessità di misurare separatamente gli elementi standard. I dati di composizione ottenuti, principalmente espressi in massa % oppure in unità µg/g, sono trattati ulteriormente mediante l'Analisi del Componente Principale (ACP), un metodo impiegato per trovare similitudini e diversità tra gli oggetti studiati.

Mediante la PGAA, possono essere investigate svariate tipologie di materiali industriali. Le misurazioni non richiedono alcuna preparazione del campione, che può essere posto direttamente nel fascio neutronico. Grazie all'alta penetrabilità dei neutroni, la PGAA è in grado di fornire una composizione media del materiale interno, vale a dire del componente nella sua interezza. Parti ben definite d'oggetti di grandi dimensioni, se necessario, possono essere investigate separatamente, illuminando soltanto la zona del campione posta in una scatola adeguatamente progettata per ottenere un'appropriata protezione dalle radiazioni durante le misurazioni.

La PGAA può essere impiegata, ad esempio, per esaminare campioni interi d'acciaio, o loro frammenti. In particolare, può essere organizzato uno studio scientifico sistematico comprendente l'indagine, oltre dei componenti stessi, di vari campioni nuovi d'acciaio aventi la stessa composizione e diversamente prodotti, onde individuare la tecnica di produzione più vicina a quella degli oggetti considerati. Come altro esempio, si può citare l'analisi di componenti di bronzo, per i quali, in generale, si possono identificare gli elementi principali - composizione elementare (Cu, Sn, Pb e Zn), ed anche elementi in tracce (As, Cd, Sb e Ag). Sn e Pb possono essere rilevati oltre qualche unità percentuale. Si può sicuramente compiere, inoltre, una distinzione tra ottone (alto tenore di Zn), bronzo con alto tenore di Sn e bronzo con alto tenore di Pb. Abbiamo eseguito, per questo caso, dei

calcoli sui limiti d'investigazione degli elementi nel bronzo. Supponendo un irraggiamento della durata di 10000 s di un componente di bronzo avente lo spessore di 0.1cm mediante un fascio di 4 cm², i limiti d'investigazione degli elementi sono i seguenti (in peso %):

Zn: 0,57; Sn: 2,6; Pb: 5; H: 0,005; B: 0,00007; Al: 2,8; Si: 1,6; P: 3,1; S: 0,3; Cl: 0,05; K: 0,74; Ca: 1,8; Ti: 0,09; Cr: 0,1; Mn: 0,22; Fe: 0,48; Co: 0,014; Ni: 0,078; As: 0,28; Ag: 0,049; Cd: 0,0009; Sb: 0,55; Au: 0,037; Hg: 0,006. Tali valori corrispondono al caso ideale, allorché si trascurano le interferenze tra i vari picchi. In realtà, le possibili interferenze tra i picchi possono aumentare gli stessi limiti riguardo ad alcuni elementi in traccia. La sensibilità può essere aumentata, conseguentemente, misurando con tempi più lunghi (vale a dire, di svariate ore).

Lo STUDIO D'INGEGNERIA ROGANTE:

- rappresenta un punto di riferimento per l'Industria in Italia ed all'estero per le Applicazioni Industriali delle Tecniche Neutroniche®, ed è fornitore qualificato di note Aziende in campo nazionale;
- grazie al suo network applicativo all'avanguardia, ha sviluppato, per tali applicazioni, apposite procedure di trattamento dati;
- è in grado d'offrire consulenza ed assistenza riguardo ad applicazioni industriali, che comprendono studi definitivi e di fattibilità, e corsi dedicati;
- per quanto concerne il presente argomento, organizza seminari-mini corsi dedicati espressamente all'Industria, che si svolgono direttamente in sede delle aziende interessate; si trasmette, in tal modo, un contributo fondamentale alle medie e grandi industrie italiane - che rappresentano una parte vitale dell'economia nazionale - le quali, per quanto riguarda la tecnica considerata, sono impossibilitate a completare le proprie strutture di ricerca;
- è oggi l'unica struttura privata esistente in Italia in grado di conciliare il mondo innovativo della Ricerca mediante le Tecniche Neutroniche con le esigenze concrete (reali) dell'Industria.

L'utilizzo dei risultati delle investigazioni compiute finora ha fornito un contributo concreto per migliorare le prestazioni del prodotto finito dando, perciò, una spinta nell'avanzamento dell'Industria coinvolta.

Per maggiori informazioni, si prega di [contattarci](#).

BASI TEORICHE

Lo strumento PGAA (vedi figura 1) si trova presso la guida neutronica, e la sua area sperimentale consta di circa 15-20 m². I bersagli sono posti su un telaio d'alluminio sottile, e collocati in una piccola camera che può essere evacuata. Lo strumento di base di spettroscopia gamma consiste in un rivelatore principale di germanio d'elevata purezza (HPGe) avente geometria coassiale, ed uno scintillatore BGO, circondato da 10 cm di spessore di schermatura di piombo. L'intero sistema è posto su una tavola, che può essere mossa in ogni direzione. Il rivelatore principale HPGe può essere posto a 12 cm dall'obiettivo, e tale distanza può essere ridotta sino a 3 cm dal campione da investigare.



Fig. 1. Strumentazione PGAA.

(Reattore di Budapest, presso il quale l'ing. Rogante è Membro Italiano del Pannello Scientifico).

I neutroni sono guidati verso la posizione del campione, la quale si trova approssimativamente a 35 m dal centro di reattore. La sezione d'attraversamento del fascio neutronico può essere ridotta ad 1×1 cm². Gli elementi chimici di un dato campione possono essere identificati in uno spettro di PGAA secondo le energie dei loro picchi di raggi gamma caratteristici, mentre l'analisi quantitativa è basata sulla determinazione esatta delle intensità del picco gamma. Durante la valutazione dello spettro, devono essere considerati anche gli effetti della sovrapposizione dei picchi e dei

rumori di fondo originati dalla radiazione naturale gamma, e le reazioni (n, $\tilde{\alpha}$) sui materiali circostanti. I dati ottenuti dalla misurazione sono raccolti da computer.

L'intensità di raggi gamma rivelata A_E è direttamente proporzionale alla massa m di un determinato elemento, alla sensibilità analitica S per quel dato elemento ed al tempo t di misurazione:

$$A_E = m \cdot S \cdot t \quad (1)$$

dove:

$$S = \frac{N_A}{M} \cdot \theta \cdot \sigma_0 \cdot l_\gamma \cdot \Phi_0 \cdot \varepsilon(E_\gamma) \quad (2)$$

è espressa in unità di misura $s^{-1} \text{ mg}^{-1}$. La sensibilità analitica è proporzionale alla sezione trasversale di cattura del neutrone del nucleo σ_0 , all'abbondanza isotopica θ ed alla produzione gamma per cattura di neutrone l_γ ; le quali sono costanti nucleari, così come al flusso neutronico ed all'efficienza del rivelatore $\varepsilon(E_\gamma)$, grandezze caratteristiche del sistema di misura.

La sensibilità del metodo di PGAA dipende fortemente dalla sezione trasversale di cattura del neutrone del nucleo considerato; ne deriva, perciò, una lunga serie di valori di sensibilità per i diversi elementi. I migliori elementi investigabili sono: B, Cd, Sm e Gd con rivelazione limite al disotto di 0.01 $\mu\text{g/g}$. I casi meno vantaggiosi riguardano gli elementi: C, N, O, F, Sn, Pb e Bi, con limiti di rivelazione al disopra di 1000 $\mu\text{g/g}$.

La Tab. 1 rappresenta la tabella periodica degli elementi con indicazione della proprietà, da parte della strumentazione PGAA, di rilevamento in ppm per ciascun elemento.

Lo STUDIO D'INGEGNERIA ROGANTE ha sviluppato, per tali applicazioni, apposite procedure di misurazione e di trattamento dati, ed è fornitore d'importanti industrie ed Enti a livello internazionale.

Elementi																					
Isotopo stabile																					
Peso atomico																					
σ - cattura																					
σ - diffusione																					
<p>Limite di rilevabilità [ppm]</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 0.1-1 ■ 1-10 ■ 10-100 ■ 100-1000 ■ >1000 □ nessun dato 																					
H 1 1.00794 0.3326 b 82.02 b																	He 3 ^{0.00014} 4 4.002602 0.007 b 1.34 b				
Li 6 ^{7.5} 7 ^{92.5}	Be 9															B 10 ²⁰ 11 ⁸⁰ 10.811 767 b 5.24 b	C 12 ⁹⁹ 13 ^{1.1} 12.011 0.00350 b 5.551 b	N 14 15 ³⁷	O 16 17 ^{0.038} 18 ^{0.2}	F 19 18.998 0.0096 b 4.018 b	Ne 20 ⁹¹ 21 ^{0.26} 22 ⁹ 20.1797 0.039 b 2.628 b
Na 23 22.98977 0.530 b 3.28 b	Mg 24 ⁷⁹ 25 ¹⁰ 26 ¹¹ 24.305 0.063 b 3.71 b															Al 27 26.9815 0.231 b 1.503 b	Si 28 ⁹² 29 ^{4.7} 30 ^{3.1}	P 31 30.9738 3.312 b	S 32 ⁹⁵ 33 34 ⁴ 36	Cl 35 ⁷⁶ 37 ²⁴	Ar 36 38 40 ^{96.6} 39.948 0.675 b 0.683 b
K 39 ⁹³ 40 41 ⁷ 39.0983 2.1 b 1.96 b	Ca 40 ⁹⁷ 42 43 44 ² 46 48 40.078 27.5 b 23.5 b	Sc 45 44.9559 23.5 b	Ti 46 ⁹ 47 ⁷ 48 ⁷⁴ 49 ⁵ 50 ⁹ 47.867 6.09 b 4.35 b	V 50 ^{0.25} 51 50.9415 5.08 b 5.10 b	Cr 50 ⁴ 52 ⁸⁴ 53 ¹⁰ 54 ² 51.9961 3.05 b 3.49 b	Mn 55 54.9380 13.3 b 2.15 b	Fe 54 ⁶ 56 ⁹² 57 ² 58 55.845 2.56 b 11.62 b	Co 59 58.9332 37.18 b 5.6 b	Ni 58 ⁶⁸ 60 ²⁶ 61 ^{1.1} 62 ^{3.6} 64 ^{0.9} 58.6934 4.49 b 18.5 b	Cu 63 ⁶⁹ 65 ³¹ 63.546 3.78 b 8.03 b	Zn 64 ⁴⁹ 66 ²⁸ 67 ⁴ 68 ¹⁹ 70 65.39 2.75 b 6.38 b	Ga 69 ⁶⁰ 71 ⁴⁰ 69.723 2.75 b 6.83 b	Ge 70 ²⁰ 72 ²⁷ 73 ⁸ 74 ³⁷ 76 ³ 72.61 2.20 b 8.60 b	As 75 74.9216 5.50 b	Se 74 76 ⁹ 77 ⁸ 78 ²⁴ 80 ⁵⁰ 82 ⁹ 78.96 11.7 b 8.30 b	Br 79 ⁵¹ 81 ⁴⁹ 79.904 6.9 b 5.90 b	Kr 78 80 ² 82 ¹² 83 ¹² 84 ⁵⁴ 86 ¹⁷ 83.8 2.5 b 7.68 b				
Rb 85 ⁷² 87 ²⁸ 85.4678 0.38 b 6.8 b	Sr 84 86 ¹⁰ 87 ⁷ 88 ⁸³ 87.62 1.28 b 6.25 b	Y 89 88.90585 1.28 b 7.70 b	Zr 90 ⁵² 91 ¹¹ 92 ¹⁷ 94 ¹⁷ 96 ³ 91.224 0.185 b 6.46 b	Nb 93 92.90638 1.15 b 6.255 b	Mo 92 ¹⁵ 94 ⁹ 95 ¹⁶ 97 ¹⁰ 98 ²⁴ 99 ¹⁰ 95.94 2.48 b 5.71 b	(Tc) (98) 20 b 6.3 b	Ru 96 ⁶ 98 ² 99 ¹³ 100 101 ¹⁷ 102 ³² 104 ¹ 101.07 2.56 b 6.6 b	Rh 103 102.9055 144.8 b 4.6 b	Pd 102 ¹ 104 ¹¹ 105 ²² 106 ²⁷ 108 ²⁷ 110 ¹² 106.42 6.8 b 4.48 b	Ag 107 ⁹² 109 ⁴⁸ 107.8682 63.3 b 4.99 b	Cd 106 108 ¹¹⁰ 111 ¹¹² 113 ³ 114 ¹¹⁶ 112.411 2520 b 6.5 b	In 113 ⁴ 115 ⁹⁶ 114.818 193.8 b 2.62 b	Sn 112 ¹ 114 115 116 ¹ 117 ¹¹⁸ 119 ¹ 120 ¹²² 124 ¹ 118.71 0.626 b 4.892 b	Sb 121 ⁵⁷ 123 ⁴³ 121.76 4.91 b 3.90 b	Te 120 122 ¹²³ 123 ¹²⁴ 125 ¹²⁶ 128 ³ 130 ⁶ 127.6 4.7 b 4.32 b	I 127 126.90447 6.15 b 3.81 b	Xe 124 126 128 ¹²⁹ 130 ¹ 131 ¹¹ 132 ¹ 134 ⁹ 136 131.29 23.9 b				
Cs 133 132.90545 29.0 b 3.90 b	Ba 130 132 134 ¹³⁵ 136 ¹³⁷ 138 ⁶ 137.327 1.1 b 3.38 b	La 138 139 ^{93.9} 138.9055 8.97 b 9.66 b	Hf 174 176 ⁵ 177 ¹⁹ 178 ²⁷ 179 ¹⁴ 180 ³⁵ 178.49 104.1 b 10.2 b	Ta 180 181 ^{93.99} 180.9497 20.6 b 6.01 b	W 180 182 ²⁶ 183 ¹⁴ 184 ³¹ 186 ²⁹ 183.84 18.3 b 4.60 b	Re 185 ³⁷ 187 ⁶³ 186.207 89.7 b 11.5 b	Os 184 186 ¹⁸⁷ 188 ¹ 189 ¹ 190 ² 192 ¹ 190.23 16.0 b 14.7 b	Ir 191 ³⁷ 193 ⁶³ 192.217 425 b 14 b	Pt 190 192 ¹ 194 ³³ 195 ³⁴ 196 ²⁵ 198 ¹ 195.08 10.3 b 11.71 b	Au 197 196.96655 98.65 b 7.73 b	Hg 196 198 ¹ 199 ¹⁷ 200 ²⁰ 201 ¹¹ 202 ⁹ 204 ¹ 200.59 372.3 b 26.8 b	Tl 203 ³⁰ 205 ⁷⁰ 204.3833 3.43 b 9.89 b	Pb 204 ¹ 206 ²⁴ 207 ²² 208 ⁵² 207.2 0.171 b 11.12 b	Bi 209 208.98038 0.0338 b 9.156 b	(Po) (209)	(At) (210)	(Rn) (222)				
(Fr) (223)	(Ra) (226) 12.8 b 13 b	(Ac) (227)	104	105	106																

Tab. 1 - Tabella periodica degli elementi con indicazione della proprietà, da parte della strumentazione PGAA, di rilevamento in ppm per ciascun elemento.

I NEUTRONI

I neutroni sono particelle elementari praticamente prive di cariche elettriche, costituenti - assieme ai protoni - il nucleo atomico. La caratteristica di non interagire elettricamente con gli elettroni ed i nuclei nella materia presenta il gran vantaggio di poter penetrare la stessa materia in profondità. Infatti, mentre i raggi x offrono un'eccellente risoluzione ma sono assorbiti facilmente dai materiali (riuscendo a penetrarne soltanto strati superficiali), i neutroni, possedendo un coefficiente d'assorbimento lineare circa 1000 volte più debole rispetto ai primi, penetrano la materia fino a diversi centimetri (circa 2-3 cm riguardo agli acciai, circa 5-6 cm riguardo all'alluminio e le sue leghe).

I neutroni sono prodotti da sorgenti continue (reattori nucleari) oppure da sorgenti pulsate (acceleratori). Nelle sorgenti continue, i neutroni sono prodotti dalla reazione di fissione di nuclei pesanti quali ^{235}U oppure ^{239}Pu , ed inizialmente sono caratterizzati da un'energia assai elevata; gli stessi neutroni sono successivamente rallentati ad energie termiche tramite dei moderatori, quindi sono sottoposti a collisioni che li rallentano ulteriormente per condurli in equilibrio termico col mezzo che li circonda. Lo stesso equilibrio termico consente di impiegare il teorema di equipartizione dell'energia come segue:

$$1/2 mv^2 = 3/2 kT \quad (3)$$

ed anche:

$$\lambda^2 = h^2/3mkT \quad (4)$$

in cui k è la costante di Boltzmann, m , v , λ sono rispettivamente la massa, la velocità e la lunghezza d'onda del neutrone, T è la temperatura.

La conseguente distribuzione dei neutroni in funzione delle velocità appartiene al tipo Maxwelliano, ed è tale che la relativa λ sia compresa tra 1.55 e 1.33 Å per T compresa tra 0°C e 100°C.

Speciali tubi-guida hanno il compito di trasferire i neutroni prodotti dall'interno del nocciolo ai diversi strumenti.