

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

CNEN/SP

ANALISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Susy Fry Sabato e Antônio Roberto Lordello

PUBLICAÇÃO IPEN 60
IPEN - Pub - 60

FEVEREIRO/1984

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 60
IPEN - Pub - 60

FEVEREIRO/1984

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Susy Frey Sabato e Antonio Roberto Lordello

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS ESPECIAIS
MEC

CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

EMISSION SPECTROSCOPY
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
STAINLESS STEELS

Recebida em Novembro de 1982.

Aprovada para publicação em Junho de 1983.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Sus, Frey Sabato e Antônio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para determinação de Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V em aços inoxidáveis, empregando-se técnicas por solução. Foram avaliadas duas técnicas: "Eletrodo Poroso" e "Eletrodo a Vácuo".

Estudou-se a aplicação dos elementos ferro e cobalto como padrão interno. A precisão oscilou entre 4% e 11% para ambas as técnicas, empregando-se o cobalto como padrão interno.

A exatidão foi avaliada pela análise de padrões metálicos do National Bureau of Standards e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. A melhor exatidão foi alcançada com a técnica do Eletrodo a Vácuo.

I -- INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é um material de grande importância em diversos campos tecnológicos, por apresentar boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão.

Uma das suas aplicações em energia nuclear é como material estrutural na construção de reatores. Apesar de seu desempenho geralmente satisfatório, a escolha de um aço inoxidável austenítico deve ser feita somente após uma completa investigação das dificuldades que podem aparecer em decorrência de seu uso⁽¹⁰⁾.

A Tabela I apresenta as composições aproximadas de diversos tipos de aços inoxidáveis austeníticos que podem ter aplicação em reatores nucleares.

Tabela I

Aços Inoxidáveis para Aplicação em Reatores Nucleares

TIPO	CARBONO (%) (máximo)	Cr (%)	Ni (%)	OUTROS ELEMENTOS
304	0,08	18,0 a 20,0	8,0 a 11,0	—
304 L	0,03	18,0 a 20,0	8,0 a 11,0	—
309 S Nb	0,08	22,0 a 26,0	12,0 a 15,0	Nb (min.8 x C)
316	0,10	16,0 a 18,0	10,0 a 14,0	Mo (2,0 a 3,0%)
316 L	0,03	16,0 a 18,0	10,0 a 14,0	Mo (1,75 a 2,5%)
347	0,08	17,0 a 19,0	9,0 a 12,0	Nb (min.10 x C)

Ainda, dentro do campo nuclear, o aço inoxidável é utilizado como material de encamizamento ("cladding material"). Em reatores resfriados a sódic, o aço inoxidável parece ser a única possibilidade razoável por permitir temperaturas elevadas (650°C) em sua superfície, além de ser resistente ao ataque do líquido. Embora sua seção de choque de absorção de nêutrons térmicos seja maior que a do zircônio, o aço inoxidável é muito mais econômico e, por isso, tem sido sugerido como material de encamizamento alternativo para reatores resfriados a água.

Este trabalho tem por objetivo o estudo e o estabelecimento de um método para determinação espectrográfica de Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V em aços inoxidáveis.

A fim de atingir a meta proposta, propõe-se um estudo comparativo da aplicação de duas técnicas espectrográficas por solução: eletrodo poroso e eletrodo a vácuo.

1.1 -- Revisão Bibliográfica

Um dos campos de grande utilização da análise espectrográfica é a determinação da composição de ligas metálicas. A técnica espectrográfica mais simples para a análise de metais é aquela em que a amostra é excitada diretamente no seu estado original, isto é, quando a própria amostra é empregada como eletrodo. A excitação pode ocorrer entre duas barras metálicas, constituindo a técnica "ponto a ponto" ou, então, entre uma barra e um plano (amostra com uma face plana) denominada técnica "ponto a plano". Diversos autores empregam essas duas técnicas na caracterização de aço inoxidável^(2,6,22).

Para a aplicação dessas técnicas é necessário que se disponha de padrões metálicos de aço inoxidável. Na falta destes pode-se usar, como alternativa, técnicas por solução.

Nas técnicas por solução a amostra é mais homogênea do que nas técnicas de excitação direta. Outra vantagem é a amostra poder ter tamanho e formatos diversos (pequenos pedaços, fios, aparas, etc.).

As técnicas por solução diferem entre si pelas diferentes maneiras de introdução da solução na zona de descarga.

Malmstadt e Scholz⁽¹⁴⁾ estudaram uma técnica simples e reprodutível para determinação de vanádio e ferro em soluções de tetracloreto de titânio. A técnica ("spark-in-spray technique") se baseia na utilização de um vaporizador para introduzir a solução entre dois eletrodos de grafita posicionados horizontalmente. Embora Schalge e Russel⁽²³⁾ apresentem um meio comercialmente viável de posicionar os eletrodos horizontalmente, esta continua sendo a maior dificuldade no emprego dessa técnica.

Outra técnica para análise de soluções é a do disco rotatório, sugerida por Pierucci e Barbanti-Silva⁽²⁰⁾. O anodo é constituído por um disco de grafita que, em seu movimento rotatório, imerge parcialmente na solução da amostra que está contida num pequeno recipiente em forma de barco; pequenas porções da amostra que aderem em sua superfície são introduzidas continuamente na zona de descarga. A velocidade de rotação é escolhida de acordo com a viscosidade da amostra. Pagliassoti e Porsche⁽¹⁸⁾ enfatizam a rapidez e a simplicidade na determinação de fósforo em óleos lubrificantes por essa técnica. Embora sua maior aplicação seja em materiais viscosos⁽²⁾, essa técnica tem sido utilizada na análise de diversas ligas, tais como liga de cobre-berílio, de alumínio, de titânio; em titânio (esponja)⁽²⁾; na caracterização de aço inoxidável⁽²⁴⁾; na determinação de elementos menos comuns em ligas de ferro e de níquel⁽¹⁵⁾.

Uma das principais técnicas por solução é a do eletrodo poroso. Foi desenvolvida por Feldman⁽⁸⁾ e tem sido aplicada a diversos tipos de ligas (ligas de índio, de titânio), em titânio metálico, em bronze⁽²⁾. Waggoner⁽²⁴⁾ emprega essa técnica na caracterização de aço inoxidável e compara os resultados com os obtidos por meio do disco rotatório.

Outra técnica importante é a do eletrodo a vácuo que foi introduzida por Zink⁽²⁵⁾. Ela é rápida e resulta em boa sensibilidade. Garza⁽⁹⁾ determina cromo, níquel, molibdênio e manganês em aços inoxidáveis com precisão entre 5 e 25%. Leao e colab.⁽¹³⁾ empregam essa técnica na caracterização de diversas ligas refratárias, por dispensar padronização especial para cada tipo de liga. Peck⁽¹⁹⁾ a utiliza na determinação de háfnio em tungstênio. Bass e Soulati⁽³⁾ discutem a reutilização de um mesmo eletrodo para diversas queimas consecutivas.

Bui⁽⁴⁾ desenvolveu um outro tipo de eletrodo capilar para a análise espectrográfica de soluções. A sensibilidade encontrada é comparável à de um eletrodo poroso.

Outro método para análise espectrográfica de aços de baixa-liga foi estudado por Muir e Ambrose⁽¹⁷⁾. Consiste na impregnação de um eletrodo de grafita com a solução amostra. Antes da impregnação o eletrodo deve ser aquecido em uma mufla a fim de produzir porosidade máxima. O eletrodo é, então, submetido a uma centelha condensada de alta tensão. Após esse tratamento, a solução é adicionada e o espectro registrado.

1.2 – Fonte de Excitação Empregada: Centelha Condensada de Alta Tensão

Em análise espectroquímica, o único tipo de descarga elétrica que pode ser adequadamente chamado de centelha é aquela que é produzida quando um condensador se descarrega. O circuito é do tipo RLC.

Comumente, uma centelha condensada pode apresentar de 10 a 20 descargas por meio ciclo da corrente primária. O número de descargas por meio ciclo depende do formato dos eletrodos, da separação entre eles, da constante de tempo do circuito (valores de R, L, C) e de fatores que determinam a concentração do íon na região de descarga.

Como regra geral, o número de descargas por meio ciclo varia erráticamente e a velocidade de dissipação da energia do condensador em centelha é variável. Este comportamento errático é minimizado pelas modificações que se pode introduzir nos eletrodos auxiliares; pode-se empregar eletrodos auxiliares rotatórios ou, ainda, um jato de ar através dos eletrodos auxiliares fixos. O equipamento utilizado neste trabalho faz uso de eletrodos auxiliares com jato de ar através deles, iluminados por uma lâmpada ultravioleta que proporciona uma excepcional estabilidade.

A centelha condensada de alta tensão produz uma excitação muito estável, é facilmente controlada e apresenta uma alta reprodutibilidade. A centelha, ao contrário do arco, ocorre sobre toda a superfície do eletrodo, sem se localizar, o que se traduz em aumento de precisão.

Com o aumento de tensão, diminuição da capacitância ou diminuição do espaçamento entre os eletrodos, o número de descarga por meio ciclo aumenta. A precisão de uma análise é otimizada com o uso de um elevado número de descargas por meio ciclo. Entretanto, isso só é válido se o número de descargas por meio ciclo se mantiver constante, o que pode ser observado por intermédio do osciloscópio.

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Equipamentos

Espectrógrafo de Emissão: espectrógrafo da Jarrel-Ash Co., Montagem "Ebert" de 3,4m.

Fonte de Excitação: modelo Jarrell-Ash Standard Varisource.

Microfotômetro: microfotômetro digital comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador: modelo da Jarrell-Ash, com controle termostático de temperatura.

Setor Logarítmico: modelo da Jarrell-Ash, construído para uma relação de intensidades I_0/I igual a dois, com sete degraus de transmitância.

Apontador de Eletrodos: Jarrell-Ash Electrode Shaper.

11.2 – Eletrodos

Utilizaram-se eletrodos de grafita procedentes da National Carbon Company.

Eletrodo Poroso ("Porous Cup"):

Inferior: AGKS-L 4309, cortado com 3,5 cm de comprimento e com extremidade plana.

Superior: AGKSP-L 3928

Eletrodo a Vácuo ("Vacuum Cup"):

Inferior: SPK-L 3789

L 3791 (Cápsula de Teflon)

Superior: AGKS-L 4309, cortado com 4 cm de comprimento e com extremidade cônica (60°).

As Figuras 1 e 2 apresentam a geometria e as dimensões dos eletrodos citados.



Figura 1 – Geometria do Eletrodo Poroso.

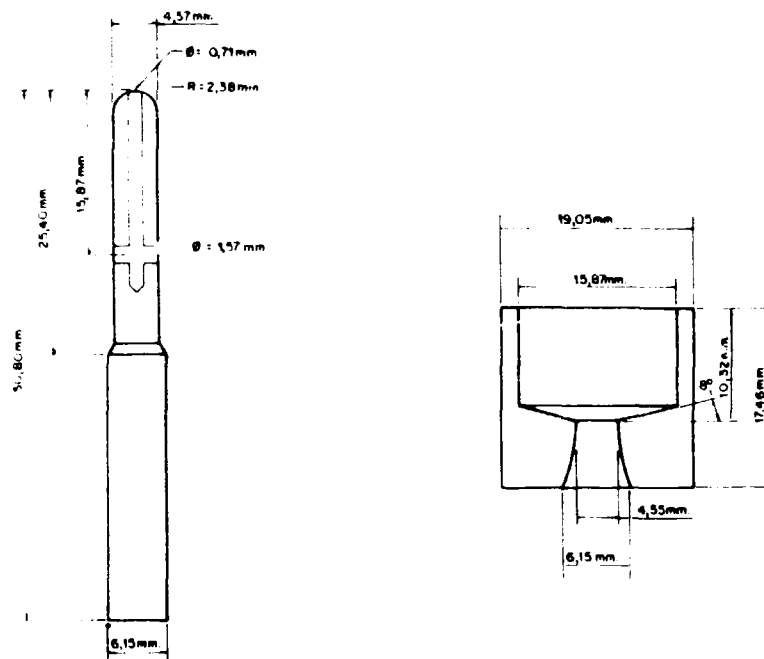


Figura 2 – Geometria do Eletrodo a Vácuo

11.3 – Preparação de Padrões

A técnicas espectrográficas utilizadas (11.6) requerem que os padrões ou amostras estejam em solução, não importando seu formato original (aparas, fios, barras, pedaços). Empregaram-se, portanto, padrões sintetizados pela combinação de alíquotas de soluções contendo os diferentes elementos estudados.

Tais soluções são preparadas pela dissolução dos óxidos e metais de pureza espectrográfica (Johnson Matthey) NiO, Mn₃O₄, V₂O₅, CuO, Cr, Co e Fe com ácido clorídrico (1:1). O MoO₃ é dissolvido com hidróxido de amônio e o meio acidulado com ácido clorídrico a pH 5.

Misturaram-se alíquotas dessas soluções e, em seguida, evapora-se ao menor volume possível. Transfere-se para um balão volumétrico e completa-se o volume com água régia (1:3) a solução resultante deve apresentar uma concentração de 20 mg de aço por mililitro.

Os reagentes analíticos utilizados são de procedência Merck (HNO₃) e J. T. Baker (HCl e NH₄OH).

A composição dos padrões (% em massa) está apresentada na Tabela II.

Tabela II

Composição (%) em massa) dos Padrões de Aço Inoxidável em Soluções de Concentração 20mg/ml

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DO PADRÃO (%)						
	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
Cr	0,1	1	0,3	7	30	15	3
Ni	5	2,5	0,1	0,3	1	10	20
Mo	2	0,1	5	0,2	0,5	1	—
Mn	0,1	—	1	0,2	0,5	—	2
V	0,2	0,1	1	0,5	—	—	—
Cu	0,2	1	0,1	0,5	—	—	—
Fe	92,4	90,3	92,5	91,3	68,0	74,0	75,0

A adição do padrão interno (cobalto) é feita separadamente, após a preparação das soluções padrões. A porcentagem em massa do padrão interno no aço é de 1,67%. com a adição do padrão interno a concentração final de cada solução passa a ser 17 mg/ml.

II.4 – Ensaios Preliminares

Para o estabelecimento das condições de operação foram realizados ensaios preliminares envolvendo os parâmetros do circuito de alta tensão: indutância, capacitância, distância entre os eletrodos analíticos e entre os eletrodos auxiliares. Selecionaram-se os parâmetros que conciliaram um número de descarga por meio ciclo elevado com uma boa relação linha-fundo.

Um estudo de placa móvel permitiu estabelecer, para ambas as técnicas, quando a solução começa a fluir em regime constante (10s) e verificar o término da solução na região da descarga (100s).

II.5 – Condições Experimentais

Rede de difração: 590 linhas por milímetro com máscara de 3 cm de abertura posicionada sobre toda extensão da rede de difração.

Ângulo da rede de difração: 1000 abrangendo uma faixa de comprimento de onda de 228 a 348nm.

Fenda do espectrógrafo: 10 μ de largura e 2 mm de altura.

Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo: 47 cm, com lente condensadora.

Tempo de pré-exposição: 10 segundos.

Tempo de exposição: 90 segundos.

Auto-transformador: 80%.

Indutância: $40\mu\text{H}$.

Capacitância: $0,0025\mu\text{F}$.

Distância entre os eletrodos analíticos: 3 mm.

Distância entre os eletrodos auxiliares: 4 mm.

Número de descargas por meio ciclo: 7.

Placas fotográficas: 2 SA-1.

Revelação: 3 min., 18°C , revelador D-19 da "Eastman Kodak Company".

Fenda do microfotômetro: 5μ de largura e 0,7 mm de altura.

II.6 – Técnicas de Excitação Empregadas

As duas técnicas selecionadas, eletrodo poroso e eletrodo a vácuo, diferem entre si na maneira de introdução da solução na zona de descarga. Verificou-se a influência deste fato nos resultados analíticos pela comparação das técnicas em termos das precisões obtidas.

Técnica do Eletrodo Poroso:

Esta técnica utiliza o Eletrodo Poroso ("Porous Cup") que está esquematizado na Figura 1.

O eletrodo poroso, desenvolvido por Feldman⁽⁸⁾, consiste de um eletrodo de grafita com fundo poroso. A solução a ser analisada é introduzida em seu interior por meio de um conta-gotas longo. No início, a ponta do conta-gotas deve tocar o fundo do eletrodo e, à medida que a solução expelida vai preenchendo o eletrodo, o conta-gotas é retirado gradativamente. Este cuidado evita a formação de bolhas no interior do eletrodo que durante a descarga poderiam causar o extravasamento da solução.

Técnica do Eletrodo a Vácuo:

Esta técnica faz uso do Eletrodo a Vácuo ("Vacuum Cup"), desenvolvido por Zink⁽²⁵⁾. Ele se baseou na sugestão de Eichhoff e Picard⁽⁷⁾ em utilizar um eletrodo capilar para levar a solução até a zona de descarga.

O modelo proposto por Zink (Figura 2) consiste de um eletrodo especial montado num pequeno recipiente de Teflon. Durante a excitação, cada pulso da descarga cria uma pressão reduzida na região entre os eletrodos e a solução contida no recipiente de Teflon é aspirada através do canal axial do eletrodo e introduzida na zona de descarga.

Colocam-se aproximadamente 1,4 ml de amostra no recipiente de Teflon, volume suficiente para manter solução entre os eletrodos durante o tempo de excitação (100 s).

II.7 – Linhas Espectrais e Faixa Útil de Concentração

As linhas espectrais foram identificadas com auxílio de tabelas de comprimento de onda do National Bureau of Standards⁽¹⁶⁾.

Para cada elemento foram selecionadas uma ou mais linhas espectrais, de maneira a abranger toda a faixa útil de concentração (Tabela III). Para ambas as técnicas construíram-se as curvas analíticas com a média de cinco determinações de cada padrão.

II.8 – Precisão

Na avaliação da precisão dos métodos, os desvios padrão relativos foram calculados com vinte determinações, relativas a um ponto intermediário de cada curva analítica.

Para a técnica do eletrodo a vácuo realizou-se um estudo complementar. Cada eletrodo foi utilizado em 6 queimas consecutivas, e foram registradas 4 dessas séries (4 eletrodos, totalizando 24 determinações). Os cálculos de precisão foram refeitos considerando e desprezando a primeira queima de cada série de 6, isto é, com 24 e 20 determinações respectivamente, para verificar a existência do efeito de absorção p a grafita observado por Bass e Soulati⁽³⁾.

II.9 – Exatidão

Para avaliar a exatidão, fez-se a análise, pelas duas técnicas estudadas, de padrões procedentes do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (n^{os}. 22, 24 e 26) e do National Bureau of Standards (SRM 346 e SRM 346).

Calculou-se o erro relativo entre a média das medidas (triplicata) e o valor nominal apresentado pelo certificado do padrão.

Tabela III

Linhas Espectrais Utilizadas na Construção das Curvas Analíticas

ELEMENTO	LINHA ANALÍTICA (nm)	FAIXA ÚTIL DE CONCENTRAÇÃO (%)
Cr mio	Cr (II) 313,21 Cr (I) 299,66	0,1 – 3,0 3,0 – 30
Níquel	Ni (I) 301,20 Ni (I) 305,43	0,1 – 5,0 2,5 – 20
Molibdênio	Mo (II) 281,62 Mo (II) 264,65	0,1 – 1,0 0,5 – 5,0
Manganês	Mn (II) 293,31 Mn (II) 255,86	0,1 – 1,0 0,5 – 5,0
Cobre	Cu (I) 327,40	0,1 – 1,0
Vanádio	V (II) 310,23	0,1 – 1,0
Ferro	Fe (I) 280,45	padrão interno
Ferro	Fe (I) 309,16	padrão interno
Cobalto	Co (I) 304,40	padrão interno

As Tabelas VII e VIII apresentam os desvios relativos segundo a aplicação das duas técnicas, utilizando o ferro como padrão interno. As Tabelas IX e X apresentam esses resultados quando do emprego do cobalto como padrão interno.

Para uma melhor visualização dos resultados, as Tabelas XI e XII reúnem os erros relativos decorrentes do uso do padrão interno (Fe ou Co) e os decorrentes de sua exclusão.

II.10 – Efeito da Matriz

A fim de se verificar um possível efeito entre elementos, preparou-se um novo padrão (Tabela IV), conforme o procedimento já descrito.

Esse padrão possui composição bem diferente dos anteriores: os teores de Ni e Cr são elevados, em detrimento do teor de ferro, possibilitando o estudo de interferências desses elementos sobre os demais.

Registraram-se os espectros (em triplicata) referentes à série de padrões 1 a 7 (Tabela II) e os referente ao padrão 8 (Tabela IV), pela técnica do eletrodo a vácuo.

Comparou-se a intensidade da raia correspondente a um elemento, presente numa mesma concentração e em padrões diferentes (padrão nº 8 e série padrão nº 1 a nº 7; as razões de intensidades (I/I_{Fe}) também foram comparadas.

Tabela IV

Composição (% em massa) do Padrão de Aço Inoxidável

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DO PADRÃO (%)
	Nº 8
Cr	30
Ni	20
Mo	0,2
Mn	0,2
Cu	0,2
V	0,2
Fe	49,2

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – Observações Gerais

As técnicas por solução estudadas encontram grande aplicação na análise espectrográfica de diferentes tipos de aços, pois nem sempre se dispõe de padrões metálicos com composição muito diversificada.

As técnicas são rápidas e simples. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados a fim de evitar a corrosão das garras de fixação dos eletrodos, da lente condensadora e da câmara de excitação. Durante este trabalho, as peças mencionadas foram lavadas no final de cada análise. Sugere-se, entretanto, alguns cuidados adicionais como impermeabilização das laterais do eletrodo poroso, maior responsável pelo ataque das garras de fixação; as paredes da câmara de excitação podem ser revestidas com placas de acrílico.

A reutilização de eletrodos é um aspecto importante pois se traduz em economia de material. O contra-eletrodo usado na técnica do eletrodo poroso possui ambas as extremidades planas, podendo ser utilizado dos dois lados. A literatura sugere que o contra-eletrodo na técnica do eletrodo a vácuo seja reapontado. Neste trabalho isso não foi feito pois o seu comprimento não permitiu a sua introdução no apontador. O eletrodo a vácuo foi reutilizado em diversas queimas (II.8 e III.2).

III.2 – Precisão

O grande responsável pela boa precisão obtida para ambas as técnicas foi o padrão interno (Fe ou Co). A Tabela V mostra que os desvios padrão relativos com uso do padrão interno são, pelo menos, duas vezes melhores que sem padrão interno, para ambas as técnicas.

Tabela V

Desvios Padrão Relativos (%) Calculados a Partir de 20 Determinações, com Padrão Interno (Fe ou Co) e sem Padrão Interno (sem P.I.)

ELEMENTO	DESVIOS PADRÃO RELATIVOS (%)					
	TÉCNICA DO ELETRODO POROSO			TÉCNICA DO ELETRODO A VÁCUO		
	SEM P.I.	Fe	Co	SEM P.I.	Fe	Co
Cr	18,3	5,5	11,2	14,4	4,4	7,1
Ni	21,7	4,6	4,2	26,8	5,2	4,8
Mo	11,9	5,2	4,2	19,4	4,3	7,2
Mn	19,1	9,2	7,3	19,8	3,7	9,1
Cu	32,3	14,6	10,3	26,2	4,3	11,2
V	16,4	7,0	5,3	18,8	3,2	6,2

Mesmo com a exclusão do padrão interno, era de se esperar uma boa precisão, já que a fonte de excitação empregada foi a centelha condensada de alta tensão, que é constituída por milhares de faíscas, o que reduz estatisticamente as flutuações da descarga. Entretanto, isso não ocorreu e a precisão sem padrão interno ultrapassa a tolerância considerada razoavelmente boa em espectrografia de emissão (15% – 20%)⁽¹⁾.

Pode-se afirmar que quando se emprega como padrão interno o ferro ou o cobalto, as precisões obtidas pelas duas técnicas são comparáveis.

Pela Tabela VI observa-se que os desvios padrão relativos, referentes a 24 e 20 determinações (considerando e omitindo, respectivamente, a primeira queima de cada grupo de seis, na técnica do eletrodo a vácuo), apresentam diferenças pouco significativas. Portanto, nesse caso, o efeito de absorção da solução pela grafita, mencionado por Bass e Soulati⁽³⁾ é desprezível.

Tabela VI

Desvios Padrão Relativos (%) para a Técnica do Eletrodo a Vácuo Relativos a 24 Determinações (C₁) e a 20 Determinações (C₂), (respectivamente, considerando e omitindo a primeira queima de cada grupo de seis)

ELEMENTO	DESVIOS PADRÃO RELATIVOS (%)	
	C ₁	C ₂
Cr	4,2	4,4
Ni	4,8	5,2
Mo	4,5	4,3
Mn	4,1	3,7
Cu	4,7	4,3
V	3,2	3,2

Uma explicação para a ausência desse fenômeno seria o longo tempo de exposição (90s, mais 15s de pré-queima) quando comparado com o tempo utilizado por Bass (60s, mais 15s de pré-queima). Além disso, ele utilizou o eletrodo da United Carbon Co. nº 6010 cuja grafita pode apresentar características diferentes das do eletrodo empregado neste trabalho.

III.3 – Exatidão

Os erros relativos para a técnica do eletrodo poroso, usando ferro como padrão interno, variam entre 4,5% e 95% (Tabela VII), enquanto que para a técnica do eletrodo a vácuo, oscilam entre 0,5% e 49% (Tabela VIII).

Os erros relativos para a técnica do eletrodo poroso, empregando cobalto como padrão interno, variam entre 1,3% e 50% (Tabela IX), enquanto que para a técnica do eletrodo a vácuo, oscilam entre 0% e 29% (Tabela X). Embora para ambas as técnicas a maior parte dos resultados apresentem um erro inferior a 20%, essa incidência é ainda mais acentuada para a técnica do eletrodo a vácuo (94% dos erros relativos estão abaixo de 20%).

As Tabelas XI e XII mostram que os erros relativos tendem a ser menores quando do uso do cobalto como padrão interno. Em alguns casos, torna-se indiferente o uso ou não do padrão interno. Deve-se lembrar, todavia, que a precisão das medidas sem padrão interno piora muito.

Garza⁽⁹⁾ em seu estudo de exatidão encontrou erros relativos da mesma ordem de grandeza que os deste trabalho. Ele atribuiu os erros relativos mais elevados a interferências de raios espectrais. Entretanto, as raios espectrais utilizadas neste trabalho parecem ser satisfatórias.

De maneira geral, a exatidão é da ordem da grandeza da precisão ou pior. Como em espectrografia de emissão, a tolerância para a precisão é de 15 – 20%, pode-se verificar que os erros relativos para a técnica do eletrodo a vácuo, utilizando o cobalto como padrão interno, estão dentro das expectativas. Ainda que alguns erros relativos sejam mais elevados, essa técnica se presta para a caracterização de aço inoxidável, pois, em geral, as especificações são dadas em faixas de concentração (Tabela I).

Tabela VII

Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela Técnica do Eletrodo Poroso, usando Ferro como Padrão Interno. Média (X), Valor Nominal (μ) e Erro Relativo (E)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,7	15,5	17,81	21,4	20,2	13,69	12,1	11,6	21,61	24,5	13,4	14,54	24,9	71,3
Ni	0,143	< 0,1	-	9,93	10,8	8,8	0,413	0,295	28,6	3,94	7,7	95,4	25,8	> 20	-
Mo	-	-	-	2,54	2,71	6,7	0,070	< 0,1	-	-	0,109	-	1,3	1,66	27,7
Mn	0,804	0,84	4,5	1,50	1,96	30,7	0,713	0,82	15,0	9,15	> 5	-	1,48	2,29	54,7
Cu	0,050	< 0,1	-	0,039	< 0,1	-	0,029	< 0,1	-	-	0,227	-	0,22	0,408	85,5
V	-	< 0,1	-	-	< 0,1	-	-	< 0,1	-	0,058	< 0,1	-	0,25	0,340	36,0

Tabela VIII

Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela Técnica do Eletrodo a Vácuo, Usando Ferro como Padrão Interno. Média (X), Valor Nominal (μ) e Erro Relativo (E)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 342		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,6	16,1	17,81	17,2	3,4	13,69	10,4	24,0	21,61	21,6	0,05	14,54	21,7	49,2
Ni	0,143	0,081	43,4	9,93	11,2	12,8	0,413	0,254	38,5	3,94	5,37	36,3	25,8	> 20	-
Mo	-	-	-	2,54	3,08	21,3	0,070	< 0,1	-	-	0,178	-	1,3	1,08	16,9
Mn	0,804	0,88	9,5	1,50	1,82	21,3	0,713	0,78	9,4	9,15	> 5	-	1,48	2,04	37,8
Cu	0,050	< 0,1	-	0,039	< 0,1	-	0,029	< 0,1	-	-	0,155	-	0,22	0,325	47,7
V	-	< 0,1	-	-	< 0,1	-	-	< 0,1	-	0,058	< 0,1	-	0,25	0,328	31,2

Tabela IX

Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela Técnica do Eletrodo Poroso, usando Cobalto como Padrão Interno. Média (X), Valor Nominal (μ) e Erro Relativo (E)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,0	19,8	17,81	16,5	7,4	13,69	10,1	26,2	21,61	19,8	8,4	14,54	12,4	14,1
Ni	0,143	-	-	9,93	9,8	1,3	0,413	0,208	49,6	3,94	4,8	21,8	25,8	19,6	24,0
Mo	-	-	-	2,54	2,30	9,4	0,070	-	-	-	0,098	-	1,3	0,852	34,5
Mn	0,804	0,82	2,0	1,50	1,75	16,7	0,713	0,67	6	9,15	> 5	-	1,48	1,36	8,1
Cu	0,050	< 0,1	-	0,039	< 0,1	-	0,029	< 0,1	-	-	0,091	-	0,22	0,134	39,1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,058	< 0,1	-	0,25	0,193	22,8

Tabela X

Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela Técnica do Eletrodo a Vácuo usando Cobalto como Padrão Interno. Média (X), Valor Nominal (μ) e Erro Relativo (E)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,5	16,7	17,81	19,9	11,7	13,69	12,5	8,7	21,61	22,9	6,0	14,54	15,4	5,9
Ni	0,143	< 0,1	-	9,93	11,3	13,8	0,413	0,292	29,3	3,94	4,55	15,5	25,8	>20	-
Mo	-	-	-	2,54	2,68	5,5	0,070	< 0,1	-	-	0,114	-	1,3	1,29	0,8
Mn	0,804	0,73	9,2	1,50	1,66	10,7	0,713	0,71	0,42	9,15	> 5	-	1,48	1,62	9,5
Cu	0,050	< 0,1	-	0,039	< 0,1	-	0,029	< 0,1	-	-	0,128	-	0,22	0,223	1,4
V	-	-	-	-	< 0,1	-	-	< 0,1	-	0,058	< 0,1	-	0,25	0,250	0

Tabela XI

Erros relativos (%) da Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT),
pela Técnica do Eletrodo Poroso, com Padrão Interno (Fe ou Co) e Sem Padrão Interno (sem PI)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 348		
	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co
Cr	26,6	15,5	19,8	3,4	20,2	7,4	27,0	11,6	26,2	22,3	13,4	8,4	41,5	71,3	14,7
Ni	-	-	-	5,7	8,8	1,3	35,8	28,6	49,6	21,8	95,4	21,8	44,6	-	24,0
Mo	-	-	-	13,8	6,7	9,4	-	-	-	-	-	-	49,2	27,7	34,5
Mn	5,5	4,5	2,0	16,7	30,7	16,7	20,6	15,0	6	-	-	-	22,3	54,7	8,1
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,9	85,5	39,1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,0	36,0	22,8

Tabela XII

Erros Relativos (%) da Análise dos Padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT),
pela Técnica do Eletrodo a Vácuo, com Padrão Interno (Fe ou Co) e Sem Padrão Interno (sem PI)

ELEMENTO	IPT - 22			IPT - 24			IPT - 26			NBS - 346			NBS - 348		
	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co	sem PI	Fe	Co
Cr	12,4	16,1	16,7	22,5	3,4	11,7	14,5	24,0	8,7	6,5	0,05	6,0	13,3	49,2	5,9
Ni	11,2	43,4	-	31,5	12,8	13,8	14,8	38,5	29,3	18,0	36,3	15,5	-	-	-
Mo	-	-	-	14,2	21,3	5,5	-	-	-	-	-	-	22,3	16,9	0,8
Mn	6,7	9,5	9,2	6,7	21,3	10,7	3,8	9,4	0,4	-	-	-	12,2	37,8	9,5
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,3	47,7	1,4
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,2	31,2	0

III.4 – Efeito da Matriz

Pela Tabela XIII pode-se afirmar que não houve mudança significativa nos valores das intensidades (I) quando se varia a composição do padrão, mostrando, nesse caso, não existir efeito de interferência entre elementos. A razão das intensidades (I/I_{Fe}) varia, quando deveria permanecer constante. Essa variação é sempre para um valor mais alto quando a concentração de ferro é menor (padrão 8). Isso mostra que o uso do ferro como padrão interno acarreta um erro de exatidão maior. Faz-se, então, necessário correções. A literatura^(5,11,12,21) apresenta métodos matemáticos para calcular fatores de correção no caso de se utilizar como padrão interno o componente de teor mais alto cuja concentração varia tanto nos padrões como nas amostras. Essas correções são feitas preferencialmente, em análises diretas de amostras metálicas. No caso de análise por solução, a adição de um outro elemento (neste trabalho, cobalto) funcionando como padrão interno, é simples e facilita os cálculos.

Tabela XIII

Valores de Intensidade (I) e da Razão de Intensidades (I/I_{Fe}) do Espectro Referente ao Elemento, Presente numa mesma Concentração no Padrão 8 e em Um dos Padrões da Série 1 a 7.
Os Resultados são Médias de 3 Valores. Técnica do Eletrodo a Vácuo

CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO	SÉRIE PADRÃO: 1 a 7		PADRÃO 8	
	I	I/I_{Fe}	I	I/I_{Fe}
30% Cr	6,3	1,7	6,2	2,1
20% Ni	11,3	3,3	10,4	4,2
0,2 % Mo	2,5	0,6	2,5	0,8
0,2 % Mn	2,6	0,6	2,5	0,8
0,2 % Cu	5,5	1,4	5,5	2,2
0,2 % V	4,2	1,0	4,2	1,7

III.5 – Aplicação do Método

As técnicas descritas têm sido aplicadas na determinação dos elementos Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V em diversas amostras de aço inoxidável (VC-150, VT-15, V-316L, V-316, V-347, VC-140, AISI-304) procedentes do Centro de Aplicações de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e na Indústria (CARREI-IPEN) e do "Projeto Puro" da Área de Processos Especiais (APE-IPEN).

Essas técnicas podem também ser adaptadas à análise de outros tipos de aço desde que os padrões sejam preparados de modo similar e as amostras dissolvidas convenientemente. Assim, foram analisadas seis amostras de aço-nióbio provenientes do CARREI-IPEN.

III.6 – Considerações Finais

As técnicas estudadas apresentaram precisões comparáveis. Entretanto, a técnica do eletrodo a vácuo é preferível à do eletrodo poroso pois apresentou erros relativos inferiores.

O método estudado é bastante versátil, podendo ser estendido a outros tipos de ligas, tais como, bronze, latão, ligas de cobre, de chumbo, de estanho, etc.

III.7 – Descrição Geral do Método

Dissolvem-se 2g de aço inoxidável em aproximadamente 30mL de água régia (1:2) a quente. Após a dissolução completa da amostra, transfere-se para um balão volumétrico de 100mL e completa-se com água régia (1:3). Retira-se uma alíquota de 10mL dessa solução, à qual se adiciona 2mL de uma solução de cobalto de concentração de 1mg/mL.

O espectro referente à amostra é registrado em triplicata, pela técnica do eletrodo a vácuo, segundo as condições experimentais descritas no ítem II.5. Utiliza-se um mesmo eletrodo para três queimas consecutivas, apenas adicionando-se mais solução quando necessário.

ABSTRACT

Two spectrographic solution techniques, "Porous Cup" and "Vacuum Cup", were investigated in order to determine the minor constituents (Cr, Ni, Mo, Mn, Cu and V) of stainless steels.

Iron and cobalt were experimented as internal standards. The precision varied from 4 to 11% for both spectrographic techniques, in which cobalt was used as international standard.

Certified standards from National Bureau of Standards and Instituto de Pesquisas Tecnológicas were analysed to verify the accuracy of both techniques. The best accuracy was obtained with the Vacuum Cup technique.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1961.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. *Methods for emission spectrochemical analysis*. 3ed. 1960.
3. BASS, S. T. & SOULATI, J. The effect of graphite absorption using vacuum cup electrodes by spark techniques. *Appl. Spectrosc.*, 17(1):14-7, 1963.
4. BUI LONG BIEN. A new electrode used in emission spectrographic analysis of solutions. *Tap San Hoa Hoc*, 17(4):20-3, 1979 apud *Chemical Abstracts*, 93:18429b.
5. COULIETTE, J. H. Spectrographic determination of nickel and chromium in stainless steel. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15:732-4, 1943.
6. ECKHOUT, J.; CRUSE, J.; GILLIS, J. Étude sur l'analyse spectrale des aciers fortement alliés. *Rev. Universelle mines*, 7:440-7, 1951.
7. EICHHOFF, H. S. & PICARD, K. Eine Kapillarelektrode aus Metall zur direkten spektrochemischen Untersuchung von Lösungen. *Spectrochim. Acta*, 7:396-7, 1955/6.
8. FELDMAN, C. Direct spectrochemical analysis of solutions. *Anal. Chem.*, 21:1041-5, 1949.
9. GARZA, R. G. *Standardization of a spectrographic method for the determination of constituents in low-alloy steels*. Livermore, USA, California Univ., Lawrence Livermore Lab., Aug, 1974. (UCID-16627).
10. GLASSTONE, S. *Principles of nuclear reactor engineering*. New Jersey, Van Nostrand, 1955.
11. HASLER, M. F. & HARVEY, C. E. Quantitative spectrographic analysis of stainless steels. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15:102-7, 1943.
12. HURWITZ, J. K. & CONVEY, J. Analysis of the excitation characteristics of spectra emitted by ferrous alloys. *J. Opt. Soc. Am.*, 42(1):24-30, 1952.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

13. LEAO, E. C.; HOBART, E. W.; FORNWALT, D. E. General method for analysing refractory metal alloys using the vacuum-cup electrode. *Appl. Spectrosc.* 20:400-3, 1966.
14. MALMSTADT, H. V. & SCHOLZ, R. G. Emission spectrochemical analysis of V and Fe in titanium tetrachloride. Spark-in-spray excitation method. *Anal. Chem.*, 27:881-3, 1955.
15. MCKAVANEY, J. P. & VASSILAROS, G. L. Spectrographic solution procedures for the determination of some less familiar elements in iron and nickel base alloys. *Anal. Chem.*, 34:384-48, 1962.
16. MEGGERS, W. F.; CORLISS, C. H.; SCRIBNER, B. F. *Tables of spectralline intensities*. Washington, National Bureau of Standards, 1961.
17. MUIR, S. & AMBROSE, A. D. A solution method of spectrographic analysis. *J. Iron Steel Inst. (London)*, 177:400-5, 1954.
18. PAGLIASOTTI, J. P. & PORSCHE, F. W. Spectrographic determination of P in lubricating oil by solution excitation. *Anal. Chem.*, 23:198-200, 1951.
19. PECK, E. S. Quantitative spectrographic determination of Hf in tungsten by a vacuum cup solution method. *Anal. Chem.*, 40:324-7, 1968.
20. PIERUCCI, M. & BARBANTI-SILVA, L. *Nuovo Cimento*, 17:275-9, 1940 apud PAGLIASOTTI, J. P. & PORSCHE, F. W. Spectrographic determination of P in lubricating oil by solution excitation. *Anal. Chem.*, 23:198-200, 1951.
21. POST, C. B.; SCHOFFSTALL, D. G.; HURLEY, G. Dilution factor in spectrochemical analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17:412-6, 1945.
22. ROZSA, J. T. Spectrograph technique on the charging floor. *Iron Age*, 157(13):42-6, 1946.
23. SCHALGE, A. L. & RUSSEL, J. Spectroscopy tricks. A spark-in-spray attachment for commercially available arc-spark stands. *Appl. Spectrosc.*, 17:168-9, 1963/64.
24. WAGGONER, C. A. Determination of major constituents in alloy steels by spectrographic solution methods. *Appl. Spectrosc.*, 13:31-3, 1959.
25. ZINK, T. H. A "vacuum-cup" electrode for the spectrochemical analysis of solutions. *Appl. Spectrosc.*, 13(4):94-7, 1959.

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Caixa Postal, 11049 – Pinheiros

CEP 05508

01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011

Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR

Telex – (011) 23592 · IPEN · BR