

Congresso Anual

associação brasileira de metais

44.º Congresso Anual - 89

009.063
C749C

**METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS - COMFTT
ENSAIOS DE MATERIAIS E CONTROLE DE QUALIDADE - COEMA**

VOLUME 1

**COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X E ICP PARA ANÁLISE DE ALTAS LIGAS
NO ESTADO SÓLIDO**

**AMADEU LOMBARDI NETO :
LUIZ CARLOS CASTELETTI ²**

RESUMO

O controle rápido e seguro nos processos de fundição, do ponto de vista de composição química, está intimamente relacionado ao sucesso na produção de ligas metálicas.

Os equipamentos existentes para tal fim eram bastante específicos e adequados à condições especiais, ou exigentes de elevado número de padrões, o que os tornavam inviáveis em várias situações, a exemplo da Espectrometria por Fluorescência de Raios-X. Com o advento, em 1963, do espectrômetro a plasma com acoplamento indutivo (ICP) para amostras sólidas, a maioria destas dificuldades deixaram de existir.

Neste trabalho procedeu-se a comparação entre os principais tipos de equipamentos existentes, e comprovou-se a superioridade do espectrômetro à plasma ICP para sólidos.

ABSTRACT

The benefits of the Solid Sampling ICP (SS ICP) technique for the analysis of high alloys are presented and some facts of this new technique are discussed. The "global" calibration of nickel base alloys is used to illustrate the powerful capability of this method, in fast chemical analyzes. These features have never been available before, and can reduce substantially the operational costs of an analytical lab used for chemical control of melts.

¹Engenheiro de Materiais, aluno de doutorado do Departamento de Materiais da EESC-USP - São Carlos - SP

²Engenheiro de Materiais, MSc. e Dr. Eng^o, Professor do Departamento de Materiais da EESC-USP - São Carlos - SP

1 - Introdução

Um dos principais fatores limitantes no desenvolvimento ou produção de ligas metálicas de altos desempenho e qualidade é o controle adequado da composição química das mesmas.

Os equipamentos normalmente utilizados são limitados a condições bastante específicas de uso. Por exemplo, a técnica de Fluorescência de Raio-X que embora apresente bom desempenho em altas concentrações, é particularmente sensível a efeitos de matriz, sendo que se uma mesma liga estiver no estado fundido, trabalhada ou tratada termicamente, exigirá um programa analítico específico para cada situação.

Os equipamentos do tipo "Spark", apesar de bastante adequados nas análises de baixas ligas, dado seu desempenho e alta velocidade de operação, tem como inconveniente uma fonte de emissão luminosa que não é ópticamente fina, sofrendo de autoabsorção. Tal fato provoca uma perda de precisão na análise de elementos em altas concentrações. Além disso, tal fato leva à obtenção de uma curva de calibração não linear, que necessita de um elevado número de padrões para sua determinação, padrões estes de difícil disponibilidade.

No caso das técnicas discutidas anteriormente, devido às suas limitações em termos de efeitos de matriz, torna-se também impossível uma calibração do tipo "global".

A técnica ICP para amostragem sólida¹⁻⁵ alia a rapidez da técnica "spark" com o desempenho analítico do plasma com amostragem líquida, com sua grande faixa de resposta dinâmica linear característica, para variações de concentrações de até 5 ordens de grandeza¹⁻⁵.

A fig-1 apresenta as precisões características do método "spark" e ICP sólido, como função da concentração.

2 - Materiais e Métodos

Descrição do equipamento

O equipamento utilizado na elaboração deste trabalho é um JarrelAsh ICAP 9000 SS. É constituído de uma fonte plasma de alta frequência (27 MHz), fonte "Spark" ECWS para amostragem sólida, comprimento focal de 0,75 m, rede de difração de 2400 linhas/mm convencional com comprimento de "blaze" de 270 nm, tocha plasma com nebulizador do tipo "cross flow", e eletrônica de controle e aquisição de dados. O equipamento possui 44 canais analíticos no policromador, que se situa no vácuo, e um canal sequencial regulável do tipo "Czerny-Turner", ao ar.

O controle de potência da fonte plasma é automático, garantindo assim que qualquer variação nas intensidades emitidas seja apenas função da variação da concentração dos elementos de interesse.

A fonte "Spark" trabalha com 17 Kvoults e 120 amperes de pico durante uma descarga.

O princípio da técnica baseia-se num amostrador de sólidos, uma fonte do tipo "spark", modificada para produzir um aerosol metálico que será injetado no plasma. A fig-2 mostra uma visão geral da técnica.

O aerosol metálico é gerado a partir de uma amostra sólida condutora, com superfície lixada e deve ser representativa da amostra². Na amostragem "spark" a superfície da amostra a ser analisada é atingida repetidamente por descargas elétricas unidirecionais de altas tensão e corrente. Os parâmetros tensão, corrente, e tempo de duração das descargas são controlados de maneira precisa pela fonte "spark". A cada descarga, material é arrancado da superfície da amostra e arrastado pela tubulação por meio uma corrente de argônio. A regulagem da altura do eletrodo, bem como a injeção de argônio são parâmetros importantes na formação do aerosol. As partículas produzidas neste processo necessitam ter granulometria controlada, pois a qualidade do sinal (estabilidade e nível do sinal) dependem basicamente da correta regulagem desses parâmetros. Se as partículas resultantes forem muito grandes pode-se obter a incompleta dissociação destas². Por esta razão a configuração básica do amostrador "spark" é fixa podendo-se variar a potência, frequência de descarga e 2mm na distância do eletrodo até a amostra. A fig-3 mostra um desenho em corte do amostrador sólido.

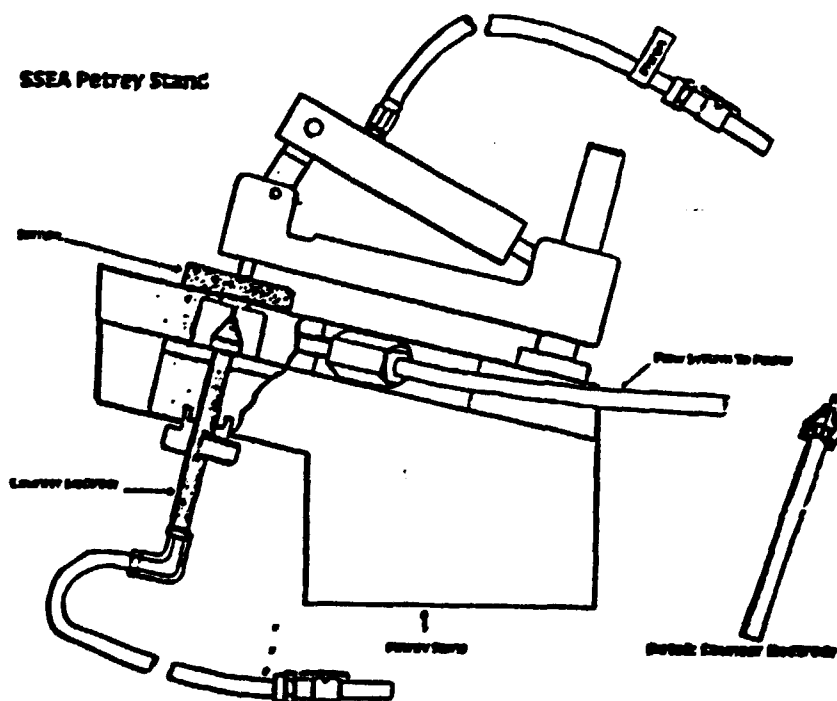


Fig-3 Porta amostra "spark" para amostragem sólida

O aerosol é injetado na câmara de mistura do nebulizador e sobe até a tocha, onde ocorre o aquecimento do argônio utilizando-se uma bobina de indução trabalhando a 27 Mhz, com o controle automático de potência. As temperaturas atingidas chegam a 10.000 °C na região toroidal mais quente e a medida que se afasta desta região de indução, onde toda a potência é despejada, a chama começa a esfriar. A região analiticamente útil encontra-se na faixa de 6.000 a 7.000 °C. Esta região é escolhida levando-se em conta a melhor relação sinal ruído para os elementos a serem analisados. Como cada elemento tenderá a produzir uma maior emissão em uma determinada posição da chama, esta escolha é um compromisso entre os elementos existentes. A fig-4 mostra um desenho esquemático da tocha plasma.

A radiação emitida por essa região é refletida através de espelhos, num caminho purgado com argônio para que não ocorra a absorção de certas linhas analíticas pela umidade do ambiente, até a fenda de entrada do policromador que se encontra no vácuo.

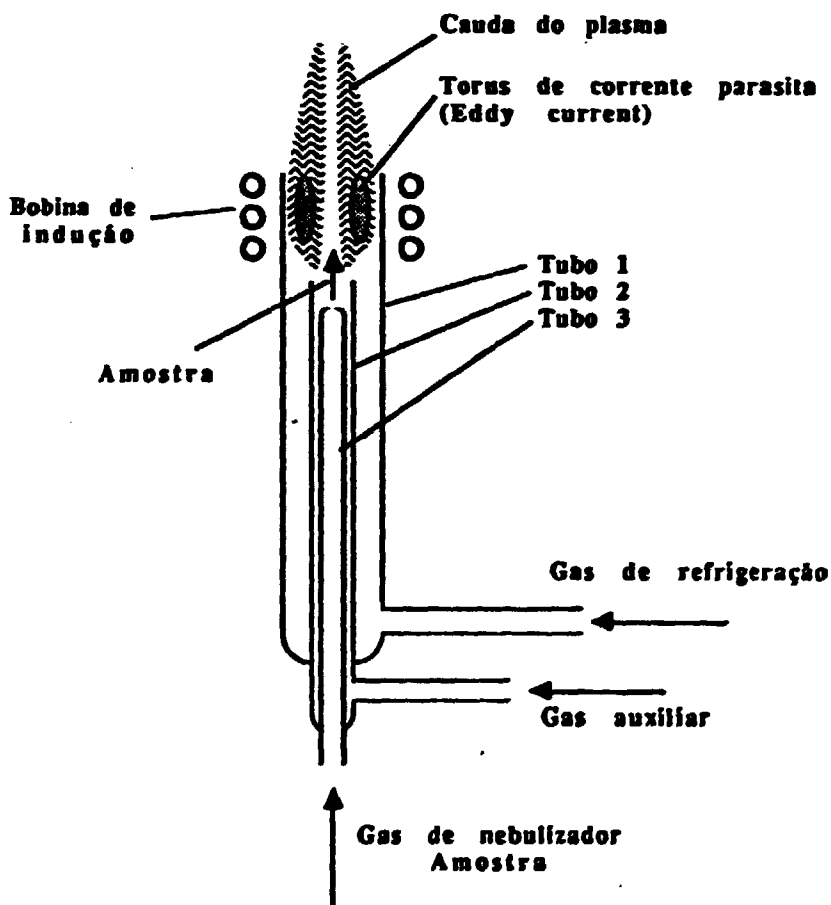


Fig-4 Desenho esquemático da tocha plasma

O feixe de radiação entra através do "reflector plate", controlado pelo computador e atinge a rede de difração, sendo dispersado nos vários comprimentos de onda que o compõe. Os comprimentos de onda de interesse são quantificados através dos fotomultiplicadores e guardados na memória do controlador. Ao fim da "queima" da amostra estes dados são transmitidos ao computador mestre. O computador mestre possui todas as curvas de calibração para uma determinada linha analítica em cada um dos programas analíticos calibrados anteriormente e converte a radiação em concentração. O resultado em concentração é mostrado na tela do computador e impresso. O canal analítico sequencial é tratado como um outro canal analítico qualquer, devendo ser manualmente regulado para o comprimento de onda de interesse. Após cada queima o resultado é apresentado na tela com o nome do elemento desejado.

O método descrito acima alia a facilidade e rapidez da preparação de amostra do método "spark" com o desempenho analítico do método plasma. Uma das consequências diretas de tal união é a rapidez de análise (90s) e a facilidade de implementação de todo processo analítico: escolha e aquisição de padrões, calibração, amostragem e análise de desconhecidos.

A performance do método ICP deve-se basicamente a:

- Estabilidade de emissão.
- Alta temperatura em atmosfera inerte em que a amostra é excitada e seu tempo de residência na chama plasma.
- Ausência de autoabsorção mensurável.

A estabilidade de emissão contribui bastante para o excelente limite de detecção desta técnica, que em várias situações é dos melhores conhecidos.

A alta temperatura em atmosfera inerte e o grande tempo de permanência da amostra, garante que esta se encontra completamente dissociada e ionizada, sendo portanto inexistentes as interferências devidas a produtos de combustão ou moléculas não dissociadas.

A ausência de autoabsorção ocorre dada a forma da chama ICP que não permite a existência de uma camada de átomos frios na parte mais externa da chama, que poderia absorver parte da radiação emitida. Como consequência obtemos curvas de calibração lineares para variações de até 5 ordens de grandeza de concentração. Desta maneira o número necessário de padrões sólidos para a sua calibração fica drasticamente reduzido, sendo possível o método de calibração "global", que possibilita a análise de vários tipos de liga num único programa analítico.

O método de calibração "global" é impossível de ser executados por outras técnicas analíticas, como "spark" ou espectrômetro de Raios-X.

As curvas de calibração do plasma ICP para sólidos são lineares, sendo que possíveis discrepâncias devem ser atribuídas a interferências interelementares. A rotina de calibração constitui de "software" gráfico onde se utiliza regressão linear. Quando ocorre alguma interferência

utiliza-se a regressão linear múltipla para sua correção. Os parâmetros utilizados na calibração são normalmente a razão de intensidade (IR) X razão de concentração (CR), dada a grande variação do "internal standard". No caso em que isto não se verifica utiliza-se razão de intensidade (IR) X concentração (C).

No caso de desenvolvimento de padrões utiliza-se o equipamento com amostragem líquida, usando-se padrões sintéticos. As amostras sólidas assim analisadas, posteriormente serão utilizadas na execução de programa analítico no estado sólido, que poderá ser utilizado no controle de corridas.

Padrões Utilizados

Os padrões utilizados na calibração das ligas base níquel são amostras analisadas, para a maioria dos casos, sendo grande parte destas de origem norte-americana da Bremer Standards. O padrão nº 43, de Nimonic, é fornecido pela BAS. O padrão 92 é uma amostra analisada, de procedência americana, da liga Stellite 32, que pode ser incluída no programa base níquel "global" visto que 21,76 % de níquel e a pequena influência de efeitos de matriz já permite considerá-la como base níquel para fins de calibração. Com exceção do padrão 43, que foi fornecido com resultado de 5 análises, todos os outros apresentavam apenas uma análise por elemento, tratando-se do valor médio das análises de vários laboratórios.

O procedimento de preparo das amostras consiste no lixamento das mesmas com lixa grana 80, a seco.

A seguir as amostras são colocadas no amostrador sólido e sua queima é executada durante 90 s. O resultado da análise é mostrado na tela do computador e impresso. Estes valores, quando da queima de padrões, são utilizados para a calibração do equipamento. Para este fim utiliza-se software específico, que, através de regressão linear ajusta uma função aos dados levantados experimentalmente. Se for detectada alguma interferência, utiliza-se a regressão linear múltipla.

3 - Resultados

A tabela-1 apresenta os resultados das curvas de calibração.

elemento	Ac	Al	correlação	erro ajuste	Interferências
C	0,4466	77,35	0,9994	0,066	-
Si	0,1051	373,46	0,9994	0,401	-
Mn	0,1233	294,87	0,9934	0,108	-
Cr alto	0,1700	0,4685	0,9998	0,056	Mo = 0,0014
Cr baixo	0,3154	792,52	0,9928	0,206	Mn = 0,0526 Si = 0,0493
Mo	0,0036	2,5919	0,9907	0,253	Fe = 0,1041
Ti	0,4699	485,22	0,9998	0,099	Co = 0,0125 Fe = 0,0026
W	-3,035	210,27	0,9999	0,0734	Mo = 0,0434
Co alto	0,0177	0,6427	0,9997	0,011	-
Co baixo	0,0493	597,50	0,9999	0,295	Mo = 0,0005 Cr = 0,0006
Al	0,0490	193,25	0,9999	0,027	Mo = 0,0142 Co = 0,0303
Cu	0,1387	898,73	0,9963	0,318	Si = 0,0760
Fe	0,3717	553,39	0,9995	1,184	Cr = 0,0023

Tabela-1 Calibração de ligas base Ni "global".

Os resultados completos das calibrações dos elementos acima são apresentados nas 8 tabelas no final deste trabalho.

4 - Discussão e conclusões

Os resultados apresentados mostram a grande resposta dinâmica linear do método ICP, mesmo com as grandes variações de composições existentes neste programa analítico. Este tipo de desempenho é sem precedentes em análise instrumental rápida.

Quando possível (número de padrões suficientes) efetua-se a calibração utilizando-se mais de um fotomultiplicador para o mesmo elemento. Desta maneira foram utilizados dois canais analíticos para cada um dos elementos Cr e Co, um para baixas concentrações e outro para altas concentrações. Este procedimento aumenta a precisão da análise.

A calibração do elemento Fe e Co mostra a capacidade da técnica de calibração tipo "global", que é possível neste equipamento. No caso do Co a inclusão de uma liga Stellite facilita a determinação de interferências e confirma a linearidade das curvas de calibração desta técnica.

A análise para elementos como Si, Mn, Ti, Al e Cu mostra o excelente desempenho da técnica para baixas concentrações. Outra vantagem é que dada a linearidade do método analítico as calibrações podem ser extrapoladas para valores acima dos

de calibração, visto que as interferências já foram determinadas e corrigidas.

5 - Bibliografia

- [1] Ceccone, Ted et all, "Characterisation of Micro-Babington and Cross-Flow Type Nebulizers for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Applied Spectroscopy, Volume 42, n°1, pag. 177-179, 1988.
- [2] Prell, L. J. and Koirtjohann S. R., "Analytical Performance and Transport Studies Using Spark Sampling Followed by ICP Excitation with a Sequential Spectrometer", Applied Spectroscopy, Volume 42, n°7, pag. 1221-1228, 1988.
- [3] Ono, A et all, "Direct Analysis of Solid Sample with Ultrafine Particle Generation/Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy", Applied Spectroscopy, Volume 41, n°6; pag. 970-976, 1987.
- [4] Raeymakers, B. et all, "A Characterization of Spark-Produced Aerosols by Automated Electron Probe Micro-Analysis", Applied Spectroscopy, Volume 42, n°1, pag. 142-150, 1988.
- [5] Kalivas, John H. "A Simplex Optimized Inductively Coupled Plasma Spectrometer with Minimisation of Interferences", Applied Spectroscopy, Volume 41, n°8, pag. 1338-1342, 1987.

ELEMENTO CARBONO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
92	1.5	1.4988
100	.58	.63613
97	.54	.49268
95	.22	.21381

ELEMENTO SILÍCIO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
99	5.35	5.4036
98	4.7	4.7590
97	3.66	3.5240
96	2.92	2.8161
92	1.15	1.1616
50	.6	.63347
55	.53	.52104
43	.46	.48881
78	.3	.32579
52	.21	.19857
77	.1	.12737

ELEMENTO MANGANÊS

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
68	.65	.65125
52	.6	.59518
49	.52	.53970
43	.35	.38645
77	.3	.28066
60	.23	.21843
78	.1	.07840

ELEMENTO CROMO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
92	25.7	25.663
43	19.4	19.901
55	17.18	16.864
52	16.32	16.028
68	15.31	15.543
60	.35	.16754

ELEMENTO MOLIBDÊNIO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
60	27.95	27.378
49	26.2	26.289
68	15.36	15.970
92	.16	.05898
77	.001	.09419

ELEMENTO TITÂNIO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
43	2.43	2.4324
55	.29	.26683
78	.15	.15693
52	.13	.09971
77	.06	.06501
68	.05	.05740

ELEMENTO TUNGSTÊNIO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
92	12.22	12.220
68	4.19	4.1855
60	.08	.07692
49	.07	.05245
48	.03	.05563

ELEMENTO COBALTO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
43	17	17.000
50	1.48	1.5004
49	1.03	1.0124
48	.86	.80532
77	.75	.77939
55	.63	.64287
52	.25	.22277
60	.14	.18036
68	.12	.12730

ELEMENTO ALUMINIO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
43	1.06	1.0598
52	.18	.17804
77	.1	.11108
68	.06	.06000
78	.02	.01165

ELEMENTO COBRE

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
51	.8	.77545
55	.42	.46599
60	.064	.05343
77	.04	.04073
52	.016	.00284
43	.001	.00105

ELEMENTO FERRO

IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO	CONCENTRAÇÃO CERTIFICADA	CONCENTRAÇÃO CALIBRADA
52	8.1	8.1302
55	7	7.3371
51	6.6	6.6002
68	6.53	6.5455
49	5.95	5.7513
92	5.13	5.1103
60	1.95	1.9057
77	.34	.32362
43	.25	.22195
78	.14	.13677