

GEORG BÖGEL NETO

ANÁLISE DA CONFIABILIDADE DO ENSAIO DE IDENTIFICAÇÃO DE LIGAS
ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Hugo Mathias

Guaratinguetá

2012

B574a Bögel Neto, Georg
Análise da confiabilidade do ensaio de identificação de ligas através de espectrometria por fluorescência de raios X / Georg Bögel Neto – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
50 f : il.
Bibliografia: f. 49-50

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
Orientador: Prof. Dr. Mauro Hugo Mathias

1. Análise espectral 2. Espectroscopia de fluorescência 3. Raios X
I. Título

CDU 543.42

**ANÁLISE DA CONFIABILIDADE DO ENSAIO DE IDENTIFICAÇÃO DE LIGAS
ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**


GEORG BÖGEL NETO

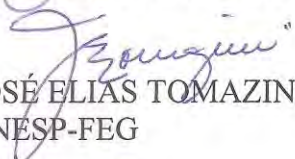
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM
ENGENHARIA MECÂNICA"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. ANTÔNIO WAGNER FORTI
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MAURO HUGO MATHIAS
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ ELIAS TOMAZINI
UNESP-FEG


Prof. Dr. MAURO PEDRO PERES
UNESP-FEG

Dezembro de 2012

DADOS CURRICULARES
GEORG BÖGEL NETO

NASCIMENTO	23/08/1988 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	Carlos Bögel Maria Zenóbia Gomes de Lima
2003/2005	Curso de Técnico em Mecânica Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá "Prof. Carlos Augusto Patrício Amorim" da Universidade Estadual Paulista.
2011	Curso de Inspetor de Equipamentos e Instalações Universidade Petrobras Campus do Rio de Janeiro.
2006/2012	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho à minha esposa e meu pais,
por toda a dedicação, apoio, compreensão e
incentivo, ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Jéssica pelo incentivo e apoio incondicional.

aos meus pais, Carlos Bögel e Maria Zenóbia por me criar, educar, incentivar e sempre serem exemplos na minha vida.

aos meus amigos pelas ajudas para realizar este trabalho.

à Petrobras pela oportunidade e fornecimento de subsídio para realizar este trabalho. Especialmente ao Téc. Gustavo Spera Alves e ao Eng. Adriano Eidi Yaedu, pelos auxílios na realização do trabalho.

ao meu orientador Prof. Dr. Mauro Hugo Mathias pelo apoio, ajuda e orientação neste trabalho.

“O futuro tem muitos nomes.
Para os fracos é o inalcançável.
para os temerosos, o desconhecido.
Para os valentes é a oportunidade.”

Victor Hugo

BÖGEL NETO, G. Análise da Confiabilidade do ensaio de identificação de ligas através de espectrometria por fluorescência de Raios X. 2012. 50 p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Em empresas químicas, petroquímicas e em refinaria de petróleo podem ser encontradas situações com pressões e temperaturas de trabalho muito altas, sendo que as ligas que compõem estes equipamentos devem possuir características específicas para tal. Como maneira de garantir que os materiais estejam conforme o projetado, as empresas possuem algumas técnicas específicas, e uma delas é a espectrometria por fluorescência de raios X, que permite sua aplicação em aparelhos pequenos e leves, o que garante a sua portabilidade no uso em campo. Esta técnica porém, possui algumas deficiências como a impossibilidade de detecção de carbono e outros elementos de baixo número atômico o que pode gerar falsas identificações de elementos não existentes na liga ou a não detecção de elementos existentes. Por isto, este trabalho estudou a confiabilidade deste método utilizando o aparelho Niton XL3t 800 e pode concluir que seus resultados são confiáveis e podem ser utilizados para auxiliar na garantia da integridade operacional das unidades de produção destas empresas.

PALAVRAS-CHAVE:

Espectroscopia, espectrometria, fluorescência, raios X, niton, análise de ligas, confiabilidade, xrf.

BÖGEL NETO, G. Analysis of Confiability of X-Ray Fluorescence Spectrometry test for identification of alloys. 2012. 50 p. Monograph (Undergraduate Work in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

In chemical industry, petrochemical and oil refinery may be found situations that working pressures and very high temperatures, and alloys that comprise such equipment must have specific characteristics such. As a way to ensure that the materials are as designed, companies have some specific techniques, and one of them is X-ray fluorescence spectrometry, which allows its application in devices small and lightweight, which ensures its portability in field use. This technique however, has some shortcomings such as the impossibility of detecting carbon and other elements of low atomic number which can generate false identifications of elements that are not in the league or non-detection of existing elements. Therefore, this study investigated the reliability of this method using the apparatus Niton XL3t 800 and may conclude that their results are reliable and can be used to assist in ensuring the operational integrity of the production units of these companies

KEYWORDS:

Spectroscopy, spectrometry, fluorescence, x-rays, Niton, alloys analysis, reliability, xrf.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dispositivo para polarização eletrolítica (NBR 15693, 2009)	17
Figura 2 - Mecanismo de fluorescência de raios X (KALNICKY e SINGHVI; 2001).....	19
Figura 3 – Efeito Auger (OLIVEIRA, 2000).	20
Figura 4 - Método WDXRF (OLIVEIRA, 2000).	22
Figura 5 - Método EDXRF (THERMO SCIENTIFIC, 2007)	23
Figura 6 - Niton XL3t 800 (THERMO SCIENTIFIC, 2007)	24
Figura 7 - Resultados para o elemento Ni.....	30
Figura 8 - Resultados para o elemento Cr.....	32
Figura 9 - Resultados para o elemento Mo	34
Figura 10 - Resultados para o elemento Fe.....	36
Figura 11 - Resultados para o elemento Nb.....	38
Figura 12 - Resultados para o elemento Ti	40
Figura 13 - Variação do erro para o elemento Ni	41
Figura 14 - Variação do erro para o elemento Cr	42
Figura 15 - Variação do erro para o elemento Mo	43
Figura 16 - Variação do erro para o elemento Fe	44
Figura 17 - Variação do erro para o elemento Nb.....	45
Figura 18 - Variação do erro para o elemento Ti.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos padrões com relação aos elementos estudados	26
Tabela 2 - Análises do Niton para o elemento Ni.....	28
Tabela 3 - Análises do Niton para o elemento Cr.....	30
Tabela 4 - Análises do Niton para o elemento Mo	32
Tabela 5 - Análises do Niton para o elemento Fe.....	35
Tabela 6 - Análises do Niton para o elemento Nb.....	37
Tabela 7 - Análises do Niton para o elemento Ti.....	38
Tabela 8 - Erro para o elemento Ni	41
Tabela 9 - Erro para o elemento Cr	42
Tabela 10 - Erro para o elemento Mo.....	43
Tabela 11 - Erro para o elemento Fe	44
Tabela 12 - Erro para o elemento Nb	45
Tabela 13 - Erro para o elemento Ti.....	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Materiais para realização de teste por pontos (NBR 15693, 2009)	16
Quadro 2 - Ligas identificáveis pelo Teste por Pontos (NBR 15693, 2009)	17

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivos.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1	Análise de Materiais	15
2.1.1	Teste por pontos (Via úmida).....	15
2.1.2	Espectrometria por fluorescência de raios X (XPS).....	18
2.1.2.1	Método WDXRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence).....	21
2.1.2.2	Método EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence).....	22
2.1.2.3	Niton XL3t 800.....	23
2.2	Elementos de liga importantes em refinarias.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1	Definição dos padrões a serem ensaiados:	26
3.2	Execução dos ensaios	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Análises do Niton	28
4.2	Análises dos erros	40
4.3	Simulação de resultados	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Na indústria no Petróleo, como consequência às altas temperaturas, altas pressões, grandes volumes e presença de fluidos perigosos e corrosivos, faz-se necessário a utilização de diversas ligas metálicas, garantindo a operação segura das unidades.

Devido à algumas ocorrências com fornecedores no passado, adotou-se a prática de se verificar se o material especificado no projeto é o mesmo que está sendo montado no campo através de métodos de análise de ligas, evitando-se falhas catastróficas nas plantas.

A espectrometria por fluorescência de raios X tem sido largamente utilizada na indústria do petróleo e de minérios, na identificação de composição química de ligas metálicas em recebimento de produtos ou em análise de falhas, e na análise de minérios em campo devido a sua portabilidade, facilidade de uso e rapidez.

Porém, sabe-se que este método possui algumas limitações que podem diminuir sua confiabilidade devido a possíveis erros inerentes à técnica.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é conhecer a qualidade de resposta do método de espectrometria por fluorescência através do analisador de ligas portátil Niton XL3t 800 em concentrações elevadas ou concentrações muito baixas de um determinado elemento químico, comparando os resultados obtidos pelo aparelho e os resultados de padrões certificados, tendo como produto final o conhecimento do comportamento do equipamento e do método e de suas deficiências através de curvas para correção dos valores informados pelo aparelho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Análise de Materiais

O crescimento industrial após a segunda metade do século XX vem aumentando de forma exponencial, o que estimulou um grande desenvolvimento em todas as áreas da indústria, e uma delas foi a química analítica. Devido à alta demanda por técnicas de análises cada vez mais rápidas e precisas, essa área evoluiu exponencialmente, sendo que hoje possuímos técnicas que garantem respostas precisas e em poucos segundos.

Existem diversas técnicas possíveis para análises químicas, desde as mais simples e tradicionais que são baseadas na técnica por via úmida até técnicas extremamente complexas como a espectrometria por fluorescência de raios X e a espectrometria por emissão ótica. As técnicas por via úmida são muito dependentes do fator humano, sendo que uma mesma técnica pode fornecer resultados diferentes, normalmente consegue-se boa reprodutibilidade, porém a exatidão não se mantém quando se altera o laboratório ou o executante da análise.

Hoje na Petrobras e em outras indústrias de óleo e gás, as técnicas mais utilizadas em campo são análise por via úmida, também conhecida por teste por pontos e a espectrometria por fluorescência de raios X devido a portabilidade de ambos, sendo que outras técnicas não portáteis são utilizadas em laboratório, como a espectrometria por emissão ótica.

2.1.1 Teste por pontos (Via úmida)

No Brasil esta técnica é padronizada pela norma ABNT NBR 15693 - Ensaio não destrutivos - Teste por pontos - Identificação de metais e ligas metálicas, inicialmente criada pela Petrobras como N-1591 devido à necessidade de uma norma nacional para a padronização do ensaio e posteriormente doada à ABNT.

Apesar da técnica de via úmida ser bastante complexa e desenvolvida nos laboratórios químicos, necessitando de vidrarias, bancadas, centrífugas, chapas-aquecedoras, balanças e diversos outros equipamentos sensíveis e caros, o teste por pontos foi desenvolvido para ser executado por pessoas que não possuam grandes conhecimentos em química, e para utilização em campo, em situações, muitas vezes desconfortáveis e insalubres.

O materiais necessários para se realizar o ensaio de teste por pontos, conforme NBR 15693 (2009) estão no Quadro 1.

Quadro 1 - Materiais para realização de teste por pontos (NBR 15693, 2009)

Materiais para Teste por Pontos
Escova de aço inoxidável.
Escova de aço-carbono.
Ímã.
Padrão metálico para cada material que se pretende identificar.
Dispositivo para eletrólise.
Bastão de vidro.
Papel-filtro
Frascos de vidro de 100 mL, de cor âmbar.
Frascos plásticos de 10 mL com conta-gotas.
Algodão.
Lixa ou esmerilhadeira
Soluções químicas

Esta técnica tem como características principais o baixo custo dos equipamentos e a portabilidade, sendo possível subir andaimes e escadas com todo o equipamento sem dificuldades. Constituindo uma técnica bastante simples e lenta se comparada às outras técnicas, dá-se pela preparação de uma área através de lixamento e limpeza, verificação do magnetismo, aplicação dos reagentes químicos e a comparação do corpo de prova com os padrões previamente conhecidos, limitando-se à visão do inspetor, sendo que portadores de daltonismo podem não ser capazes de diferenciar alguma cores do ensaio, e ligas pertencentes à mesma classe como a os aços AISI 304 e AISI 304L e os aços AISI da série 400 não são identificáveis entre si. Fatores climáticos também alteram o ensaio como a umidade relativa do ar e temperatura que podem alterar a velocidade de algumas reações, ou até impedi-las de ocorrerem.

O dispositivo para eletrólise, também conhecido como polarizador eletrolítico, conforme Figura 1 tem a função de acelerar as reações ou inverter a polarização da reação de maneira que esta ocorra.

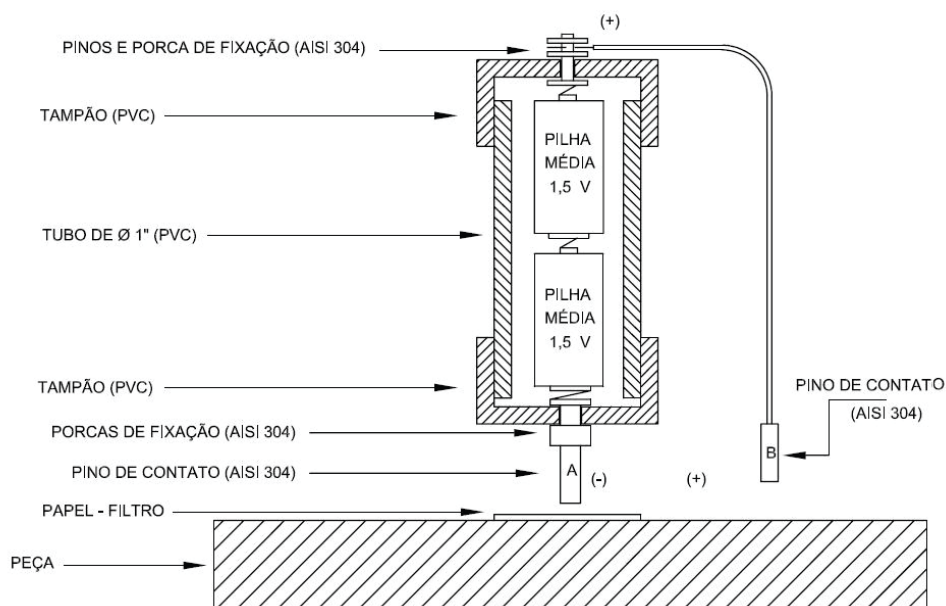


Figura 1 - Dispositivo para polarização eletrolítica (NBR 15693, 2009)

A partir deste método, é possível a identificação de 32 ligas diferentes, muitas delas amplamente utilizadas em refinarias, conforme pode ser visto no Quadro 2.

Quadro 2 - Ligas identificáveis pelo Teste por Pontos (NBR 15693, 2009)

Ligas Identificáveis pelo Teste por Pontos
Ferro fundido
Aço-carbono
AISI 4140 (aço com 1,00 % Cr - 0,25 % Mo)
AISI 4340 (aço com 0,80 % Cr - 0,25 % Mo - 1,80 % Ni)
Grau 1 (aço com 0,50 % Mo)
Grau 11 (aço com 1,25 % Cr - 0,50 % Mo)
Grau 22 (aço com 2,25 % Cr - 1,00 % Mo)
Grau 5 (aço com 5,00 % Cr - 0,50 % Mo)
Grau 7 (aço com 7,00 % Cr - 0,50 % Mo)
Grau 9 (aço com 9,00 % Cr - 1,00 % Mo)
AISI D3 (aço com 2,20 % C - 12,00 % Cr)
Aço níquel com 2,00 % a 4,00 % de Ni
AISI 304 (aço com 18,00 % Cr - 8,00 % Ni)
AISI 316 (aço com 18,00 % Cr - 12,00 % Ni - 2,00 % a 3,00 % Mo)
AISI 317 (aço com 19,00 % Cr - 13,00 % Ni - 3,00 % a 4,00 % Mo)
AISI 309 (aço com 25,00 % Cr - 12,00 % Ni)
AISI 310 (aço com 25,00 % Cr - 20,00 % Ni)

Ligas Identificáveis pelo Teste por Pontos
AISI 321 (aço com 18,00 % Cr - 10,00 % Ni – Ti (5X% C))
AISI 347 (aço com 18,00 % Cr - 11,00 % Ni – Nb (10X% C))
AISI 405 (aço com 12,00 % Cr - 0,08 % C máx.)
AISI 410 (aço com 12,00 % Cr - 0,15 % C máx.)
AISI 420 (aço com 13,00 % Cr - 0,15 % C mín.)
AISI 430 (aço com 17,00 % Cr - 0,12 % C máx.)
Cupro-níquel (70 % Cu e 30 % Ni ou 90 % Cu e 10 % Ni)
Latão não inibido (70 % Cu e 30 % Zn)
Latão inibido (70 % Cu e 30 % Zn com Sb ou As ou P)
Monel® ¹ (63 % Ni e 27 % Cu)
Inconel® ¹ (72 % Ni e 16 % Cr)
Stellite® ¹ (60 % Co e 28 % Cr)
Hastelloy B® ¹ (60 % Ni, 28 % Mo e 1 % Cr)
Hastelloy C® ¹ (55 % Ni, 15 % Mo e 16 % Cr)
Níquel (99 % Ni).

Pode-se concluir que ligas que não estiverem conforme suas respectivas normas ou ligas que não forem conhecidas poderão gerar falsas identificações ou confusões ao utilizar-se desta técnica, fato este que leva o inspetor de teste por pontos à recorrer frequentemente às técnicas mais avançadas sempre que houver dúvidas na execução do ensaio.

2.1.2 Espectrometria por fluorescência de raios X (XPS)

O crescimento e a diversificação das técnicas de análises de superfícies tiveram seu marco inicial na década de 1960 com o desenvolvimento da espectroscopia eletrônica – primeiro a espectroscopia de elétrons Auger, seguida de perto pela espectroscopia fotoeletrônica por raios X (MAGALHÃES, 2011).

Existem várias técnicas baseadas no princípio de excitação do átomo a ser analisado e análise da excitação obtida, e podem ser por emissão ou absorção atômica. O conceito de emissão e absorção atômica podem ser explicados com base na energia utilizada para a excitação dos átomos. Utilizando-se uma energia baixa, pode-se levar um elétron a um nível superior na sua órbita, e ao retirar a energia ele retorna a seu nível inicial, tanto quando se eleva o nível e quando se retorna ao nível inicial o elétron libera um espectro luminoso

¹ Monel®, Inconel®, Stellite®, Hastelloy B® e Hastelloy C® são nomes comerciais dos materiais.

característico, que se utilizando das ferramentas adequadas é possível detectá-lo e dependendo da intensidade do espectro numa amostra é possível quantificar o elemento. Nas técnicas de emissão, são utilizadas energias mais altas para excitar o átomo, assim é possível levar o elétron para vários níveis acima, sendo no retorno o salto de nível pode ser feito um a um ou diretamente, tendo vários caminhos a seguir, gerando vários espectros diferentes, a maioria se concentrando na faixa da luz visível ao ultravioleta, esta técnica é utilizada na Espectrometria por Emissão Ótica. Outra técnica por emissão consiste em utilizar uma energia ainda maior, que faz com que o elétron seja removido do átomo, e um outro átomo em um nível energético maior o substitua liberando uma energia na forma de fóton com espectro na faixa dos raios X, este é o princípio básico da Espectrometria por Fluorescência de Raios X.

A energia liberada ou absorvida numa transição de nível depende do nível e do raio do átomo, pois a transição de um mesmo nível para outro em átomos diferentes, emitirá um espectro diferente o que fará com que cada elemento tenha seus espectros definidos.

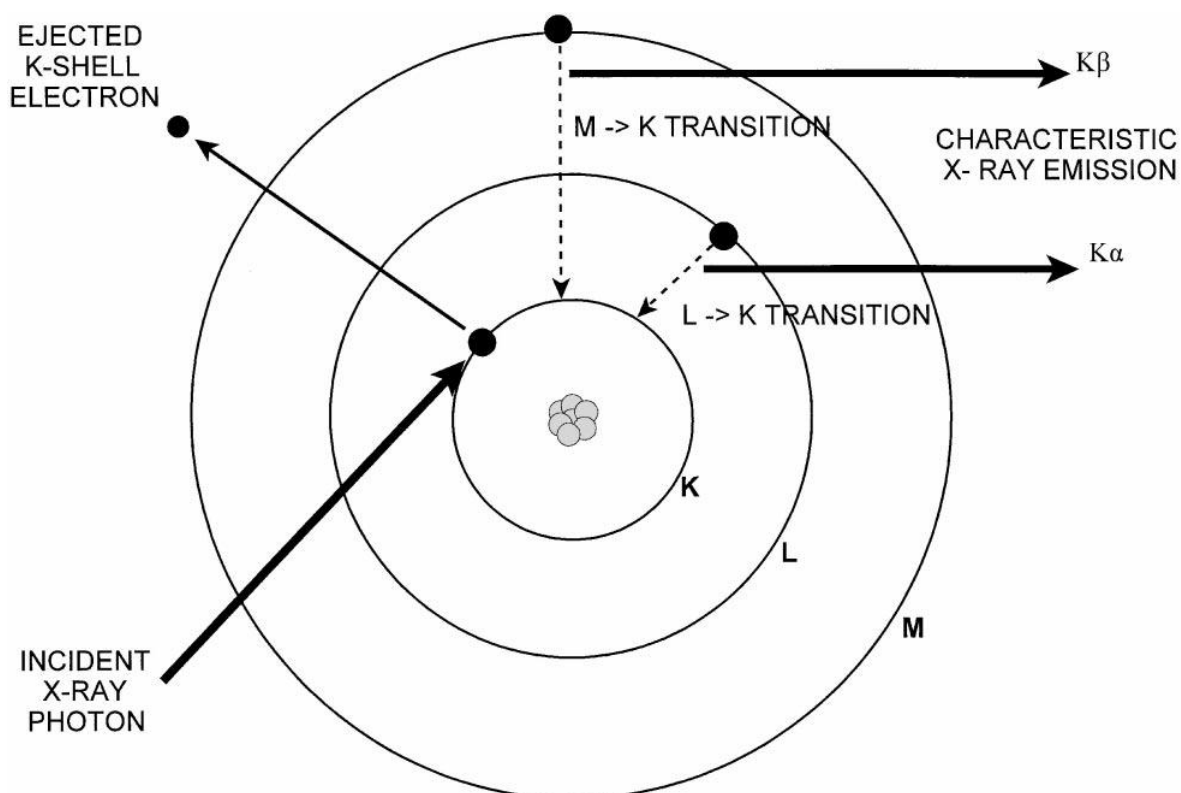


Figura 2 - Mecanismo de fluorescência de raios X (KALNICKY e SINGHVI; 2001)

O fóton liberado tem energia igual à diferença de energia entre o nível de energia do qual o elétron sofreu o decaimento e o nível que havia o buraco. No

processo Auger o buraco de caroço é preenchido por um elétron de um nível de energia maior e o excesso de energia é transferido ao elétron Auger (MANICA, 2006, p. 9).

O efeito Auger, é mais comum em elementos com baixo número atômico (<20), ver Figura 1, porque os elétrons estão mais fracamente presos e os fótons característicos são mais facilmente absorvidos.

A emissão de fótons de fluorescência e elétrons de Auger são processos de decaimento concorrentes e a predominância de um ou de outro depende basicamente do número atômico do elemento analisado na amostra. A emissão dos elétrons Auger é a principal limitação na sensibilidade de experimentos com elementos de baixo número atômico. (OLIVEIRA, 2000, p.11-12)

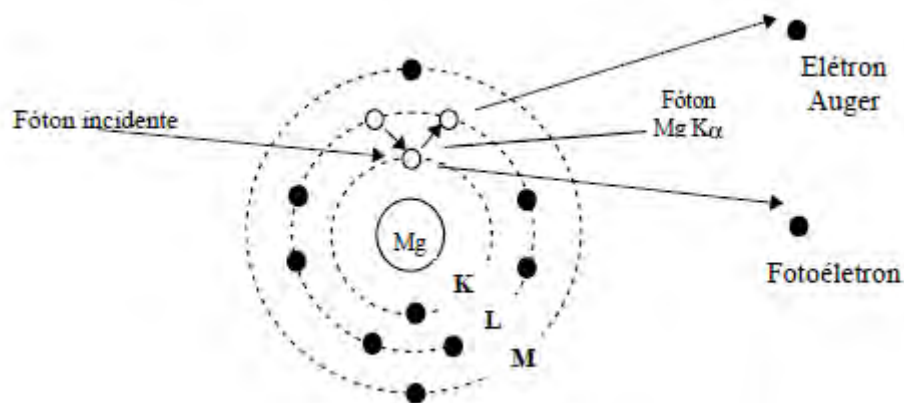


Figura 3 – Efeito Auger (OLIVEIRA, 2000).

A energia de excitação nos métodos de Fluorescência por Raios X como o próprio nome diz vêm de Raios X, que são gerados através de uma fonte, que pode ser do tipo Síncrotron ou tubos de raios X. As fontes Síncrotron emitem a radiação Síncrotron que é produzida por elétrons acelerados relativisticamente, sendo a mais poderosa fonte de raios X. São utilizados diferentes tipos de magnetos que aceleram de várias maneiras elétrons armazenados até que devido à velocidade eles emitam pulsos de radiação. Os tubos de raios X emitem elétrons por um cátodo com um filamento aquecido e que são acelerados por um campo elétrico de intensidade muito alta, para então, atingirem um ânodo. As colisões liberam grande parte da energia cinética como calor, sendo que cerca de 0,01 à 1% da energia é liberada na forma de radiação. O Niton XL3t 800 possui uma fonte do tipo tubo de raio-X.

Pelo fato de não possuírem carga e massa os raios X podem atravessar grandes espessuras da matéria sem interagir com seus átomos. A probabilidade de interação depende

da intensidade da radiação incidente, das propriedades do material como fator de compactação e o número atômico (Z) dos elementos que compõe e de sua densidade. No trajeto da partícula no interior dos átomos, há maior probabilidade de ocorrer choque com os elétrons nas camadas do que com o núcleo que ocupa uma área muito pequena. E dentre as camadas, 80% das interações são observadas na camada K, fator este que leva o método a ser mais indicado para elementos com número atômico maior ou igual a 11, garantindo que a camada L esteja completa, pois abaixo deste número, os valores de energia dos elétrons da camada K podem sofrer grandes variações, afetando as radiações emitidas pelos mesmos.

A espectrometria por fluorescência de raios X (XRF) pode ser dividida em WDXRF e EDXRF.

2.1.2.1 Método WDXRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)

Neste método os espectros são analisados de acordo com o comprimento de onda dos raios X, sendo conhecidos os comprimentos de ondas característicos de cada elemento. Conforme Figura 4, o espectro emitido pela amostra passa por um colimador para corrigir o ângulo de incidência do feixe, a separação entre os diferentes espectros recebidos é realizada por difração através de um cristal, o feixe passa novamente por um colimador e é enviado para o detector que irá analisar a intensidade de cada feixe. O detector é basicamente um sensor conectado a um sistema eletrônico para tratamento dos dados. Este é um método mais lento, pois depende da variação do ângulo do cristal para a separação dos diferentes espectros ou da utilização de vários detectores em diferentes ângulos, realizando a análise da intensidade de cada elemento separadamente. Formando um equipamento de maiores dimensões e de maior peso, diminuindo sua portabilidade e uso em campo.

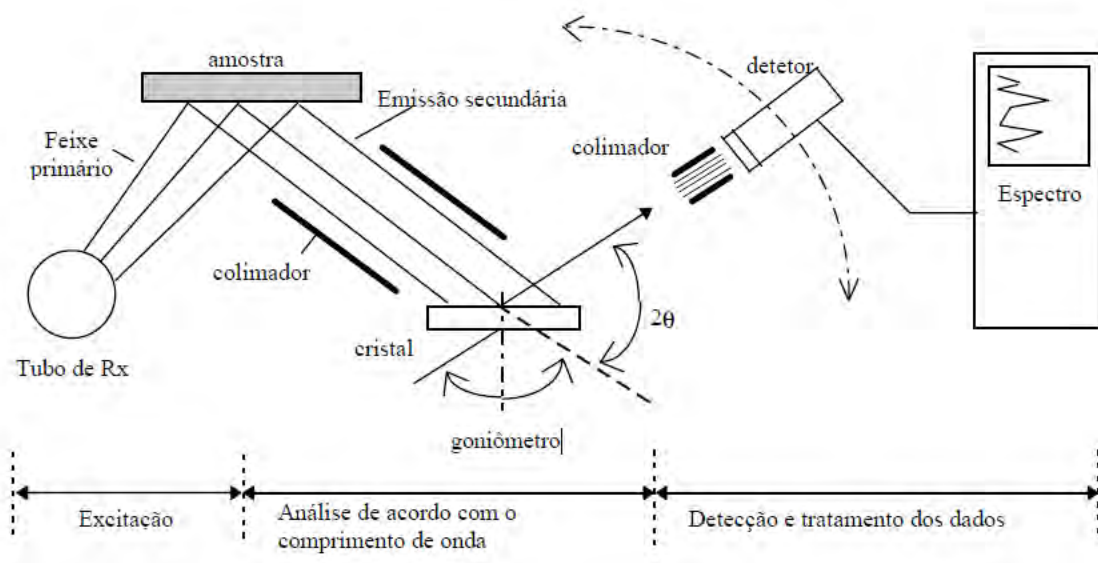


Figura 4 - Método WDXRF (OLIVEIRA, 2000).

2.1.2.2 Método EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence)

Conforme pode ser visto na Figura 5, o espectrômetro é composto por sistema eletrônico (detector e processador digital), e não necessita do cristal para separação dos espectros, realizando a leitura de todo o espectro de uma só vez e por um único detector, o que torna o aparelho pequeno, leve e rápido, sendo facilmente transportado por uma pessoa. O seu detector analisa a energia da radiação em [keV] e não os comprimentos de ondas como o WDXRF. Apesar das vantagens, o EDXRF possui uma menor resolução, pois alguns elementos emitem energias muito próximas, dependendo da quantidade de elétrons em suas camadas, principalmente em íons, que podem ser identificados como outros elementos. Este é o método com o qual o Niton XL3t 800 opera.

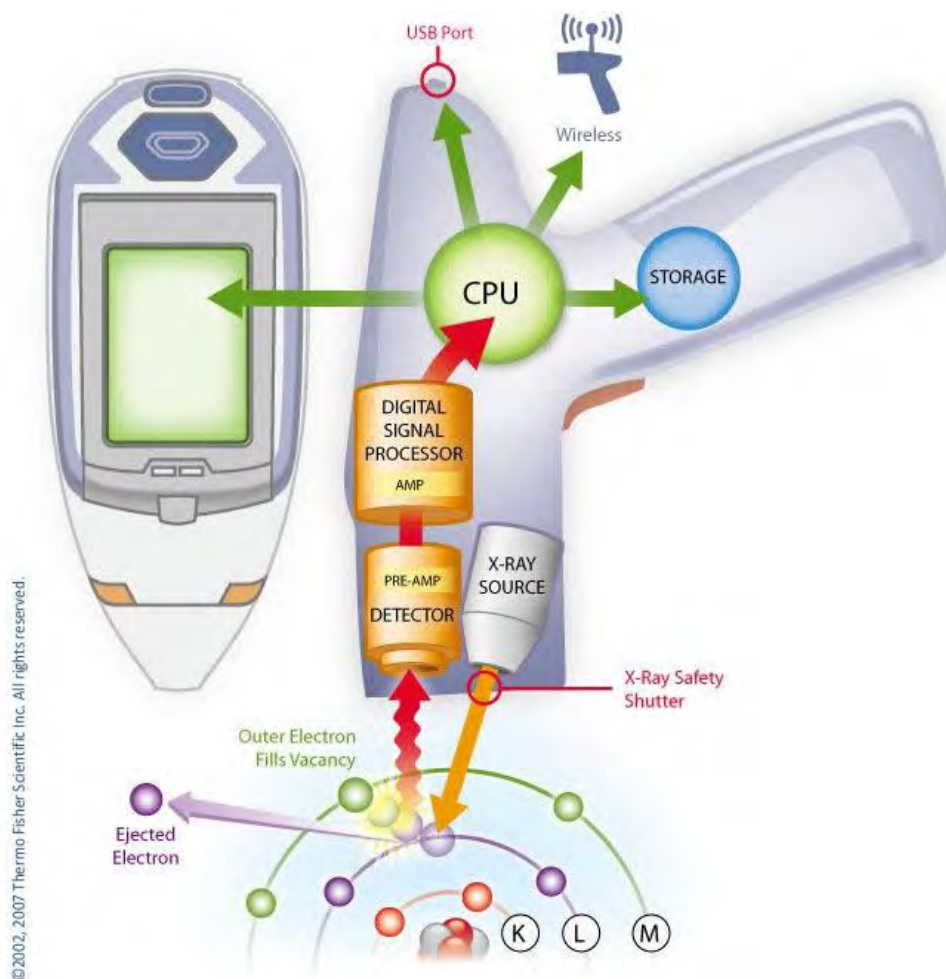


Figura 5 - Método EDXRF (THERMO SCIENTIFIC, 2007)

2.1.2.3 Niton XL3t 800

O equipamento, Figura 6, é fabricado pela *Thermo Scientific*, e importado dos Estados Unidos da América e distribuído pela HCG Tecnologia Ltda. localizada em São Bernardo do Campo. Este equipamento pode ser adquirido com sistema *Bluetooth*, localização por *GPS* e câmera fotográfica. O equipamento utilizado neste trabalho possui porta USB, memória interna e tela *touchscreen*.



Figura 6 - Niton XL3t 800 (THERMO SCIENTIFIC, 2007)

2.2 Elementos de liga importantes em refinarias

Dentre todas as ligas utilizadas em unidades de refino, alguns elementos são essenciais como o Ni, Fe, Cr, Mo, Ti e Nb, possuindo muitas vezes mais de uma função nas ligas. Dentre as ligas mais utilizadas, podem-se citar algumas listadas no Quadro 2, que podemos separá-las de acordo com a composição em alguns grupos, cada um com propriedades específicas como segue: Fe-C-Cr, Fe-C-Mo, Fe-C-Cr-Mo, Fe-C-Cr-Ni, Fe-C-Cr-Ni-Mo, Cu-Ni, Cu-Zn, Ni-Cu, Ni-Cr e Ni-Mo-Cr.

Fe-C-Cr: Formam ligas com alta resistência à corrosão, devido à formação da camada de óxido de Cromo conhecida como camada passivadora, que protege o aço da corrosão. Ligas com teores de Cromo livre acima de 12% são conhecidas como os aços inoxidáveis.

Fe-C-Mo: Indicados para trabalhos à quente, o Molibdênio forma carbonetos estáveis à altas temperaturas, reduzindo a formação dos vazios de fluência, diminuindo os efeitos da fluência.

Fe-C-Cr-Mo: Conhecidos como aços Cromo-Molibdênio, foram desenvolvidos com a finalidade de aumentar a resistência mecânica, resistência à fluência e à oxidação à altas temperaturas. O Cromo só aumenta a resistência à corrosão quando em teores acima de 5%.

Fe-C-Cr-Ni: Os mais conhecidos integrantes deste grupo são os aços inoxidáveis austeníticos, pois o Níquel é um elemento gamageno que tende a estabilizar a austenita na matriz do aço. São utilizados em diversas aplicações, principalmente em temperaturas elevadas e em trabalhos com hidrogênio devido a sua resistência ao ataque por hidrogênio. São extremamente sensíveis à presença de cloretos ou outros elementos halogênios. Quando se adiciona Titânio ou Nióbio e realiza-se tratamento de estabilização, impede-se a formação de carbonetos de Cromo, evitando-se assim o fenômeno da sensibilização em ligas que trabalha entre 450 à 850°C.

Fe-C-Cr-Ni-Mo: Semelhante aos outros aços inoxidáveis, o Molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites e por frestas possibilita o trabalho em teores mais altos de cloretos.

Cu-Ni: Podem compor as ligas conhecidas como Cuproníquel ou uma das superligas, o Monel, possuem excelente resistência à corrosão na presença de água, principalmente água marinha, sendo indicado para tubos e espelhos de permutadores de calor que trabalhem com água marinha. O Monel possui além destas, alta resistência mecânica e ponto de fusão próximo de 2400°C.

Cu-Zn: São conhecidas como Latão, possuem excelente resistência à corrosão, sendo utilizados em tubos e espelhos de trocadores de calor que trabalham com água.

Ni-Cr: Conhecidas como Inconel, faz parte das superligas, possui alta resistência à corrosão à altas temperaturas, sendo utilizadas em situações extremas, nas partes internas de turbinas e em queimadores de fornos ou caldeiras.

Ni-Mo-Cr: Conhecidas como Hastelloy, também fazem parte das superligas, possuem altíssima resistência à corrosão e alta resistência mecânica, podendo trabalhar à temperaturas de até 1900°C, são utilizadas em equipamentos que trabalhem com ácido sulfúrico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Definição dos padrões a serem ensaiados:

Como pode ser visto no item 2.2, além dos elementos mais importantes na constituição de ligas numa refinaria, existem outros elementos também importantes, porém menos utilizados e para este trabalho será analisada a confiabilidade do método somente para os elementos citados. Foram selecionados 12 padrões de composições químicas variadas, porém tentando ao máximo obter teores baixos, médios e altos de todos os elementos de interesse deste trabalho. Estes padrões, de propriedade da Petrobras foram analisados em laboratório através de técnicas de análises químicas avançadas, tais como a espectrometria por absorção molecular e análises por via úmida. Os teores constantes nos certificados dos padrões foram adotados como sendo os valores reais a partir dos quais foram baseadas as análises deste trabalho. Os elementos em questão estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição dos padrões com relação aos elementos estudados²

COMPOSIÇÃO DOS PADRÕES (%)							
Padrão	Ni	Fe	Cr	Mo	Ti	Nb	Elementos não detectáveis
AISI 4140	0,19	96,6493	1,05	0,18	0,002	0,001	0,7867
AISI 304	8,09	70,852	18,38	0,2	0,002	0,003	0,449
AISI 316	10,15	68,9281	16,32	2,09	0,002	0,009	0,5879
Nitronic 50	13,36	56,3248	21,34	2,3	0,002	0,22	0,7852
5Cr - 1/2Mo (GRAU 5)	0,11	93,5405	4,82	0,47	0,0021	0,005	0,4301
1 1/4Cr - 1/2Mo (GRAU 11)	0,084	96,988	1,12	0,46	0,003	0,003	0,763
AISI 4340	1,75	95,422	0,84	0,28	0,003	0,0042	0,7075

² Composição dos padrões conforme certificado fornecido pelo fabricante

COMPOSIÇÃO DOS PADRÕES (%)							
Greek Ascoloy	1,94	80,504	12,42	0,32	0,004	0,01	0,658
Hastaloy X	47,37	17,84	21,9	8,78	0,011	0,11	0,6847
Inconel 625	61,6	2,32	21,64	9,43	0,21	3,55	0,4988
Inconel 718	53,68	18,39	18,02	2,94	0,99	5,18	0,6165
<i>Waspaloy</i>	59,4	0,1	19,4	3,98	2,89	0,02	1,4733

3.2 Execução dos ensaios

Os padrões selecionados foram limpos com álcool etílico absoluto grau PA, secados ao ar e ensaiados utilizando o Niton XL3t 800 utilizando um dosímetro na altura do peito para segurança devido ao trabalho com radiações, sendo realizadas 3 análises de 5 segundos e 3 análises de 20 segundos em cada padrão. Os resultados foram organizados em tabelas diferentes para cada elemento em ordem crescente como pode ser visto no item 4 deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises do Niton

Como a intenção deste trabalho é estudar o comportamento do equipamento com diferentes elementos e em diferentes composições, os resultados das análises compostas pelos teores dos elementos e as incertezas³ das medições realizadas utilizando o Niton XL3t 800 foram organizadas em tabelas separadas, uma para cada elemento e organizadas em ordem crescente de acordo com o teor do elemento na composição do padrão, de maneira tal que fosse possível realizar uma análise crítica entre os valores informados pelo aparelho para cada elemento e conforme seu teor nos padrões para análises de 5 e de 20 segundos, conforme Tabela 2 à Tabela 7.

Tabela 2 - Análises do Niton para o elemento Ni

NÍQUEL (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	0,084	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	0,110	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 4140	0,190	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		1,688	0,194	1,497	0,275
AISI 4340	1,750	1,434	0,190	1,463	0,281
		1,781	0,207	1,868	0,296
		1,938	0,174	1,904	0,267
Greek Ascoloy	1,940	1,715	0,171	1,686	0,242
		1,653	0,164	1,869	0,251

³ Incerteza de medição informada pelo aparelho no momento da análise, depende do teor do elemento, do tempo de medição e da quantidade de elementos não detectáveis pelo aparelho na liga analisada.

NÍQUEL (%)					
AISI 304	8,090	7,478	0,290	7,664	0,470
		7,492	0,290	7,725	0,473
		7,325	0,289	7,824	0,454
AISI 316	10,150	9,331	0,330	10,448	0,521
		9,573	0,327	9,723	0,482
		9,251	0,323	9,613	0,519
Nitronic 50	13,360	13,079	0,355	13,516	0,541
		12,630	0,355	13,369	0,571
		12,726	0,351	13,462	0,537
Hastaloy X	47,370	46,791	0,445	47,339	0,699
		47,152	0,435	47,869	0,706
		47,222	0,439	48,059	0,743
Inconel 718	53,680	52,729	0,405	53,095	0,723
		52,756	0,411	54,108	0,739
		53,303	0,406	53,281	0,785
Waspaloy	59,400	59,376	0,417	60,988	0,805
		59,330	0,425	60,557	0,827
		59,620	0,415	61,017	0,832
Inconel 625	61,600	61,748	0,375	63,474	0,665
		61,719	0,375	62,388	0,682
		61,992	0,372	61,598	0,668

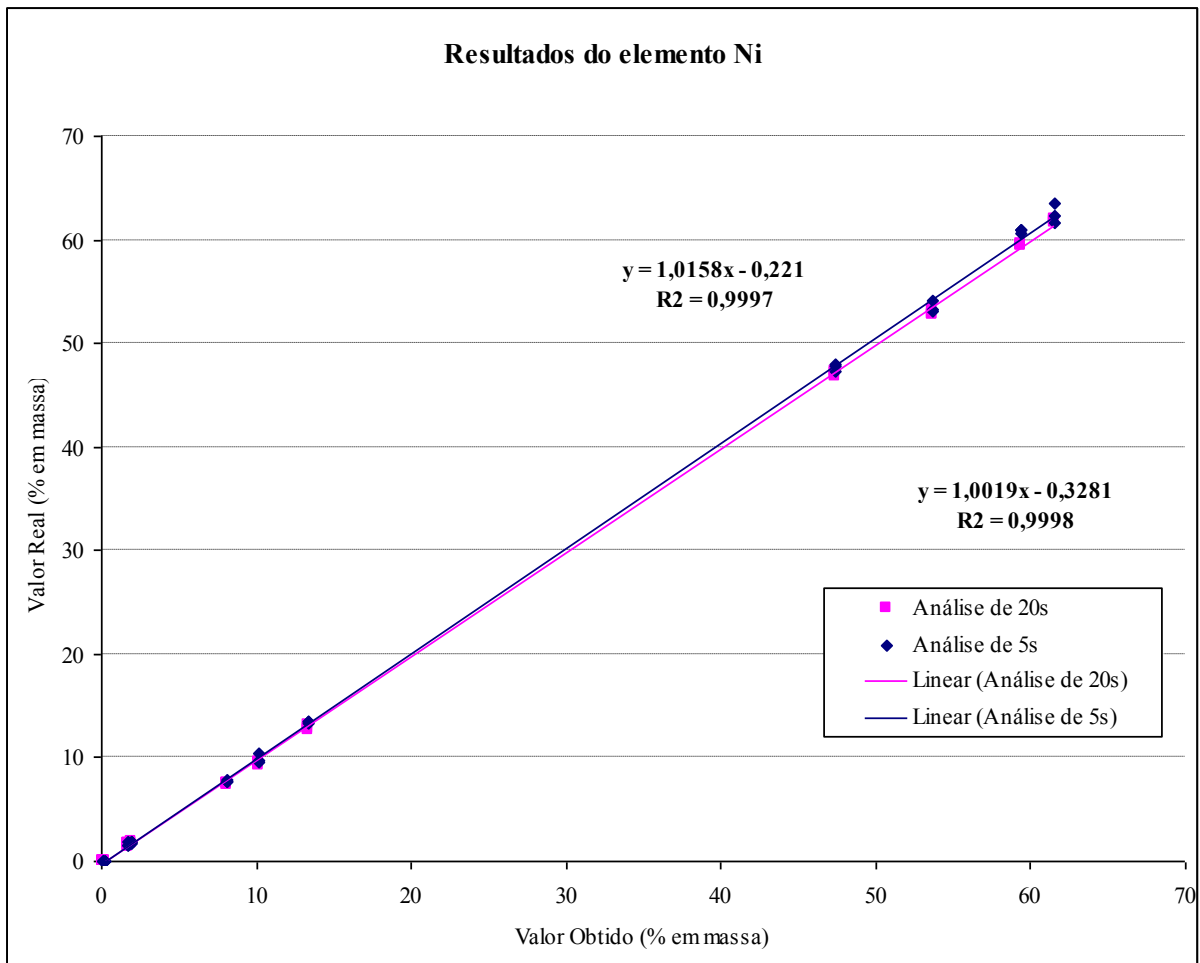


Figura 7 - Resultados para o elemento Ni

Pode-se observar que para o elemento Níquel, os resultados de ambas as análises estiveram muito próximos, analisando o gráfico, observa-se uma diferença muito pequena na inclinação das retas, sendo que para o Níquel o aparelho possui uma resposta muito semelhante para as análise de 5 e de 20 segundos, principalmente para teores mais altos.

Tabela 3 - Análises do Niton para o elemento Cr

CROMO (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
AISI 4340	0,840	0,851	0,028	0,861	0,122
		0,864	0,029	0,777	0,119
		0,848	0,028	0,884	0,121

CROMO (%)					
		1,033	0,031	0,984	0,127
AISI 4140	1,050	1,230	0,037	1,085	0,128
		1,031	0,031	1,019	0,132
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	1,120	1,128	0,033	1,138	0,135
		1,300	0,038	1,064	0,133
		1,087	0,033	1,180	0,139
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	4,820	5,452	0,083	4,751	0,248
		5,489	0,083	4,675	0,246
		5,444	0,082	4,725	0,241
		13,719	0,156	12,593	0,368
Greek Ascoloy	12,420	13,975	0,161	12,065	0,344
		13,601	0,156	12,381	0,347
		17,902	0,197	16,232	0,408
AISI 316	16,320	18,606	0,202	16,642	0,391
		18,628	0,201	16,327	0,419
		19,581	0,230	18,376	0,501
Inconel 718	18,020	19,427	0,232	18,020	0,515
		19,604	0,235	18,491	0,539
		21,100	0,220	18,405	0,433
AISI 304	18,380	20,729	0,216	18,021	0,431
		21,162	0,221	18,136	0,412
		21,032	0,234	19,158	0,547
Waspaloy	19,400	20,878	0,236	19,249	0,560
		20,872	0,232	18,945	0,564
		23,340	0,247	21,039	0,455
Nitronic 50	21,340	23,261	0,248	21,203	0,480
		23,201	0,245	21,498	0,454
		22,924	0,278	20,983	0,638
Inconel 625	21,640	22,905	0,278	22,053	0,642
		23,022	0,278	22,342	0,635
		23,550	0,277	22,731	0,555
Hastaloy X	21,900	23,528	0,275	22,796	0,557
		23,317	0,272	22,029	0,587

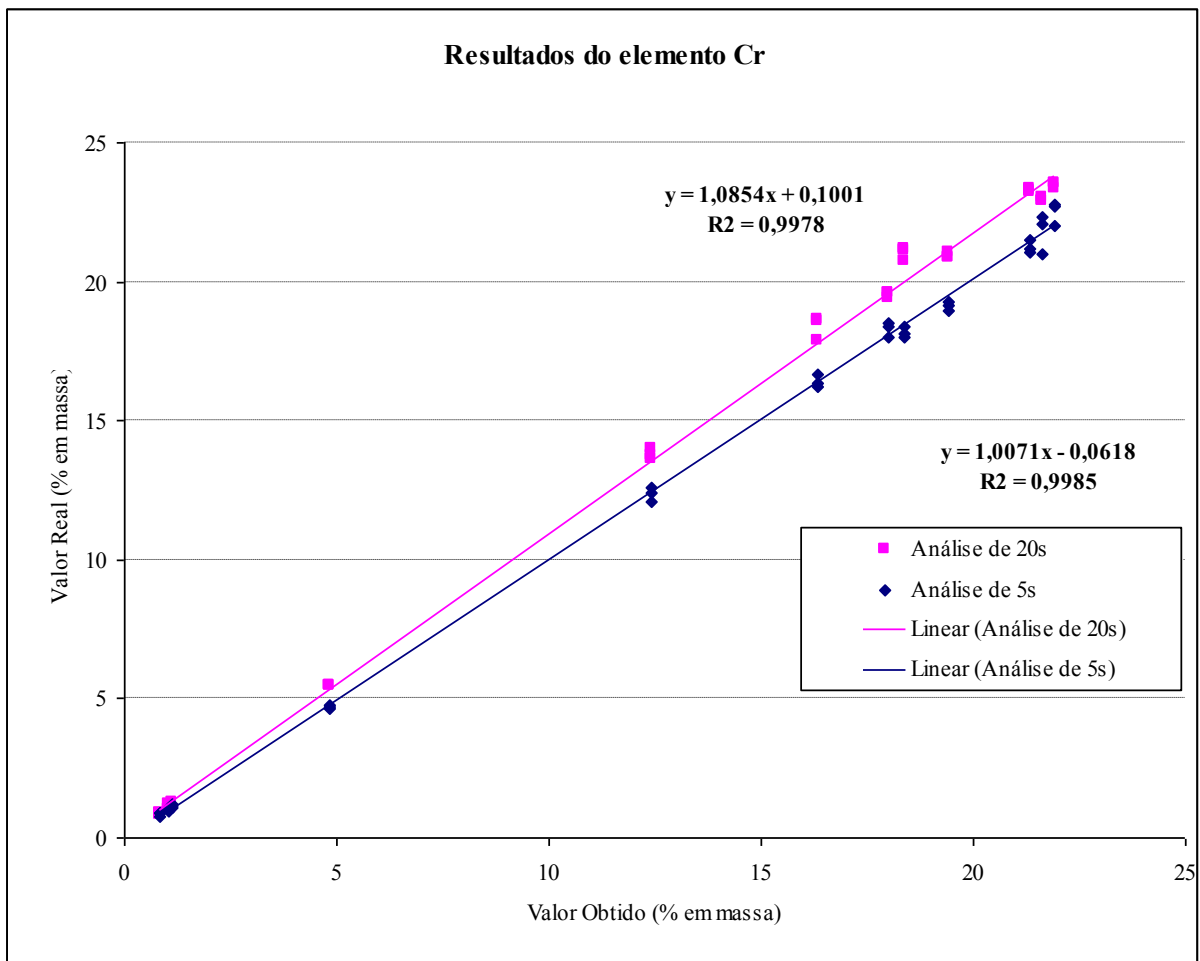


Figura 8 - Resultados para o elemento Cr

Para o elemento Cromo, é possível perceber um maior distanciamento entre as retas para valores mais altos devido ao aumento da incerteza, principalmente nas análises de 5 segundos. Sendo que nos teores mais baixos, as curvas estão muito próximas.

Tabela 4 - Análises do Niton para o elemento Mo

MOLIBDÊNIO (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
AISI 4140	0,180	0,188	0,018	0,000	0,000
		0,186	0,018	0,000	0,000
		0,173	0,017	0,000	0,000
AISI 304	0,200	0,171	0,014	0,170	0,022
		0,177	0,014	0,193	0,024
		0,173	0,014	0,202	0,023

MOLIBDÊNIO (%)					
		0,259	0,020	0,265	0,031
AISI 4340	0,280	0,265	0,021	0,242	0,030
		0,272	0,022	0,290	0,031
		0,307	0,019	0,331	0,030
Greek Ascoloy	0,320	0,297	0,019	0,319	0,028
		0,277	0,018	0,318	0,028
		0,436	0,025	0,410	0,038
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	0,460	0,445	0,028	0,477	0,041
		0,425	0,026	0,444	0,039
		0,450	0,024	0,442	0,038
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	0,470	0,436	0,024	0,454	0,038
		0,445	0,024	0,452	0,037
		1,871	0,047	1,902	0,077
AISI 316	2,090	1,828	0,046	1,937	0,073
		1,810	0,045	1,870	0,078
		2,001	0,048	2,111	0,078
Nitronic 50	2,300	2,008	0,048	2,099	0,083
		2,047	0,048	2,073	0,077
		2,634	0,070	2,640	0,107
Inconel 718	2,940	2,594	0,071	2,711	0,112
		2,738	0,072	2,770	0,119
		3,616	0,081	3,652	0,146
Waspaloy	3,980	3,683	0,084	3,749	0,153
		3,575	0,081	3,754	0,154
		8,061	0,130	7,942	0,214
Hastaloy X	8,780	7,834	0,126	8,030	0,218
		7,896	0,127	8,136	0,231
		8,537	0,147	8,750	0,267
Inconel 625	9,430	8,469	0,147	8,743	0,271
		8,443	0,147	8,853	0,264

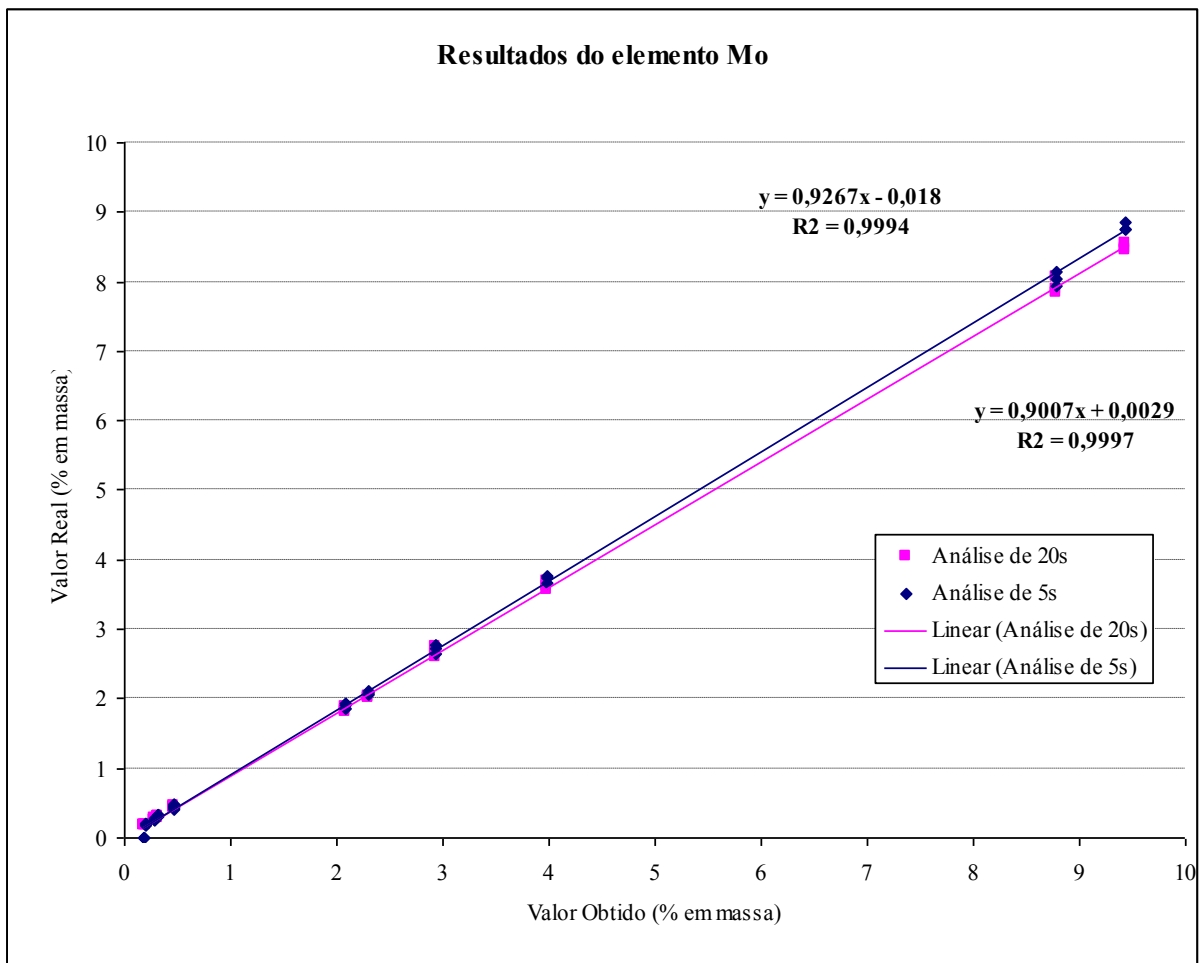


Figura 9 - Resultados para o elemento Mo

Os resultados para o Molibdênio tiveram um comportamento bastante diferente para teores muito baixos, sendo que o Molibdênio não foi detectado na análise de 5 segundos do AISI 4140 que possui teor de 0,18% em sua composição e o na análise de 20 segundos o teor informado para o AISI 304 foi menor que o informado para o AISI 4140, sendo que esse possui 0,20% de Molibdênio. Porém, para os teores acima destes, as análises tiveram um comportamento muito semelhante, com a mesma tendência dos outros elementos a uma maior incerteza nas análises de 5 segundos.

Tabela 5 - Análises do Niton para o elemento Fe

FERRO (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
Waspaloy	0,100	0,324	0,083	0,296	0,118
		0,319	0,085	0,293	0,120
		0,342	0,085	0,277	0,121
Inconel 625	2,320	2,817	0,217	2,425	0,292
		2,763	0,216	2,617	0,302
		2,575	0,209	2,961	0,312
Hastaloy X	17,840	18,128	0,399	18,629	0,543
		18,079	0,389	18,547	0,543
		18,052	0,391	17,793	0,565
Inconel 718	18,390	18,688	0,368	19,296	0,503
		18,652	0,372	18,782	0,511
		18,166	0,364	19,060	0,537
Nitronic 50	56,325	55,972	0,461	56,583	0,713
		56,690	0,465	57,834	0,756
		56,465	0,459	57,978	0,710
AISI 316	68,928	69,063	0,445	69,277	0,723
		68,110	0,439	69,414	0,685
		68,081	0,438	70,136	0,743
AISI 304	70,852	69,178	0,421	71,135	0,744
		69,534	0,421	71,093	0,751
		68,987	0,425	71,647	0,711
Greek Ascoloy	80,504	80,064	0,408	81,089	0,729
		80,073	0,418	81,085	0,696
		80,251	0,409	81,108	0,694
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	93,541	93,273	0,316	93,443	0,576
		93,365	0,311	93,842	0,572
		93,204	0,316	93,483	0,555
AISI 4340	95,422	96,097	0,346	96,135	0,543
		96,401	0,356	96,496	0,553
		96,029	0,365	95,589	0,550
AISI 4140	96,649	97,460	0,330	97,370	0,514
		97,024	0,324	97,405	0,493
		97,260	0,330	97,579	0,517
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	96,988	97,357	0,299	97,699	0,497
		97,279	0,324	97,799	0,499
		97,522	0,317	97,573	0,504

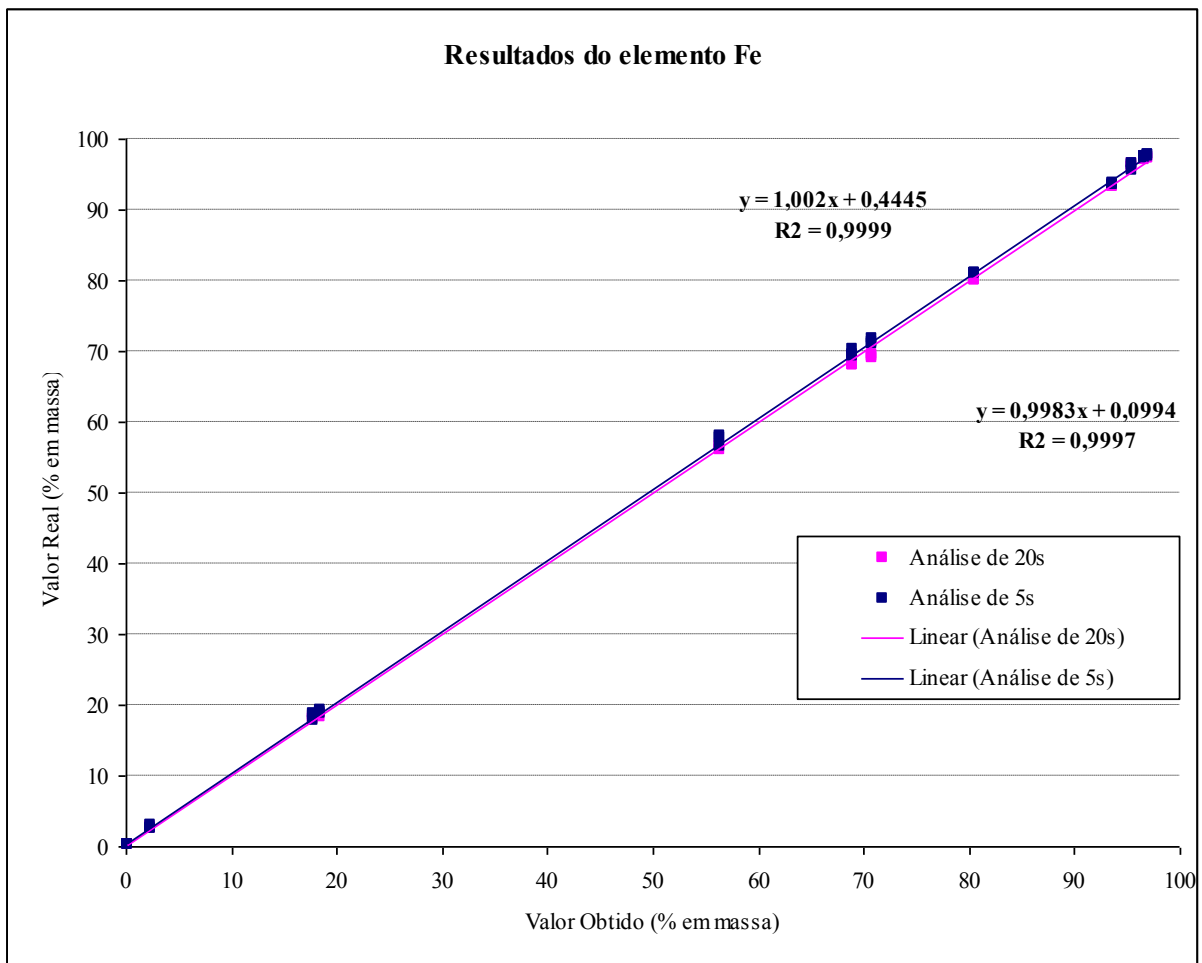


Figura 10 - Resultados para o elemento Fe

As curvas tiveram um comportamento muito próximo para os teores mais altos, somente nas análises de baixíssimo teor de Ferro na liga Waspaloy com teor real de 0,10% de Ferro, as duas análises apresentaram valores pouco confiáveis. Como na grande maioria das ligas utilizadas, o teor de ferro é quase sempre alto, ambas as análises de 5 e de 20 segundos podem ser utilizadas, sendo que a análise de 5 segundos tende a tornar o trabalho mais rápido e consome menos bateria do aparelho.

Tabela 6 - Análises do Niton para o elemento Nb

NIÓBIO (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
AISI 4140	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 304	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 4340	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 316	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
Greek Ascoloy	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
Waspaloy	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,084	0,016	0,094	0,022
Hastaloy X	0,110	0,073	0,015	0,089	0,022
		0,094	0,016	0,084	0,023
		0,185	0,014	0,190	0,022
Nitronic 50	0,220	0,193	0,015	0,207	0,025
		0,198	0,015	0,188	0,022
		3,327	0,087	3,439	0,142
Inconel 625	3,550	3,414	0,089	3,446	0,142
		3,399	0,088	3,391	0,137
		4,925	0,095	4,905	0,156
Inconel 718	5,180	4,950	0,096	4,966	0,162
		4,915	0,095	4,990	0,171

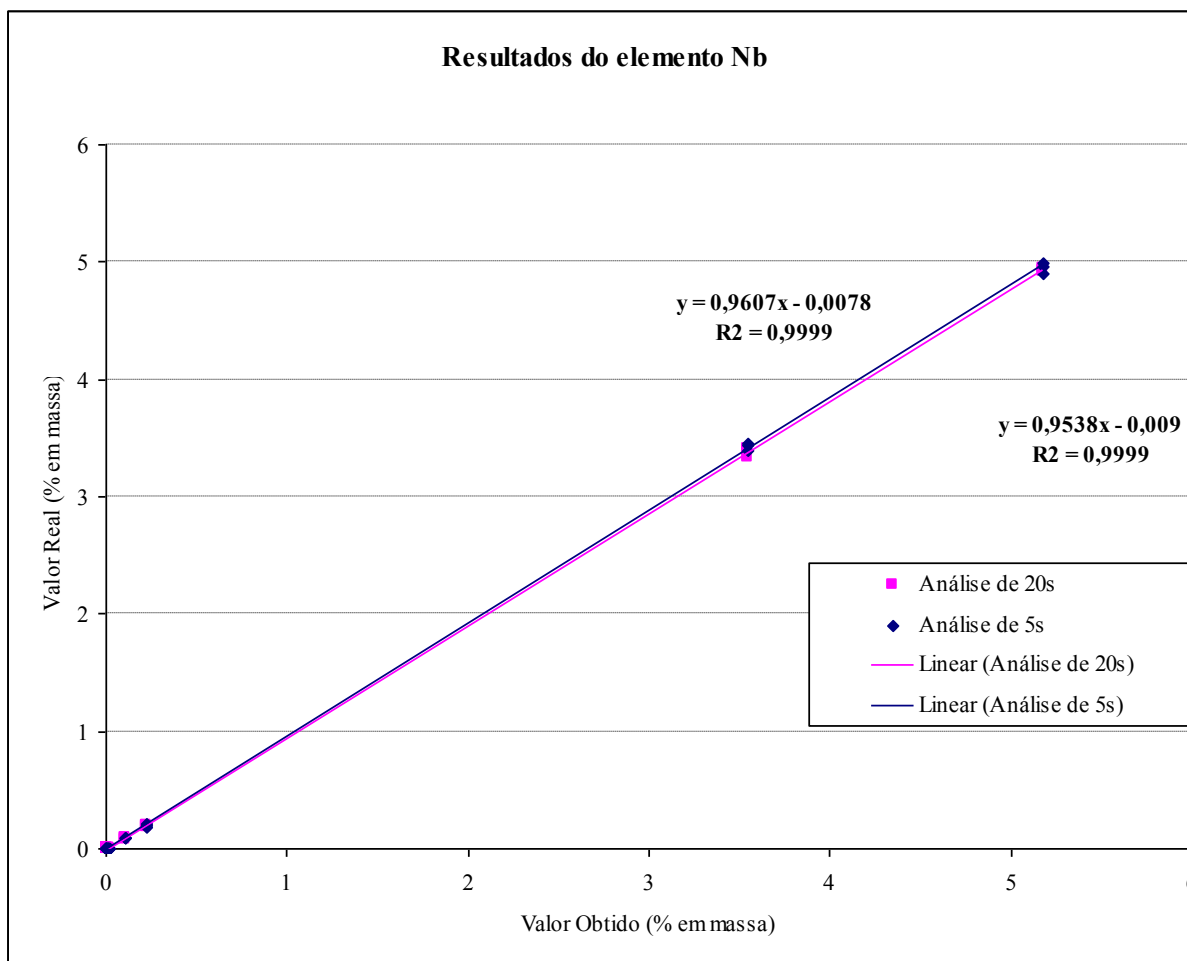


Figura 11 - Resultados para o elemento Nb

O Nióbio, está presente em teores muito baixos na maioria das ligas analisadas, representando impurezas na estrutura destas ligas, sendo que para os valores acima de 0,10% tanto as medições de 5 quanto as de 20 segundo se apresentaram bastante semelhantes, podendo-se utilizar análises de 5 segundos com excelente confiabilidade.

Tabela 7 - Análises do Niton para o elemento Ti

TITÂNIO (%)					
Material	Valor de certificado	20 segundos		5 segundos	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza
AISI 4140	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000

TITÂNIO (%)					
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 304	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 316	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
Nitronic 50	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
5Cr-1/2Mo (GRAU 5)	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
1 1/4Cr-1/2Mo (GRAU 11)	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
AISI 4340	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
Greek Ascoloy	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
Hastaloy X	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000
		0,000	0,000	0,000	0,000
		0,206	0,043	0,000	0,000
Inconel 625	0,210	0,187	0,042	0,000	0,000
		0,221	0,044	0,000	0,000
		1,136	0,068	0,956	0,336
Inconel 718	0,990	1,044	0,066	0,940	0,345
		1,059	0,070	1,205	0,388
		3,132	0,116	2,786	0,460
Waspaloy	2,890	3,229	0,116	2,919	0,476
		3,146	0,113	2,868	0,479

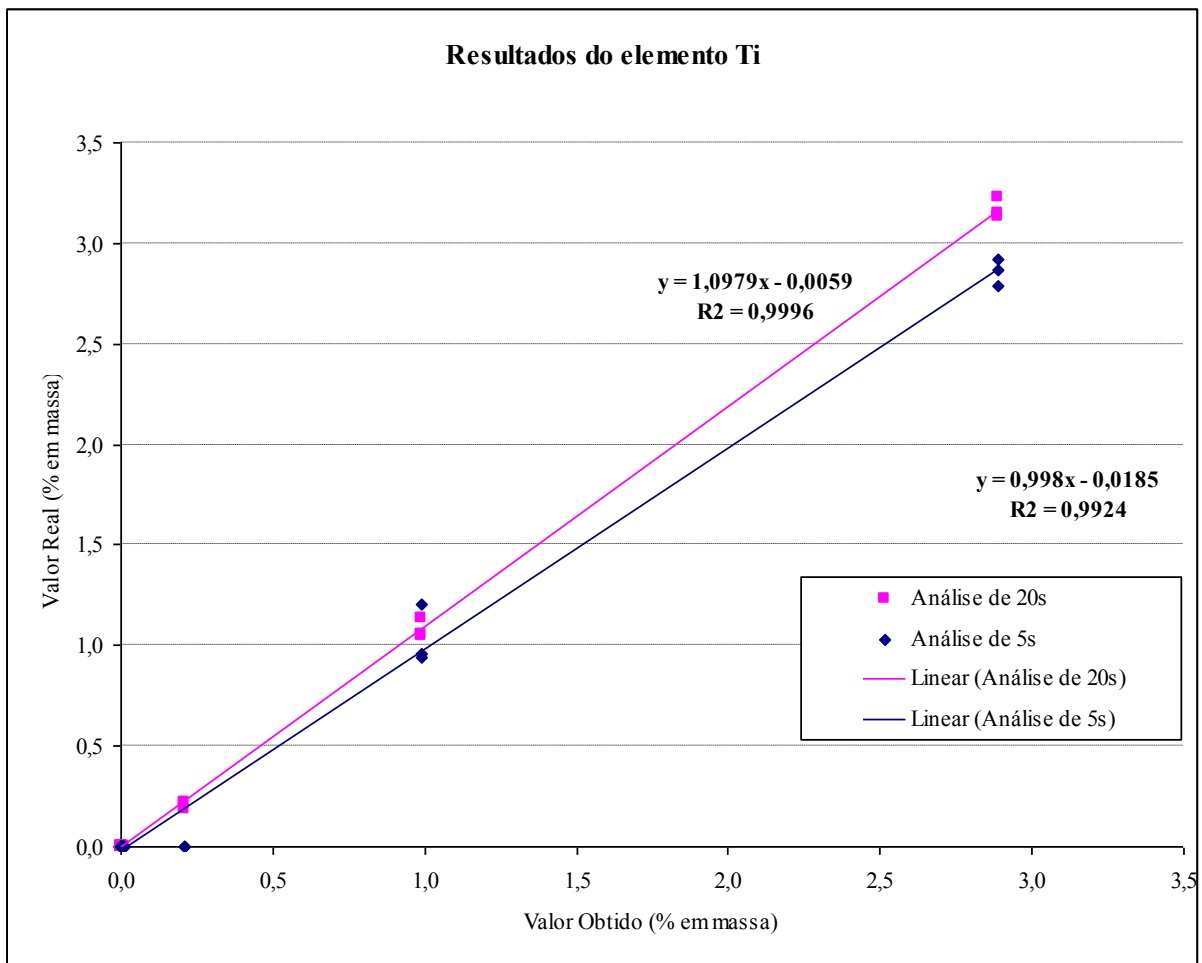


Figura 12 - Resultados para o elemento Ti

O Titânio, assim como o Nióbio, encontra-se em teores muito baixos na maioria das ligas analisadas, participando como impureza na estrutura destas ligas, sendo que para os valores acima de 1% ambas as análises apresentaram boa confiabilidade, sendo que apesar da maior incerteza, as análises de 5 segundos estiveram mais próximas dos valores reais.

4.2 Análises dos erros

A partir das análises do NITON foram geradas equações definidas na Figura 7 à Figura 12 e utilizando-se destas foram calculados os erros parametrizados das medições para diversos valores, a fim de se gerar curvas com o comportamento do erro nas medições para diferentes elementos e em diferentes composições para as análises de 5 e de 20 segundos, como pode ser visto da Tabela 8 à Tabela 13 e da Figura 13 à Figura 18.

Tabela 8 - Erro para o elemento Ni

Erro para o Ni (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
1	-0,33	-33,00%	-0,21	-21,00%
2	-0,32	-16,00%	-0,19	-9,50%
4	-0,32	-8,00%	-0,16	-4,00%
6	-0,32	-5,33%	-0,13	-2,17%
8	-0,31	-3,88%	-0,09	-1,13%
10	-0,31	-3,10%	-0,06	-0,60%
15	-0,3	-2,00%	0,02	0,13%
20	-0,29	-1,45%	0,1	0,50%
25	-0,28	-1,12%	0,17	0,68%
30	-0,27	-0,90%	0,25	0,83%

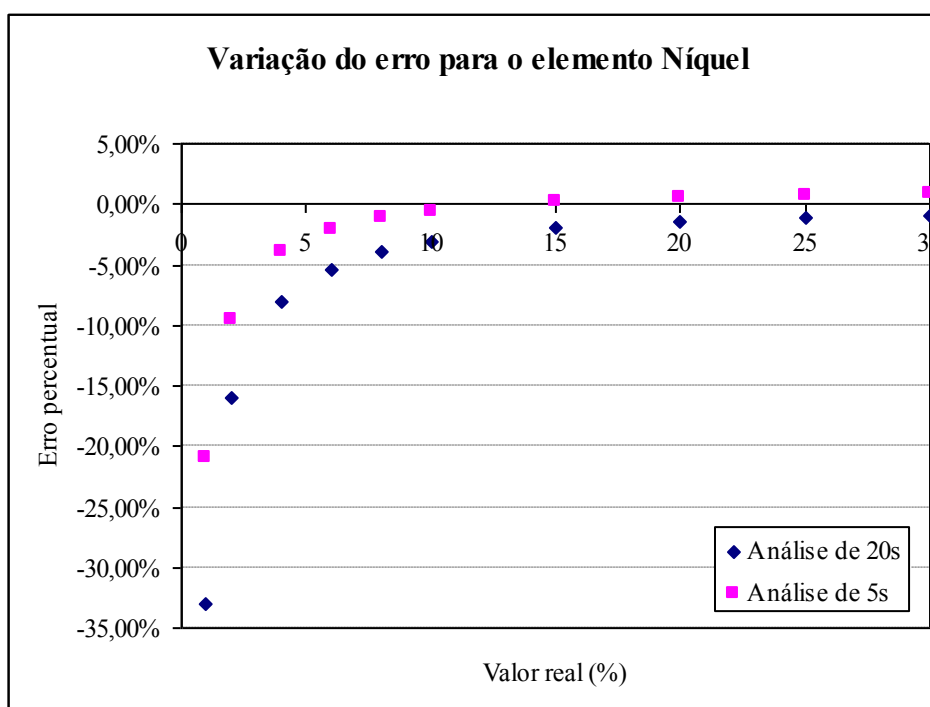


Figura 13 - Variação do erro para o elemento Ni

Ao analisar-se o Níquel, percebe-se um erro percentual maior em valores mais baixos, sendo que as análises de 5 segundos possuem um erro menor apesar da maior incerteza. Sendo mais confiável análises de 5 segundos em amostras em que se deseja detectar Níquel.

Tabela 9 - Erro para o elemento Cr

Erro para o Cr (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
1	0,19	19,00%	-0,05	-5,00%
2	0,27	13,50%	-0,05	-2,50%
4	0,44	11,00%	-0,03	-0,75%
6	0,61	10,17%	-0,02	-0,33%
8	0,78	9,75%	0	0,00%
10	0,95	9,50%	0,01	0,10%
15	1,38	9,20%	0,04	0,27%
20	1,81	9,05%	0,08	0,40%
25	2,24	8,96%	0,12	0,48%
30	2,66	8,87%	0,15	0,50%

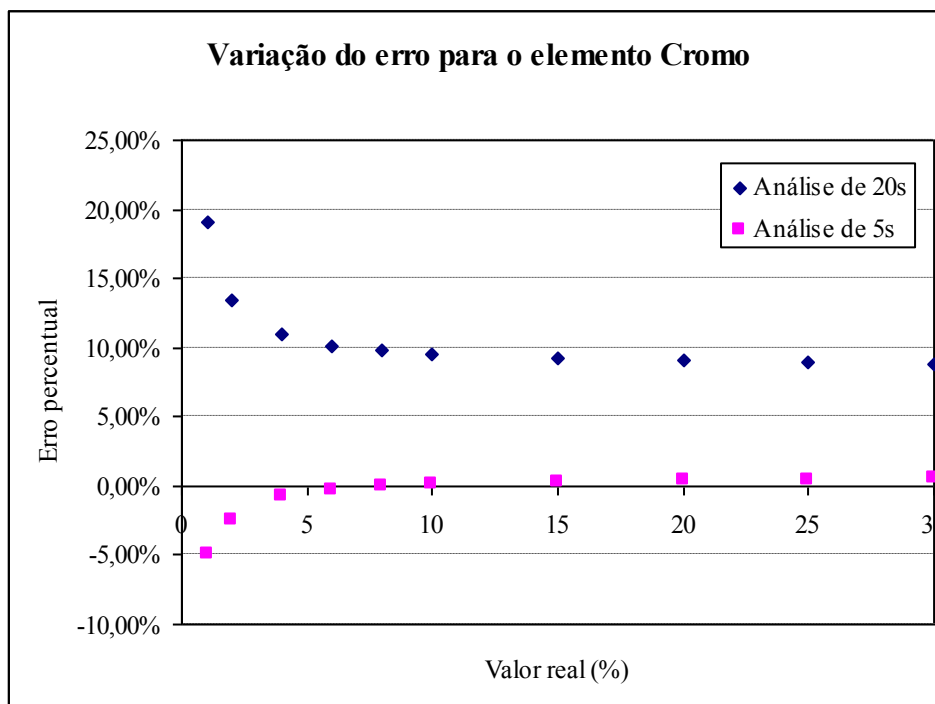


Figura 14 - Variação do erro para o elemento Cr

O Cromo, assim como o Níquel, apresentou erros muito menores nas análises de 5 segundos, sendo que para teores mais altos o erro foi mínimo, próximo de 0,5%, nas análises

de 20 segundos o erro tendeu a estabilizar-se próximo de 9%. Apesar da maior incerteza, sugere-se a utilização de análises de 5 segundos ao detectar-se cromo.

Tabela 10 - Erro para o elemento Mo

Erro para o Mo (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
1	-0,1	-10,00%	-0,09	-9,00%
2	-0,2	-10,00%	-0,16	-8,00%
4	-0,39	-9,75%	-0,31	-7,75%
6	-0,59	-9,83%	-0,46	-7,67%
8	-0,79	-9,88%	-0,6	-7,50%
10	-0,99	-9,90%	-0,75	-7,50%
15	-1,49	-9,93%	-1,12	-7,47%
20	-1,98	-9,90%	-1,48	-7,40%
25	-2,48	-9,92%	-1,85	-7,40%
30	-2,98	-9,93%	-2,22	-7,40%

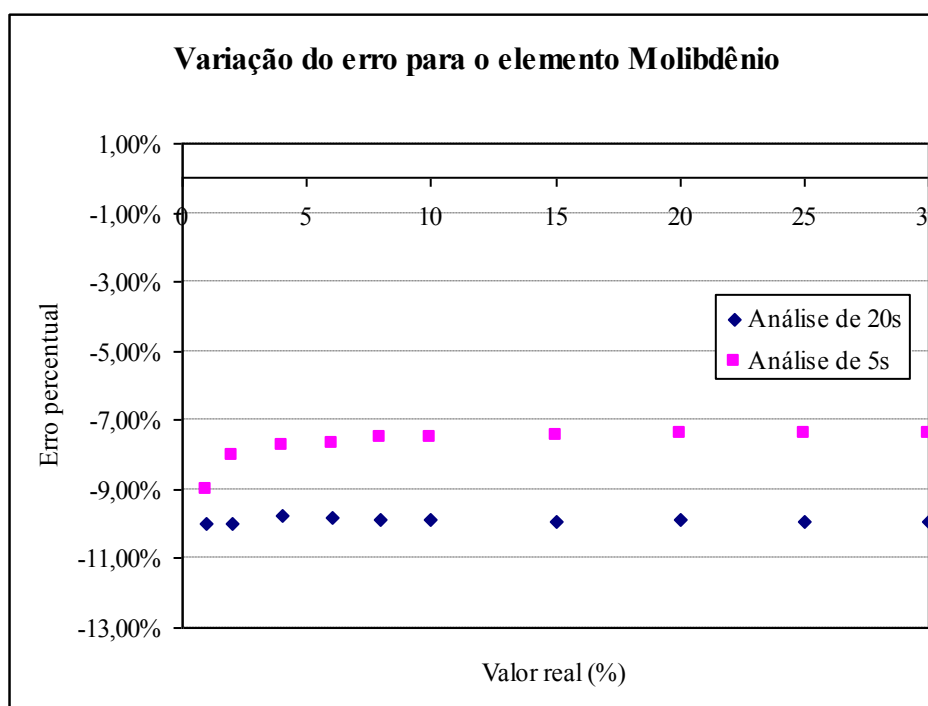


Figura 15 - Variação do erro para o elemento Mo

Diferentemente dos elementos comentados anteriormente, para o Molibdênio, os erros foram maiores quando utilizadas as análises de 5 segundos em teores mais baixos, sendo que para valores mais altos, ambas as análises possuem erros próximos, sendo que o erro para 20 segundos é ligeiramente maior.

Tabela 11 - Erro para o elemento Fe

Erro para o Fe (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
1	0,1	10,00%	0,45	45,00%
2	0,1	5,00%	0,45	22,50%
4	0,09	2,25%	0,45	11,25%
6	0,09	1,50%	0,46	7,67%
8	0,08	1,00%	0,46	5,75%
10	0,08	0,80%	0,46	4,60%
15	0,07	0,47%	0,47	3,13%
20	0,07	0,35%	0,48	2,40%
25	0,06	0,24%	0,49	1,96%
30	0,05	0,17%	0,5	1,67%

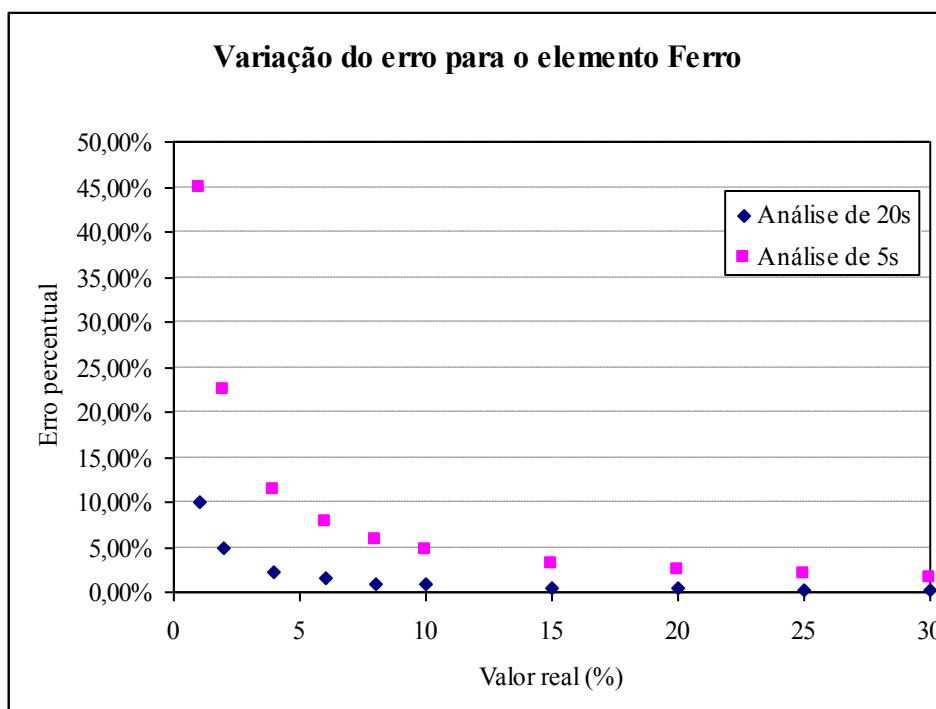


Figura 16 - Variação do erro para o elemento Fe

Analisando-se o Ferro, percebe-se que o erro nas análises de 20 segundos é menor, principalmente em teores mais baixos. Para valores mais altos, acima de 20% ambas as análises podem ser utilizadas devido ao erro próximo, sendo que o menor erro pertence à análise de 20 segundos.

Tabela 12 - Erro para o elemento Nb

Erro para o Nb (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
0,1	-0,01	-10,00%	-0,01	-10,00%
0,2	-0,02	-10,00%	-0,02	-10,00%
0,5	-0,03	-6,00%	-0,03	-6,00%
1	-0,06	-6,00%	-0,05	-5,00%
2	-0,1	-5,00%	-0,09	-4,50%
3	-0,15	-5,00%	-0,13	-4,33%
4	-0,19	-4,75%	-0,16	-4,00%
5	-0,24	-4,80%	-0,2	-4,00%

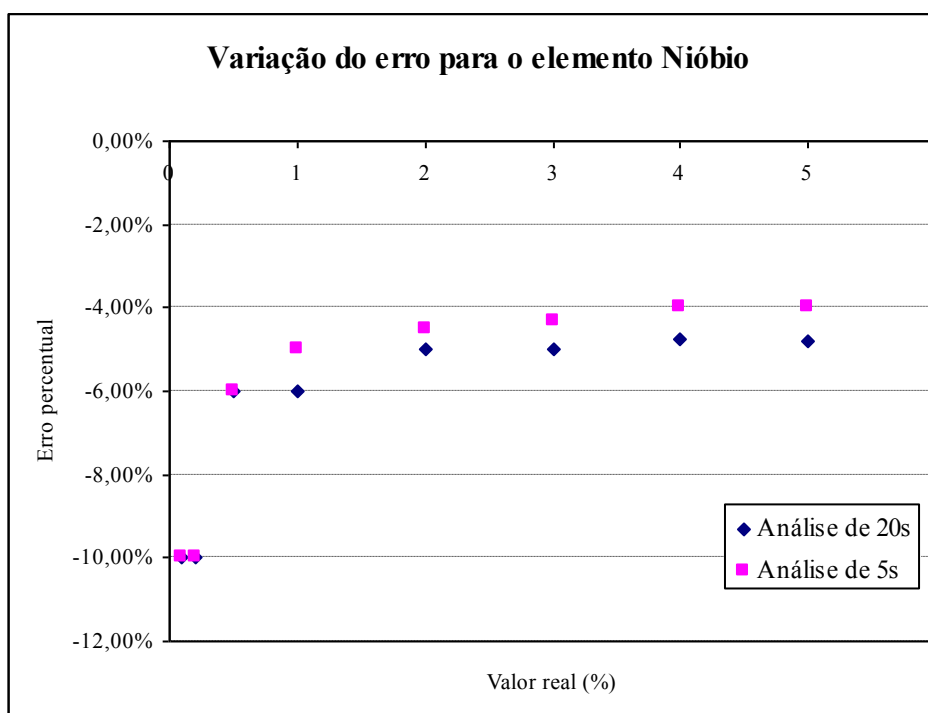


Figura 17 - Variação do erro para o elemento Nb

O Nióbio, devido a sua baixa concentração nas ligas analisadas, tornou-se praticamente indetectável para concentrações abaixo de 1%, porém para valores mais altos, ambas as análises podem ser utilizadas, pois os erros são muito próximos.

Tabela 13 - Erro para o elemento Ti

Erro para o Ti (%)				
Valor real	20 segundos		5 segundos	
	Erro	Erro percentual	Erro	Erro percentual
0,1	0	0,00%	-0,02	-20,00%
0,2	0,01	5,00%	-0,02	-10,00%
0,5	0,04	8,00%	-0,02	-4,00%
1	0,09	9,00%	-0,02	-2,00%
2	0,19	9,50%	-0,02	-1,00%
3	0,29	9,67%	-0,02	-0,67%
4	0,39	9,75%	-0,03	-0,75%
5	0,48	9,60%	-0,03	-0,60%

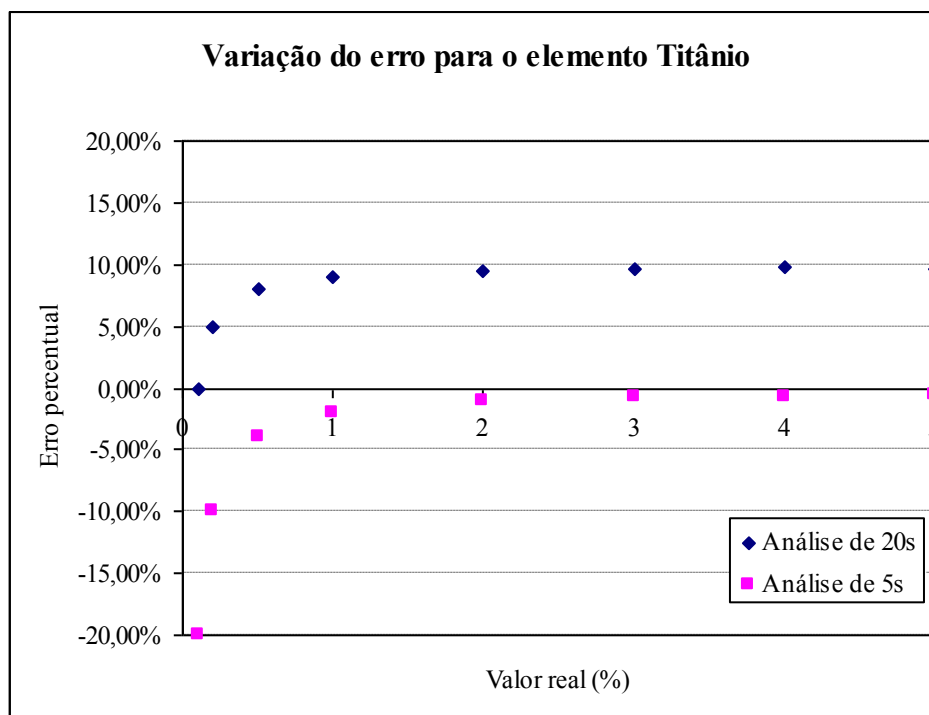


Figura 18 - Variação do erro para o elemento Ti

Assim como o Nióbio, o Titânio também se apresenta na maioria das vezes em baixos teores nas ligas, porém neste caso, o erro do Titânio é muito menor nas análises de 5 segundos. Sendo recomendável a utilização apenas das análises de 5 segundos, principalmente em materiais que necessitam deste elemento como elemento de estabilização, pois possuem baixos teores, porém de grande importância nas propriedades da liga.

4.3 Simulação de resultados

As equações obtidas nas Figura 7 à Figura 12 podem ser utilizadas para corrigir os valores informados pelo equipamento, principalmente em análises onde o aparelho não consegue definir a liga analisada. Como exemplo, temos uma análise de 20 segundos onde o NITON informou teores de Molibdênio igual à 3,37%, Cromo igual à 16,73% e Níquel igual à 11,41%, de acordo com a Tabela 1, não é possível definir se este material é o AISI 316 ou AISI 317. Ao corrigirmos estes valores com as equações em questão, teremos os valores reais de Molibdênio igual à 3,04%, Cromo igual à 18,26% e Níquel 11,10%, podendo este material ser claramente definido como AISI 317, o que foi posteriormente confirmado através de teste por pontos e pela análise por emissão ótica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar do fato do Niton não identificar todos os elementos e totalizar os resultados da amostra sempre em 100%, as correções do software permitem uma boa qualidade dos resultados sendo poucos os casos onde surgem dúvidas quanto ao resultado da análise.

Para diferentes elementos, foram obtidos diferentes erros, porém para todos os elementos foi possível verificar que os erros são maiores proporcionalmente quando as concentrações são menores, caracterizando a deficiência do equipamento na detecção de concentrações muito baixas.

Algumas análises apresentaram uma grande variação da incerteza da medição, com valor máximo de 0,8. Deste modo, recomenda-se utilizar as planilhas deste estudo para a correção dos valores de medição e expressar os resultados arredondados para o primeiro dígito após a vírgula, juntamente com a incerteza da medição informada no aparelho.

Em algumas análises, foi observado que os resultados utilizando um tempo de análise de 5 segundos apresentam menor erro em comparação com os resultados de análise de 20 segundos, contudo, a incerteza informada pelo aparelho nas análises de 5 segundos são maiores.

Podem ocorrer erros na identificação de ligas de materiais com composições químicas muito próximas, como no exemplo do aço inoxidável AISI 316 e AISI 317, e em casos onde este trabalho não puder ajudar, recomenda-se a utilização de outros métodos que permitam a diferenciação destas ligas.

Para baixas concentrações, recomenda-se utilizar tempo de análise maior reduzindo-se assim as incertezas nas medições.

Para trabalhos futuros, recomenda-se continuar este estudo para analisar qual a confiabilidade de outros analisadores de ligas disponíveis no mercado, para comparação com os resultados do Niton XL3t 800.

REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15693 - **Ensaio não destrutivo - Teste por pontos - Identificação de metais e ligas metálicas**. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT. 2009. 22 p.
- [2] KALNICKY, D. J.; SINGHVI, R. **Field portable XRF analysis of environmental samples**, *Journal of Hazardous Materials*. 83th ed. Edison: Elsevier Science B.V. 2001. p.93-122.
- [3] MANICA, J. **Estrutura eletrônica dos rutenatos 2D e 3D: Sr₂RuO₄ e SrRuO₃**. M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Física. Curitiba. Universidade Federal do Paraná. 2006. 52 p.
- [4] MENDES, F. M. T.. **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia. 2011. 94 p.
- [5] PIOREK, S. **Principles and applications of man-portable X-ray fluorescence spectrometry**, *Trends in analytical chemistry*. 7th ed. Langhorn: Elsevier Science B.V. 1994. p.281-286.
- [6] OLIVEIRA, L. C. M. **X-Rays Fluorescence Spectroscopy**. 1. Ed. Campinas. Unicamp. 2000. 25 p. Disponível em <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>>. Acesso em 27 de Nov. 2012.

[7] THERMO SCIENTIFIC. **NITON XL3t 800 Series Analyzer**, User's Guide. Version 6.2. 2007. 182 p.

[8] THERMO SCIENTIFIC. **Portable XRF Sample Analysis Techniques**. Disponível em <<http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/portable-xrf-sample-analysis-techniques>>. Acesso em 26 de Nov. 2012.