

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS PARA A PRODUÇÃO DE AMOSTRAS  
PADRÕES DE HIDROGÊNIO ACONDICIONADAS EM PASTILHAS DE TITÂNIO

Nº DE PUBLICAÇÃO - FEM : 043/94

AUTOR : EDGAR ANTONIO DE GODOI RODRIGUES PINTO  
ORIENTADOR : PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI  
CO-ORIENTADOR : PROF. DR. JOSE DE ANCHIETA RODRIGUES

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA, COMO PARTE DOS REQUISITOS  
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR \_\_\_\_\_

E APROVADA PELA

COMISSÃO JULGADORA EM \_\_\_\_\_

ORIENTADOR

CAMPINAS

OUTUBRO - 1994

UNIDADE	BC
CHAMADA:	f/Unicamp
	P658d
Ex.	
NUMERO BC/	23424
ROC.	433195
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	R\$ 11,00
DATA	27/01/95
* CPU	

CM-00065457-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Pinto, Edgar Antonio de Godoi Rodrigues

P658d ..... Desenvolvimento de tecnicas e procedimentos para a producao de amostras padroes de hidrogenio acondicionadas em pastilhas de titanio / Edgar Antonio de Godoi Rodrigues Pinto. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientadores: Paulo Roberto Mei, Jose de Anchieta Rodrigues.  
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecanica.

1. Metais - Conteudo hidrogenico. 2. Hidrogenio - Analise.  
3. Analise quimica. I. Mei, Paulo Roberto. II. Rodrigues, Jose de Anchieta. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica. IV. Titulo.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE : MESTRADO

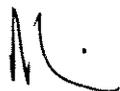
TÍTULO DA TESE : DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS  
PARA A PRODUÇÃO DE AMOSTRAS PADRÕES DE  
HIDROGÊNIO ACONDICIONADAS EM PASTILHAS DE  
TITÂNIO

AUTOR : EDGAR ANTONIO DE GODOI RODRIGUES PINTO

ORIENTADOR : PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI

CO-ORIENTADOR : PROF. DR. JOSE DE ANCHIETA RODRIGUES

APROVADO POR



---

PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI, PRESIDENTE



---

PROF. DR. ENNIO PERES DA SILVA

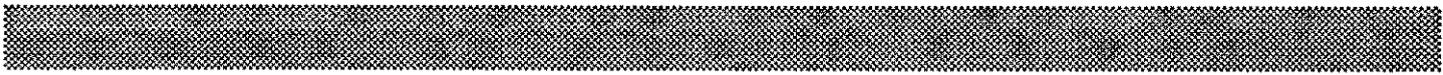


---

PROF. DR. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA

CAMPINAS, 27 DE OUTUBRO DE 1994

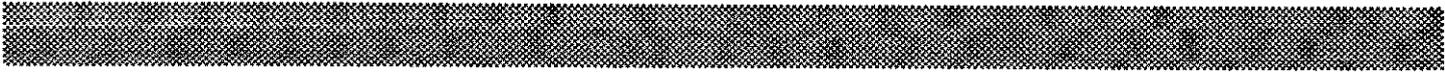
À ESPOSA E COMPANHEIRA, MARCI  
AOS FILHOS, BRENO E AMANDA



ÍNDICE

i	-	AGRADECIMENTOS	-----	005
ii	-	RESUMO	-----	008
iii	-	ABSTRACT	-----	009
iv	-	ÍNDICE DAS FIGURAS	-----	010
v	-	ÍNDICE DAS TABELAS	-----	013
1	-	OBJETIVO	-----	015
2	-	INTRODUÇÃO	-----	016
3	-	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	-----	022
		3.1 - ASPECTOS DA REAÇÃO HIDROGÊNIO/METAL	-----	022
		3.2 - PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS	-----	026
4	-	PARTE EXPERIMENTAL	-----	038
		4.1 - METODOLOGIA	-----	038
		4.2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	-----	041
		4.2.1 - MATERIAIS E PREPARAÇÃO	-----	041
		4.2.2 - O EQUIPAMENTO	-----	045
		4.2.2.1 - DESCRIÇÃO	-----	045
		4.2.2.2 - CALIBRAÇÃO E AJUSTE DE DADOS	-----	048
		4.2.2.3 - PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO DO VOLUME DO REATOR	-----	049
		4.2.2.4 - PERFIL DE TEMPERATURA DO REATOR	-----	051
		4.2.2.5 - PRESSÃO DO REATOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRABALHO	---	057
		4.2.2.6 - EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DE $\Delta P$ NECESSÁRIO AO CARREGAMENTO DE- SEJADO	-----	062

4.2.3 - EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE TEORES DE HIDROGÊNIO EM METAIS -----	064
4.2.4 - PROCEDIMENTO PARA O CARREGAMENTO -----	066
4.2.4.1 - DEFININDO A MASSA DE PASTILHAS DE TITÂNIO -----	066
4.2.4.2 - PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PARA O CARREGAMENTO -----	067
4.2.4.3 - OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO ---	070
4.2.4.4 - TRATAMENTO TÉRMICO -----	073
4.2.4.5 - OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE ANÁLI- SE DE TEORES DE HIDROGÊNIO -	076
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	080
5.1 - VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HIDROGÊNIO NO MATERIAL PORTADOR E A INFLUÊNCIA DA LIMPEZA QUÍMICA NESTE TEOR -----	080
5.2 - DEFINIÇÃO DO TEMPO PARA O TRATAMENTO TÉRMICO --	084
5.3 - DEFINIÇÃO DA TEMPERATURA PARA O TRATAMENTO TÉRMICO -----	086
5.4 - AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO -----	089
5.5 - DISTRIBUIÇÃO DO HIDROGÊNIO NO CORPO DAS PASTILHAS -----	105
5.6 - RESULTADOS DE ANÁLISE DE PADRÕES COMERCIAIS ----	107
6 - CONCLUSÕES -----	111
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES -----	112
8 - BIBLIOGRAFIA -----	114
9 - ANEXOS -----	119



ao Prof. Dr. Paulo R. Mei pelo apoio acadêmico e administrativo junto ao Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP bem como leitura e sugestões da versão final da tese.

ao Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues que, na qualidade de especialista da área de Hidrogênio em Metais, sugeriu o tema e deu apoio conceitual, bem como leu e fez sugestões para a versão final da tese.

ao Prof. Dr. Ennio P. da Silva e ao Dr. Denio R. Arantes pelas diversas vezes com os quais discuti pontos deste trabalho.

ao casal Profa. Dra. Margarita e Prof. Dr. Jair F. Santos pelo apoio na definição do tratamento estatístico utilizado neste trabalho.

ao Prof. Dr Sérgio Gama pela amizade e estímulo à realização deste trabalho.

ao Sr Éder S. Magalhães pela amizade e colaboração na editoração deste texto.

ao Sr Carlos R. Bezerra pelo carinho e dedicação dispensado ao trabalho de usinagem dos componentes utilizados na montagem do equipamento.

à Srta. Cleusa Barnabé pelo carinho e empenho dispensado na realização dos trabalhos metalográficos preliminares, realizados no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas-Instituto de Física - UNICAMP.

à Sra. Rita H. B. Jacón pela amizade e empenho nos trabalhos de metalografia, microsonda e raio-X, realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP.

ao Laboratório de Hidrogênio-UNICAMP pelo suporte financeiro, infraestruturas materiais e humanas.

ao Depto. de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, na pessoa do Prof. Dr José de Anchieta Rodrigues, pelo uso de equipamentos e instalações utilizados nos ensaios preliminares.

ao Depto de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física - UNICAMP, na pessoa do Prof. Dr. Sérgio Gama, pela utilização de equipamentos, materiais, instalações e pessoal.

à oficina de eletrônica, do instituto de Física-UNICAMP, nas pessoas dos Srs. Claudemir Campagnoli e José C. Casiloto, que viabilizaram a montagem do amplificador de sinal de termopar utilizado neste trabalho.

à vidraria do Instituto de Física-UNICAMP, nas pessoas dos Srs. José C. Finezi e R.B.Borges, os quais confeccionaram inúmeras

ampolas para tratamento térmico, em quartzo.

à oficina de desenho do Instituto de Física - UNICAMP, na pessoa do Sr. Vasco S. Queiroz, que sempre realizou prontamente os desenhos e correções solicitadas.

à biblioteca do Instituto de Física-UNICAMP, na pessoa da Sra Nilza I. da S. Zambrano, pelo eficiente serviço de busca bibliográfica.

ao Laboratório de Materiais do Centro de Tecnologia-UNICAMP pela utilização de equipamentos.

à Eletrometal S.A. Metais Especiais - Sumaré - S.Paulo, na pessoa dos Srs. Dr. Alain Isoré e José Carlos de Oliveira, pelas análises preliminares de hidrogênio.

à Stamlas Estamparia Industria Comercio Ltda. - Campinas - S.Paulo, pela extração das pastilhas de titânio.

à Universidade Estadual de Campinas, em especial à Faculdade de Engenharia Mecânica, pela oportunidade de dar continuidade à minha formação acadêmica.

a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.



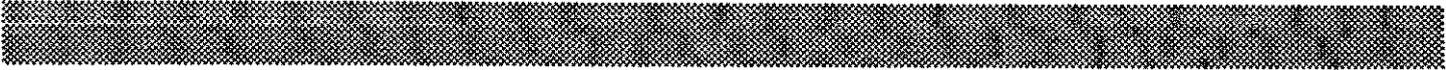
Foram desenvolvidas técnicas e procedimentos para produção de amostras padrões de hidrogênio, de médio e alto teores, para serem utilizadas na aferição de equipamentos específicos para determinação de teor de hidrogênio em metais.

Como portador das doses padrões foi escolhido o titânio na forma de pequenas pastilhas.

O carregamento das doses padrões se deu por bateladas em meio gasoso. O controle da dose de hidrogênio absorvida pelo lote foi feito por um sistema computadorizado que monitorou a massa de hidrogênio através das variáveis pressão e temperatura.

As análises das amostras-testes foram feitas em um analisador de hidrogênio pelo método de fusão com gás de arraste e detecção por princípio de termocondutividade.

O processo mostrou-se satisfatório, uma vez que gerou um padrão secundário com precisão compatível com os oferecidos pelo mercado internacional.



Techniques and procedures were developed to obtain hydrogen standard calibrations, of medium and high chemical contents, to be used in specific metals hydrogen determination.

Titanium was selected as bearer of standard doses in small pastille form.

The charge of the standard doses was accomplished by batch in gaseous medium. The control of the absorbed hydrogen doses was made through a computer system to calculate the hydrogen mass as a function of pressure and temperature.

The analysis of the test samples was made in a hydrogen detector by the fusion method with carrier gas and using thermoconductivity principle detection.

The process is satisfactory once the precision of the produced standard samples is similar to the one found in the international market.



Figura 1 - Modelo do Mecanismo de Interação do Hidrogênio com o Metal -----	022
Figura 2 - Diagrama de Fases do Sistema H-Ti -----	024
Figura 3 - Curva Normal com Área Hachurada Representando o Total de Medidas com Valores Entre $\bar{\mu}$ e $\bar{\mu} - \eta\bar{\mu}$ -----	030
Figura 4 - Diagrama de Controle de Dispersão -----	036
Figura 5 - Micro Estrutura das Pastilhas de Titânio Puro, como Recebido -----	043
Figura 6 - Micro Estrutura das Pastilhas de Titânio Puro, Após Tratamento Térmico -----	043
Figura 7 - Diagrama de Blocos do Sistema de Carregamento	046
Figura 8 - Representação Esquemática do Conjunto Reator/Forno com Indicação dos Quatro Setores Térmicos -----	047
Figura 9 - Perfil de Temperatura do Forno para Cinco Valores Fixos e Diferentes de Temperatura no Setor 1. h é a Profundidade no Forno, a Partir de sua Borda Superior -----	053

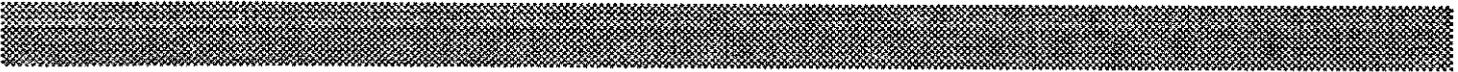
- Figura 10 - Aquecimento do Reator, Medido nos Pontos A, B e C. As Posições Físicas destes Pontos estão Indicadas na Figura 9 ----- 055
- Figura 11 - Comportamento Típico da Temperatura e Pressão Durante um Carregamento de Hidrogênio nas Pastilhas de Titânio ----- 056
- Figura 12 - Representação Esquemática de um Corte Longitudinal do Reator, Mostrando um Elemento de Volume e Demais Grandezas Utilizadas para o Cálculo da Pressão em Função da Temperatura -- 059
- Figura 13 - Diagrama de Blocos do Analisador de Hidrogênio em Metais Baseado no Princípio da Termocondutividade. Os Números estão explicados no Texto ----- 064
- Figura 14 - Vista Geral do Equipamento de Carregamento com Hidrogênio ----- 070
- Figura 15 - Ampola Utilizada para o Tratamento Térmico das Pastilhas Carregadas com Hidrogênio ----- 074
- Figura 16 - Arranjo Utilizado para o Tratamento Térmico de Homogeneização ----- 075
- Figura 17 - Analisador de Hidrogênio em Metais ----- 076

Figura 18 - Histograma Série 1910 Lote A -----	093
Figura 19 - Histograma Série 1910 Lote B -----	094
Figura 20 - Histograma Série 1910 Lote C -----	095
Figura 21 - Diagrama de Limites de Controle Centrado na Média do Lote - Série 1910 Lote A -----	100
Figura 22 - Diagrama de Limites de Controle Centrado na Média do Lote - Série 1910 Lote B -----	101
Figura 23 - Diagrama de Limites de Controle Centrado na Média do Lote - Série 1910 Lote C -----	102
Figura 24 - Titânio com Hidrogênio, Após Tratamento Térmico, Mostrando Precipitação da Fase Hidreto ----	106



Tabela 1 - Massa das Pastilhas de Titânio -----	044
Tabela 2 - Descrição das Variáveis da Equação 4.16 -----	061
Tabela 3 - Descrição das Variáveis da Equação 4.22 -----	063
Tabela 4 - Teor Residual de Hidrogênio na 1ª Remessa de Ti, Material como Recebido -----	081
Tabela 5 - Teor Residual de Hidrogênio na 1ª Remessa de Ti, Material com Desbaste Mecânico na Face ---	081
Tabela 6 - Influência da Limpeza Química no Teor de Hidrogênio no Titânio -----	082
Tabela 7 - Teor Residual de Hidrogênio na 2ª Remessa de Ti, Material como Recebido -----	083
Tabela 8 - Definição para o Tempo de Tratamento Térmico de Homogeneização -----	085
Tabela 9 - Definição da Temperatura para Tratamento Térmico de Homogeneização -----	088
Tabela 10 - Análise do Teor de Hidrogênio, Série 1910 Lote A -----	090
Tabela 11 - Análise do Teor de Hidrogênio, Série 1910 Lote B -----	091

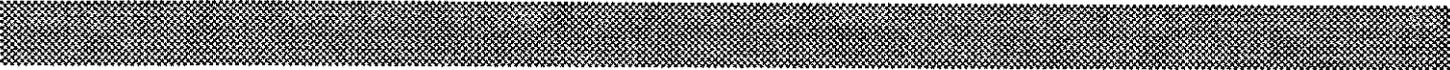
Tabela 12 - Análise do Teor de Hidrogênio, Série 1910	
Lote C -----	092
Tabela 13 - Teste de Aderência - Série 1910 Lote A -----	096
Tabela 14 - Teste de Aderência - Série 1910 Lote B -----	097
Tabela 15 - Teste de Aderência - Série 1910 Lote C -----	098
Tabela 16 - Padrões de Doses de Hidrogênio Oferecidos no	
Mercado Internacional -----	108
Tabela 17 - Padrões Comerciais Analisados Neste Trabalho -	109



1 - OBJETIVO

.....

Este trabalho objetivou o desenvolvimento de técnicas e procedimentos para a produção de doses padrões de hidrogênio, acondicionadas em portador metálico de titânio. Estes padrões, utilizados na aferição de analisadores de hidrogênio em metais, deveriam possuir precisão compatível com os produtos existentes no mercado.



## 2 - INTRODUÇÃO

O atual estágio tecnológico e a realidade econômica internacional estão cada vez mais definindo as atividades produtivas do homem, a busca pela qualidade total, a diminuição de custos, etc. As atividades industriais estão sendo as primeiras a adotar conceitos e implementar mecanismos que as enquadrem dentro desta nova realidade, pois especialmente disto dependerá, em um futuro próximo, o desempenho e a certificação de seus produtos para o enfrentamento do mercado internacional.

Os compromissos para com as atividades de aferição e calibração de instrumentos constituem-se em um importante item para o sistema de gestão e garantia da qualidade, não só para as empresas industriais, mas também para as instituições envolvidas com a produção de ciência, tecnologia e geração de recursos humanos para a área.

Os problemas deletérios do hidrogênio nos metais, já com um século de estudos e um massivo pacote de conhecimentos científicos e tecnológicos, não estão plenamente solucionados pelo setor metalúrgico.

O hidrogênio dissolve-se em um grande número de metais puros e ligas, na maioria das vezes com prejuízo para as propriedades físicas e mecânicas destes, mesmo com baixos teores onde ainda

não ocorre a precipitação de hidretos.

Várias são as formas de alojamento do hidrogênio no interior dos metais. Wert [1] fez uma revisão das diversas formas do hidrogênio se estabilizar nos metais. Esteja o hidrogênio na forma de solução sólida, aprisionado em sítios tais como cavidades, regiões de tensões na rede, contornos de grãos, discordâncias, segregações ou substituindo elemento de liga, ou mesmo precipitado na forma de hidretos para os casos de altos teores, a cada uma destas formas estará associado um certo nível de estabilidade termodinâmica.

A partir do início deste século a indústria do aço (produção, transformação e aplicações) deparou-se com os danos causados pelo hidrogênio em seus produtos. Iniciou-se então um processo de sistematização e desenvolvimento do conhecimento em torno do problema. Em meados do século já se dispunha de uma considerável massa de conhecimentos, como pode ser verificado na obra de Smialowski [2], para o equacionamento do problema do hidrogênio nos aços. Diversos são os problemas causados pelo hidrogênio nos aços [3-7]. Também a tecnologia para a produção do alumínio [8-12] e mais recentemente dos metais refratários [13-14] exigiu um estudo específico com respeito ao hidrogênio.

Com a evolução tecnológica dos últimos anos, teores cada vez menores de hidrogênio são especificados para os materiais

metalúrgicos, o que induz não apenas o desenvolvimento de processos mais sofisticados para a produção de metais e ligas, bem como o aperfeiçoamento dos métodos e equipamentos de análise química.

Métodos e equipamentos para análise de hidrogênio em aços surgiram no final do século passado [15]. Durante a evolução desta análise, alguns métodos se consagraram em função de atenderem as especificidades do problema do hidrogênio nos metais. A análise de hidrogênio em metais envolve frequentemente a presença dos elementos oxigênio e nitrogênio incorporados durante a produção do material ou durante a preparação da amostra para a análise. Estes, quando liberados da amostra durante a análise, também tem a característica gasosa do hidrogênio.

É comum aos métodos mais utilizados de análise de hidrogênio nos metais o fato de, após a preparação da amostra, a análise cumprir duas etapas: extração dos gases e a análise química quantitativa destes. A extração divide-se em dois grupos: extração a quente, onde a amostra mantém-se sólida e a extração por fusão da amostra. Para os dois tipos de extração existe a variação extração sob vácuo [16] ou sob fluxo de gás de arraste. Embora de uso mais recente nos equipamentos, o método que usa gás de arraste já fôra propôsto e testado por Shanahan e Cooke em 1958 [17]. A etapa de análise química da mistura de

gases extraídos dá-se, nos métodos clássicos, por:

a) - separação seletiva dos gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio acompanhada de medidas de pressão em volume conhecido, ou combinado com gravimetria para o hidrogênio na forma de água. Os métodos que utilizam este procedimento permitem a análise dos três elementos com apenas uma amostra. Este método, até hoje indicado em normas de reconhecimento internacional como, p.ex., ASTM E107-64, é tecnologicamente ultrapassado pela cromatografia gasosa ou pela espectrometria de massa no que diz respeito à simultaneidade de análises.

b) - separação do hidrogênio em filtro de paládio, recolhido em volume conhecido e subsequente medida de pressão.

Um terceiro método citado na literatura [18] e chamado de combustão total foi desenvolvido por Cailletet (1865) e Heyn (1900) e aperfeiçoado por Moore (1945). Considerado de difícil aplicação, já foi indicado como método padrão utilizado para avaliação de outros métodos de análise, bem como para avaliar amostras padrões de hidrogênio produzidas em laboratórios. O método consiste na combustão total da amostra com gás oxigênio à 1000°C e na separação dos produtos H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, feita por destilação fracionada com resfriamento de nitrogênio líquido.

Na separação seletiva, os gases são separados da mistura

através de reações químicas com oxigênio ou com carbono, catalizadas por conversores químicos e separados por destilação fracionada à baixas temperaturas. Há casos também de dissolução em solventes específicos.

Outros métodos de análise de hidrogênio em metais, utilizados basicamente na pesquisa científica, podem ser citados: ressonância nuclear magnética, atrito interno, espalhamento de neutrons e reações nucleares.

Atualmente, os analisadores de hidrogênio utilizados na produção industrial, assim como a grande maioria utilizada na pesquisa científica, são equipamentos específicos para esta finalidade. Utilizam-se do método por fusão ou extração a quente, sob fluxo de gás (argônio ou nitrogênio) e detecção por princípio de termocondutividade.

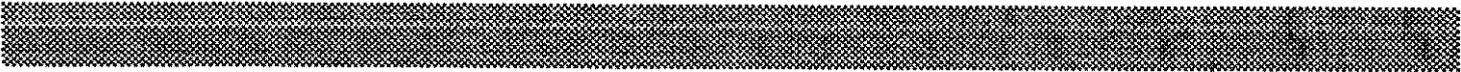
A amostragem, a escolha do método de análise e a análise em si constituem-se um único corpo de atividades, que exige conhecimento ou procedimentos para se conhecer as formas como o hidrogênio está alojado na amostra, sua estabilidade e sua faixa de concentração. Cuidados especiais são adotados para que fontes adversas não adicionem hidrogênio à amostra.

Outro ponto vital da análise de hidrogênio é a calibração do equipamento utilizado. Nos métodos clássicos, as variáveis a

serem calibradas eram o volume padrão, os medidores de pressão e a eficiência dos conversores químicos. Nos medidores específicos atuais a calibração é realizada com doses padronizadas de hidrogênio acondicionadas em portadores metálicos ou com alicotas de gás hidrogênio selecionadas por volumes padrões. Neste último caso o equipamento necessita de informações, com precisão compatível, de temperatura e pressão ambiente.

Consultas à fornecedores e usuários, realizada neste trabalho, indicaram que no mercado ocidental, a demanda de padrões para calibração e aferição de equipamentos analisadores de hidrogênio em metais é suprida por apenas três produtores mundiais, distribuídos com a respectiva marca ou certificados por produtores de equipamentos analisadores de hidrogênio.

Com base no levantamento bibliográfico realizado neste trabalho, conclue-se ser este, de grande originalidade. Esta originalidade não se apoia apenas no processo desenvolvido, precisão e reprodutibilidade, mas também por sua característica de garantir o teor de hidrogênio desejado para aquela determinada série de padrões a ser produzida.



### 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 - ASPECTOS DA REAÇÃO HIDROGÊNIO/METAL

A Figura 1 mostra um modelo [19] para o mecanismo de interação do hidrogênio gasoso com os metais.

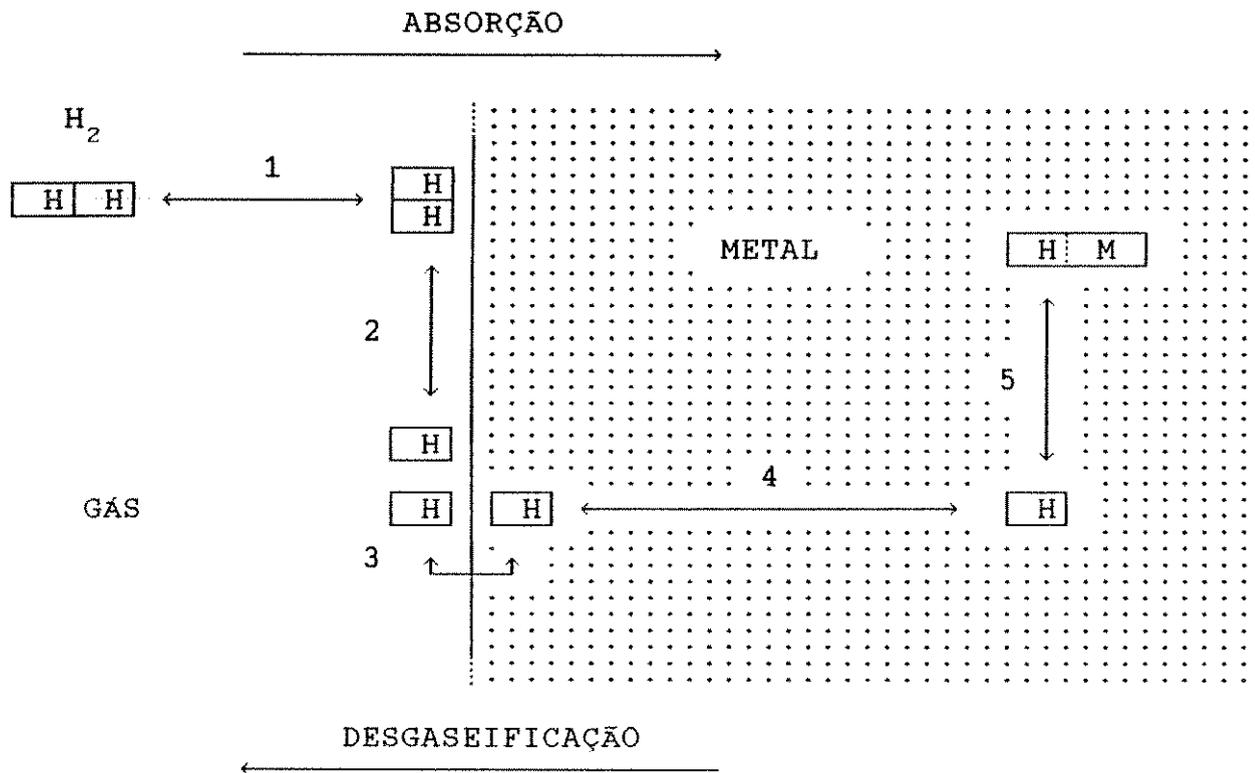


Figura 1 - Modelo do Mecanismo de Interação do Hidrogênio com o Metal

Na etapa 1 ocorre a aproximação da molécula  $H_2$  da superfície do sólido seguida de uma adsorção física.

Na etapa 2 do processo ocorre a dissociação da molécula de hidrogênio e a subsequente adsorção química dos átomos que a

constituem. A energia envolvida nesta etapa é bastante superior à energia de adsorção física, da etapa 1, a qual é de baixa intensidade.

Na etapa 3 os átomos, quimicamente adsorvidos na superfície do metal, vencem o potencial energético de superfície e penetram no corpo do metal. A partir daí o hidrogênio encontra-se em solução sólida no metal e passa a se difundir conforme indica a etapa 4.

Para alguns metais, como por exemplo o titânio, ao se comparar o estado que precede a etapa 1 com o estado de solução (após a etapa 4) verifica-se que o calor de formação desta fase de solução sólida é bastante negativo ( $\Delta H^\circ = -45,18$  kJ/at-g de hidrogênio na condição padrão:  $p=1$  atm e  $T=25^\circ\text{C}$ ) viabilizando assim a formação desta. Entretanto o nível de hidrogênio em solução têm um compromisso direto com a temperatura do sistema e pressão da fase gasosa ( $\text{H}_2$ ) sobre o corpo do metal. Dependendo da combinação destas grandezas atinge-se o limite de solubilidade, após o qual verifica-se a precipitação de um hidreto, que no caso do Ti será o  $\text{TiH}_x$  ( $1,5 < x < 2$ ), representada pela reação da etapa 5. Todas as etapas mostradas no modelo são reversíveis e os diversos estados de equilíbrio termodinâmico do sistema Hidrogênio/Titânio podem ser analisados no diagrama de fases mostrado na Figura 2 [20].

O diagrama de fases apresentado na fig 2 é a forma simplificada

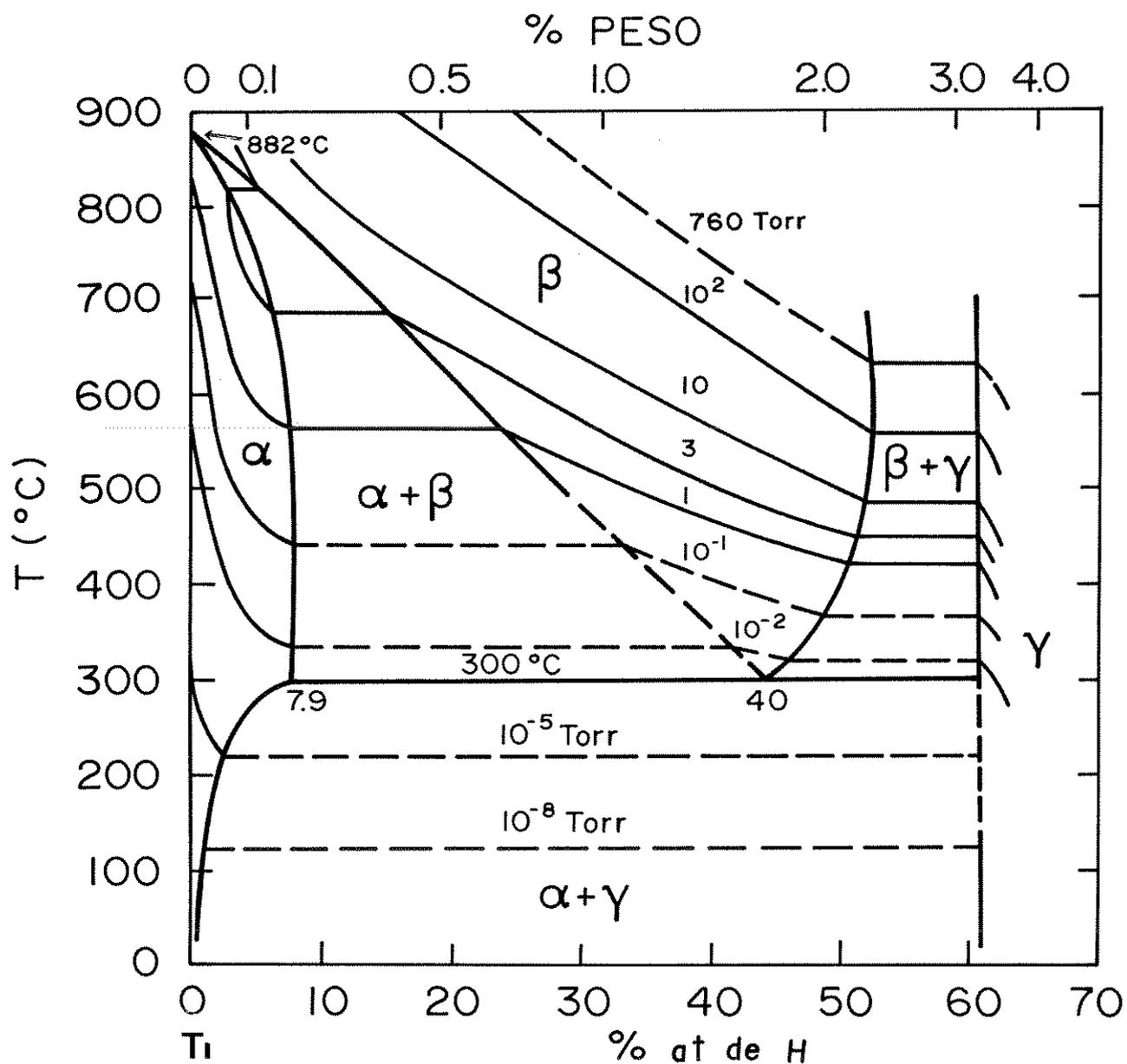


Figura 2 - Diagrama de Fases do Sistema Ti-H [25]

(com isobáricas) do diagrama completo com as três variáveis (pressão, temperatura e concentração) que definem um sistema binário metal/gás.

Analisando o diagrama de fases, verifica-se a existência de três fases:  $\alpha$  e  $\beta$  que são as formas alotrópicas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado do titânio, respectivamente, com as correspondentes curvas isobáricas de solubilidade para o hidrogênio em função da temperatura e pressão, e  $\gamma$  que é o composto  $TiH_x$ .

Para a faixa de concentração de hidrogênio de interesse para este trabalho (10 a 250 ppm-p), destaca-se a fase  $\alpha$ , a qual existe até a temperatura de  $882^\circ C$  e mostra um limite de solubilidade para o hidrogênio que varia entre zero e 7,9%at (1880 ppm-peso) em função da temperatura e pressão de  $H_2$ , embora haja autor [21] que fale em 65%at (3800ppm-p). A solubilidade máxima de hidrogênio é atingida aos  $300^\circ C$  com uma pressão de equilíbrio de  $H_2$  da ordem de  $10^{-3}$  torr. Para temperaturas inferiores a  $300^\circ C$  a solubilidade do hidrogênio em  $\alpha$  diminui, atingindo na temperatura ambiente valor inferior a 0,14%at (29 ppm-p) de acordo com Craighead [10] e 0,1%at (20ppm-p) de acordo com Liu [23] e pressão de equilíbrio para o  $H_2$ , de acordo com o diagrama de fases, inferior a  $10^{-8}$  torr. Mais recentemente há autor [24] que afirme que o limite de solubilidade seja de 10ppm-p. Desta forma, para um resfriamento a partir de temperaturas acima da ambiente, um ponto no campo

de  $\alpha$  com concentração acima de 0,14%at, para resfriamentos em ambientes fechados de reduzido volume e lentos o suficiente que permitam a difusão do hidrogênio e as reações de equilíbrio, haverá precipitação do composto  $TiH_x$  em uma matrix  $\alpha$  com concentração de hidrogênio, em solução sólida, de 0,14%at.

O diagrama de fases mostra também que no titânio, quando lentamente resfriado até a temperatura ambiente, em atmosfera cuja pressão parcial de hidrogênio seja superior à 0,13Pa( $10^{-8}$  torr), necessariamente haverá precipitação da fase  $TiH_x$ .

## 3.2 - PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS

As grandezas e procedimentos, aqui enfocados, serão utilizados no capítulo cinco para apresentação e avaliação dos resultados.

### 3.2.1 - GRANDEZAS ESTATÍSTICAS

#### 3.2.1.1 - MÉDIA ARITMÉTICA

A média aritmética é uma grandeza estatística utilizada para medir a tendência central dos dados de uma população, calculada com base nos valores brutos de uma amostra desta população. É definida como:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{eq 3.2.1}$$

onde:

$\bar{X}$  = média aritmética, expressa na mesma unidade de x.

x = valor bruto da amostra.

N = número total de valores na amostra.

### 3.2.1.2 - DISCREPÂNCIA, DISCREPÂNCIA MÉDIA, DISCREPÂNCIA MÉDIA PERCENTUAL E AMPLITUDE.

A média aritmética enquanto representante da tendência central de uma distribuição é completada por uma outra grandeza estatística que expressa a variabilidade, ou seja, o espalhamento dos valores da variável aleatória em torno desta média  $\bar{X}$ , de forma a representar melhor a população no que diz respeito à variável em estudo.

Obtido  $\bar{X}$ , cada valor  $x_i$  da amostra terá um deslocamento, positivo ou negativo, em relação à  $\bar{X}$  definido por:

$$\Delta X_i = x_i - \bar{X} \quad \text{eq 3.2.2}$$

$\Delta X_i$  é chamado discrepância e possui a mesma dimensão física de  $x_i$ , tendo como característica  $\sum \Delta X_i = 0$ .

Define-se discrepância média ( $\overline{\Delta X}$ ) como:

$$\overline{\Delta X} = \frac{\sum_i^N |\Delta X_i|}{N} \quad \text{eq 3.2.3}$$

e é expressa na mesma unidade de X quando aplicada em sistemas reais.

Define-se discrepância média percentual ( $\overline{\Delta X}\%$ )

$$\overline{\Delta X} \% = \frac{\overline{\Delta X}}{\overline{X}} \cdot 100 \quad \text{eq 3.2.4}$$

expressa em %.

Finalmente, a expressão

$$\overline{X} \pm \overline{\Delta X} \quad \text{eq 3.2.5}$$

obtida a partir de uma amostra, representa a tendência central ( $\overline{X}$ ) da população, com uma aproximação para os limites de variação de  $\pm \overline{\Delta X}$  para os valores desta população.

A amplitude é uma grandeza estatística que mostra os limites máximo e mínimo da distribuição de frequência. É uma medida grosseira de variabilidade, porém permite estimar o valor do desvio padrão. Como será visto posteriormente, mais ou menos três vezes o valor do desvio padrão, sobre o valor da média da amostra, cobre 99,74% da distribuição de frequência. Assim sendo, 1/6 da amplitude será o valor aproximado do desvio padrão. Também para distribuições com grande dispersão, a relação percentual da amplitude com o valor médio dos escores

permite uma primeira avaliação da dispersão destes escores. Como ainda será visto posteriormente, a amplitude também é utilizada na construção dos histogramas. O cálculo da amplitude (AP) e amplitude relativa percentual (AP%) é realizado como indicado abaixo:

$$AP = x_{i \text{ maior}} - x_{i \text{ menor}} \quad \text{eq 3.2.6}$$

$$AP\% = \frac{AP}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{eq 3.2.7}$$

### 3.2.1.3 - DESVIO PADRÃO

O desvio padrão é uma grandeza estatística também utilizada para medir o grau de variabilidade, ou espalhamento, de uma dada variável aleatória de uma população. Entretanto, para que o desvio padrão possa ser utilizado, é necessário que a referida variável  $x$  possua uma distribuição normal de probabilidade, ou seja a sua função densidade de probabilidade tenha a forma:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x - \bar{\mu})^2}{2\sigma^2}} \quad \text{eq 3.2.8}$$

onde  $\sigma$  e  $\bar{\mu}$  são constantes

A eq 3.2.8 gera uma curva conhecida por Curva Normal (Fig 3) a qual possui algumas propriedades de interesse prático:

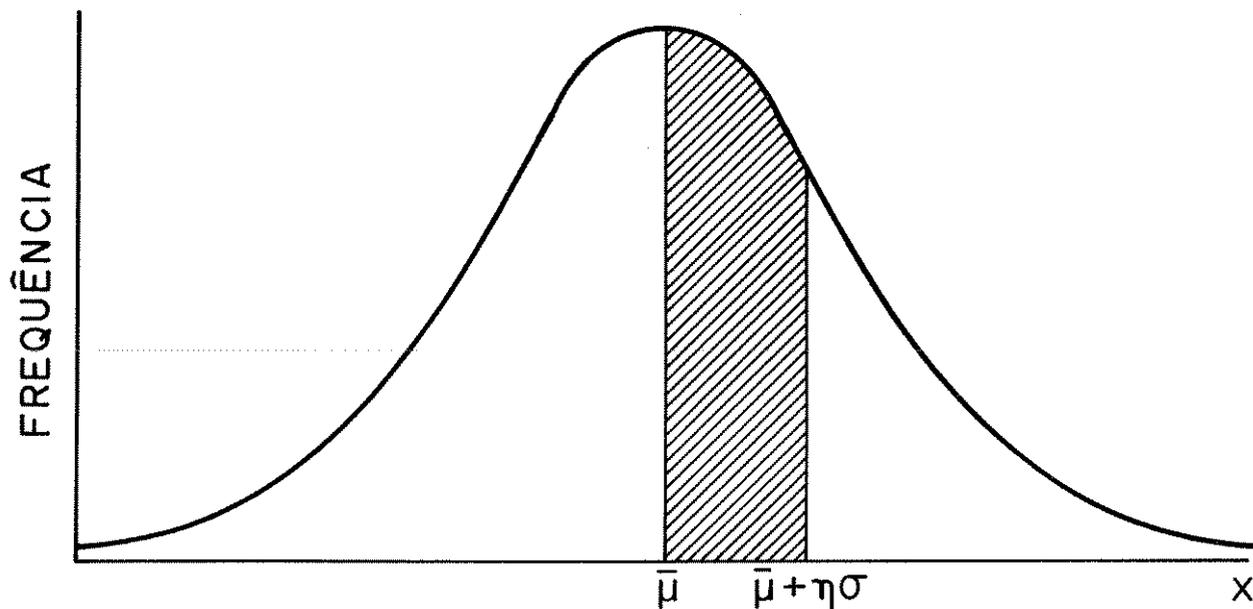


Figura 3 - Curva normal com área hachurada representando o total de medidas com valores entre  $\bar{\mu}$  e  $\bar{\mu} + \eta\sigma$

*ponto de máximo:* no ponto de frequência máxima a variável  $x$  assume o valor  $\bar{\mu}$  que é o valor central da distribuição e chamada média populacional.

*área sob a curva:* a área definida entre a curva e o eixo dos valores de  $x$  abriga em sua totalidade, ou seja, para  $-\infty < x < +\infty$ , os 100% dos valores da variável aleatória em estudo. Agora, se

analisarmos a área definida por um seguimento do eixo dos  $x$  tomado p.ex. de  $\bar{\mu}$  a  $\bar{\mu} + \eta\sigma$  (ou também de  $\bar{\mu}$  a  $\bar{\mu} - \eta\sigma$ ), verificaremos

que a mesma corresponde à uma dada percentagem dos 100% dos valores da variável aleatória em estudo. Neste caso, para o valor  $\eta=1$  obtem-se para a área definida entre  $\bar{\mu}$  e  $\bar{\mu}+\sigma$  o valor 34,13% e conseqüentemente devido a simetria da Curva Normal, a área definida por  $\bar{\mu}-\sigma$  e  $\bar{\mu}+\sigma$  é 68,26%. Isto significa que 68,26% dos valores da variável possuem o valor dentro do intervalo  $\bar{\mu}\pm\sigma$  independente do valor de  $\sigma$ . Para  $\eta=2$  e  $\eta=3$  terá abrangido respectivamente 95,4 e 99,74% dos valores. Para valores não inteiros de  $\eta$  consulta-se a Tabela-A (Anexo 1 )

A constante  $\sigma$  é chamada desvio padrão populacional e pode ser calculada pela expressão:

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\mu})^2}{N} \right]^{1/2} \quad \text{eq 3.2.9}$$

onde N é o mínimo total de valores

Para casos onde se estuda a população através de uma amostra de tamanho N que não abrange todos os valores da população, aplica-se o desvio padrão amostral (s) calculado por:

$$s = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{(N - 1)} \right]^{1/2} \quad \text{eq 3.2.10}$$

onde  $\bar{X}$  é a média aritmética e será tão mais próxima de  $\bar{\mu}$  quanto maior for o tamanho N da amostra.

### 3.2.2 - TESTE DE ADERÊNCIA

Para que o desvio padrão possa ser utilizado como medida do espalhamento dos valores de uma determinada variável, faz-se necessário verificar se a mesma possui uma forma normal para a sua distribuição de freqüências.

O teste de Kolmogorov-Smirnov [26] é um procedimento para testar a forma de uma distribuição normal de probabilidades.

Admitindo-se que:

a) a variável aleatória x obedece a uma distribuição acumulada F(x) do tipo

$$F(b) = \int_{-\infty}^b \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x - \bar{\mu})^2}{2\sigma^2}} dx \quad \text{eq 3.2.11}$$

b) calculando-se a função distribuição acumulada empírica  $F_N(x)$  sobre a amostra com N valores como se segue:

$$F_N(x) = f / N \quad \text{eq 3.2.12}$$

onde  $f$  é a frequência experimental encontrada para cada valor ou classe de valores das  $N$  medidas.

Devem ser testadas as hipóteses  $H_0$  e  $H_1$  :

$H_0$  : a função distribuição acumulada da variável  $x$  é  $F(x)$ .

$H_1$  : a função distribuição acumulada da variável  $x$  não é  $F(x)$ .

Então devido a Kolmogorov-Smirnov;

$$D_N = \sup_{-\infty < x < +\infty} |F_N(x) - F(x)| \quad \text{eq 3.2.13}$$

Para grandes amostras, a probabilidade de  $D_N$  ser maior que algum de seus valores  $D_N^0$ , vale:

$$P(D_N > D_N^0) = 1 - K(\lambda_0) \quad \text{eq 3.2.14}$$

onde  $K(\lambda_0) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k e^{-2k^2 \lambda_0^2}$  com  $\lambda_0 = \sqrt{N} \cdot D_n$

A condição para aceitar a hipótese  $H_0$  é

$$[1 - K(\lambda_0)] > \alpha \quad \text{eq 3.2.15}$$

onde é de praxe assumir 5% para  $\alpha$  ou seja  $\alpha = 0,05$

Para o cálculo de  $K(\lambda_0)$  em função de  $\lambda_0$  recorre-se á Tabela B do Anexo 1. Para a obtenção dos valores da função distribuição acumulada de probalidades,  $F(x)$  da eq 3.2.13, utilizada no cálculo de  $D_N$ , recorre-se à Tabela C do Anexo 1 construída a partir da mudança de variável

$$z = \frac{x - \bar{\mu}}{\sigma} \quad \text{eq 3.2.16}$$

na eq 3.2.11 . Quando aplicada em  $-\infty < x < b_z$ , obtem-se:

$$F(b_z) = \int_{-\infty}^{b_z} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} dz \quad \text{eq 3.2.17}$$

e assim, o novo extremo passa a ser,

$$b_z = \frac{z - \bar{\mu}}{\sigma} \quad \text{eq 3.2.18}$$

Para os casos reais de amostra com tamanho N,

$$b_z = \frac{z - \bar{X}}{s} \quad \text{eq 3.2.19}$$

### 3.2.3 - CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO

Nos itens anteriores foram apresentados procedimentos

estatísticos para avaliação do processo desenvolvido neste trabalho. A seguir são escolhidos dois elementos de controle de qualidade para o acompanhamento da execução do processo.

### 3.2.3.1 - DIAGRAMA DE CONTROLE DE DISPERSÃO

Durante a execução do processo, definido para ser realizado por bateladas, deverão ser coletadas amostras cujo valor médio, obtido pela média aritmética, deverá ser graficado no Diagrama de Controle de Dispersão [27] descrito abaixo.

O diagrama é construído sob a hipótese normal para o processo.

Duas grandezas estatísticas, o desvio padrão amostral e a média aritmética, são utilizadas e a forma do diagrama é a apresentada na figura 3.4. O diagrama tem a propriedade de mostrar deslocamentos da média bem como aumento da dispersão das amostra ou seja aumento do valor do desvio padrão.

Para facilitar o acompanhamento por parte do responsável pelo processo, os limites de controle (internos e externos) são expressos por: uma ocorrência em  $n$  amostras. O cálculo de  $n$  é feito em função dos  $n_1$  e  $n_2$  que especificam a aderência mínima dos valores do processo ou seja, o espalhamento máximo admissível. Primeiramente se define a porcentagem de medidas que deverão se manter dentro de cada um dos dois limites de controle durante a realização do processo e assim, considerando

um comportamento normal para os valores das medidas e fazendo uso da tabela C do anexo 1 , estarão definidos  $n_1$  e  $n_2$ . A fração das medidas admitida fora dos limites de controle, define o valor  $n$  para os limites externo e interno, considerando a definição de apenas a ocorrência de uma medida fora dos limites de controle (a maior e a menor) para cada  $n$  medidas analisadas. O  $\sigma$  utilizado será aquele definido como padrão para o processo.

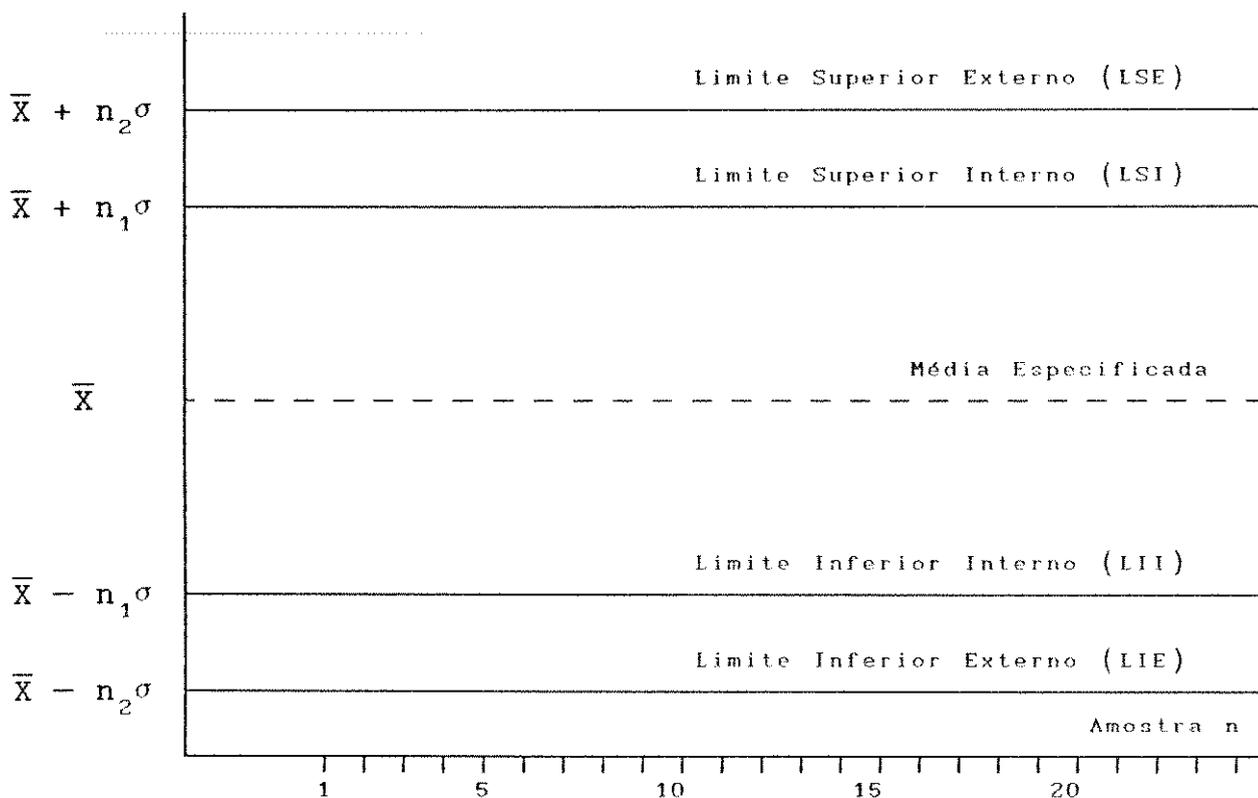


Figura 4 - Diagrama de Controle de Dispersão

Os limites de controle interno são utilizados normalmente como alerta enquanto os externos disparam procedimentos corretivos

para as variáveis do processo.

### 3.2.3.2.- HISTOGRAMA

O histograma é uma representação gráfica, em forma de barras, utilizado neste trabalho para representar um determinado estado padrão do processo. Este mostra a distribuição de frequências de ocorrências para os valores de uma dada variável de uma população, obtida através de dados amostrais. O histograma deverá conter ainda outras informações: valor médio, desvio padrão amostral, amplitude dos valores, média especificada, limites superior e inferior de especificação, número de dados e período da coleta dos dados.

Os procedimentos para a construção do histograma [28] são apresentados no ANEXO 2.



## 4-1 METODOLOGIA

Com base no diagrama de fases do *metal portador versus hidrogênio* foram identificadas as condições necessárias de temperatura e pressão para as concentrações possíveis e desejadas.

Como estratégia experimental, procedeu-se da seguinte maneira:

### a - *carregamento fora do equilíbrio:*

Foi realizada uma reação de absorção fora das condições de equilíbrio termodinâmico, porém com a quantidade de hidrogênio necessária para que a concentração média do lote de pastilhas fosse a concentração final desejada para cada pastilha individualmente.

A viabilização deste procedimento deu-se com a construção de um equipamento de volume conhecido e controle de pressão e temperatura. A reação do hidrogênio gasoso com a batelada de pastilhas portadoras foi acompanhada em tempo real por um sistema computadorizado o qual informava, através da variação da pressão, a massa de hidrogênio absorvida. Desta forma foi possível ao operador do equipamento esgotar, através de um sistema de vácuo, o hidrogênio restante no reator que, se também absorvido, excederia o teor de hidrogênio desejado para aquele lote de pastilhas portadoras.

b - *regime de equilíbrio:*

Foi realizado posteriormente um tratamento térmico para homogeneização da concentração individual de cada pastilha em relação à concentração média do lote. Nesta etapa foi permitido ao sistema metal-gás atingir o estado de equilíbrio termodinâmico e conseqüentemente a homogeneização de concentrações de hidrogênio entre as pastilhas uma vez que todas estavam em contato com a mesma atmosfera e portanto submetidas a mesma pressão parcial de hidrogênio.

Frente a impossibilidade de isentar totalmente o sistema de reator da presença de oxigênio, para esta etapa do processo recorreu-se ao encapsulamento do lote de pastilhas em ampola de quartzo.

Duas variantes do processo acima apresentado foram consideradas porém mais tarde descartadas. Entretanto é importante citar suas linhas gerais considerando-se o papel que desempenharam na escolha pelo processo final.

A primeira variante, aparentemente mais simples, propunha um volume fixo de gás à uma dada pressão para reagir com uma massa fixa de titânio. Basicamente seria o método volumétrico de Sieverts. A inconveniência deste processo estava em que dada a pequena massa de hidrogênio requerida ( $10\mu\text{g}$  ou  $0,11\text{cm}^3\text{-CNTP}$ ) pelos baixos teores de concentração (100ppm-peso), o volume do reator deveria ser extremamente pequeno. O uso destas pequenas

massas de hidrogênio exigiria instrumentação de maior preço tal como um manômetro absoluto para baixa pressão. A alternativa do uso de grande massa, do material portador, exigiria fornos com grandes extensões para a região de homogeneidade de temperatura para o tratamento térmico.

A segunda alternativa experimentada, onde um medidor de vácuo tipo Pirani foi improvisado como medidor de pressão, constou de um arranjo com fluxo constante de hidrogênio à pressão constante de equilíbrio de acordo com o diagrama de fases H-Ti, para uma dada temperatura. Esta alternativa apresentaria a vantagem de que, trabalhando-se com o regime de equilíbrio termodinâmico, eliminar-se-ia a etapa de tratamento térmico de homogeneização. Também com fluxo constante de hidrogênio poder-se-ia trabalhar com qualquer massa de portadores. Entretanto esse método apresenta duas desvantagens : uma é a exigência de manômetros absolutos para a faixa de pressões, no caso do titânio de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  torr. A outra, diz respeito à limpeza de todo o sistema do reator, o qual deveria ser submetido por longos períodos em baixo vácuo ( $10^{-6}$  torr) em temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Caso não se procedesse a esta limpeza, contaminantes tais como umidade,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  se propagariam pelo sistema durante o carregamento e atingiriam diferenciadamente as amostras. Isto formaria películas de óxidos e nitretos, os quais comprometeriam a etapa de absorção do hidrogênio, trazendo como resultado uma grande dispersão na concentração entre as amostras dentro do mesmo lote e entre diferentes

lotes. De fato, os ensaios preliminares onde a limpeza foi realizada com vácuo de  $10^{-2}$  torr mostraram formação irregular de películas coloridas que quando analisadas apresentaram oxigênio, nitrogênio e carbono.

O processo utilizado, descrito anteriormente em a) e b), apresenta vantagens tais como: gama contínua de massa de pastilhas bem como teores, pois basta controlar a massa de hidrogênio absorvido. Emprego de um único medidor de pressão e em faixa de pressão não especial. Finalmente, não é exigido limpeza ultra fina para o reator, considerando-se que o tempo de residência das peças portadoras da dose de hidrogênio no interior do reator será bastante pequeno. Este tempo pequeno vem do fato de que se pode trabalhar com temperaturas maiores, aumentando a cinética de absorção, já que nesta etapa não se visa o equilíbrio. Como desvantagem verifica-se a necessidade de uma segunda etapa à de carregamento que é a do tratamento térmico de equilíbrio, além da necessidade do equipamento para a mesma.

## 4.2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 4.2.1 - MATERIAIS E PREPARAÇÃO

O material escolhido como portador foi o titânio, em função de duas importantes características ; ampla faixa de solubilidade do hidrogênio e alta estabilidade de seus hidretos à temperatura ambiente. Também comercialmente, o titânio é

amplamente utilizado nos padrões para os casos de médios e altos teores de hidrogênio.

Foi utilizado neste trabalho titânio com pureza de 99,9 % de acordo com o fornecedor : TIFAB Titânio Ind. e Com.(subsidiária da Titanium Corp - USA). Algumas análises realizadas confirmaram, dentro das suas limitações, a pureza do material. A metalografia mostrou, (Figura 5) uma única fase de granulação fina com diâmetro médio em torno de 20  $\mu\text{m}$ , para o material como recebido. Após um tratamento térmico realizado à 700<sup>0</sup>C em atmosfera de argônio ( $9,8.10^4$ Pa) durante seis horas, o material continuava a apresentar uma única fase (Figura 6) embora com um crescimento significativo dos grãos, os quais passaram a ter um diâmetro médio de 100 $\mu\text{m}$ . Este tratamento térmico foi realizado como um cuidado adicional para testar a hipótese de contaminantes em solução sólida ou uma segunda fase, dispersa finamente na estrutura. Esperava-se que este tratamento térmico viesse a precipitar ou coalescer uma segunda fase devido a estes possíveis contaminantes. Análises em microsonda eletrônica e difração de raio-X não mostraram outros elementos ou fases além do titânio  $\alpha$  puro. Análise de hidrogênio residual no material como recebido mostrou teor de 56 $\pm$ 4 ppm-p e 8,1 $\pm$ 0,7 ppm-p respectivamente para a primeira e segunda remessa utilizadas no trabalho. Análise posterior ao tratamento térmico, para a segunda remessa de material, mostrou um teor de 8,4  $\pm$  0,6 ppm-p.

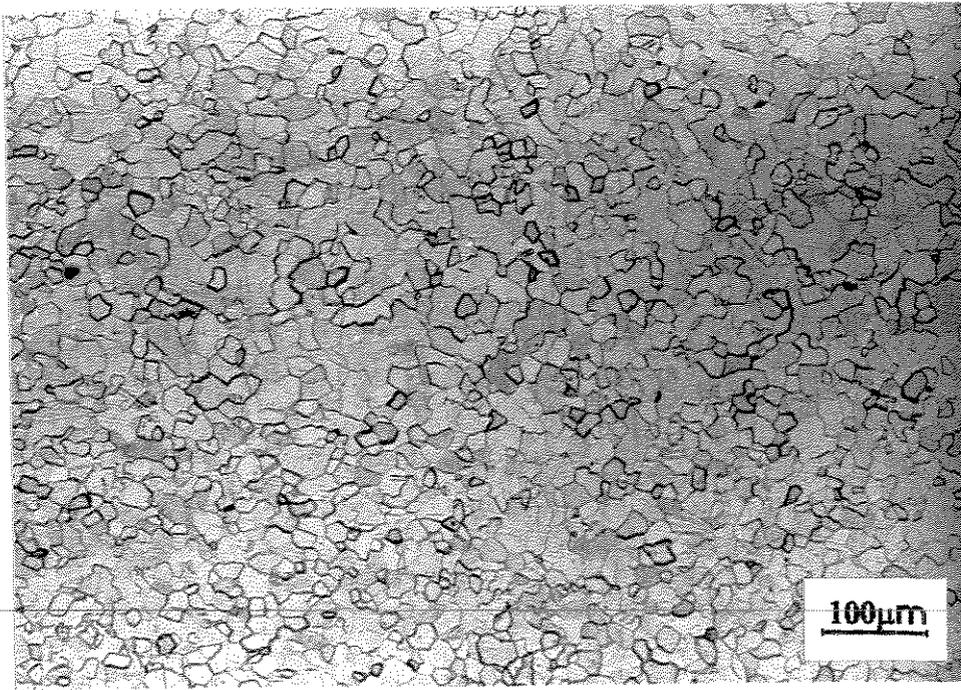


Figura 5 - Microestrutura das pastilhas, de titânio puro, como recebido. Diâmetro médio do grão: 20  $\mu\text{m}$ . Ataque: 3 HF(48%) 10  $\text{HNO}_3$ (65%) 30 Ácido Láctico(85%)

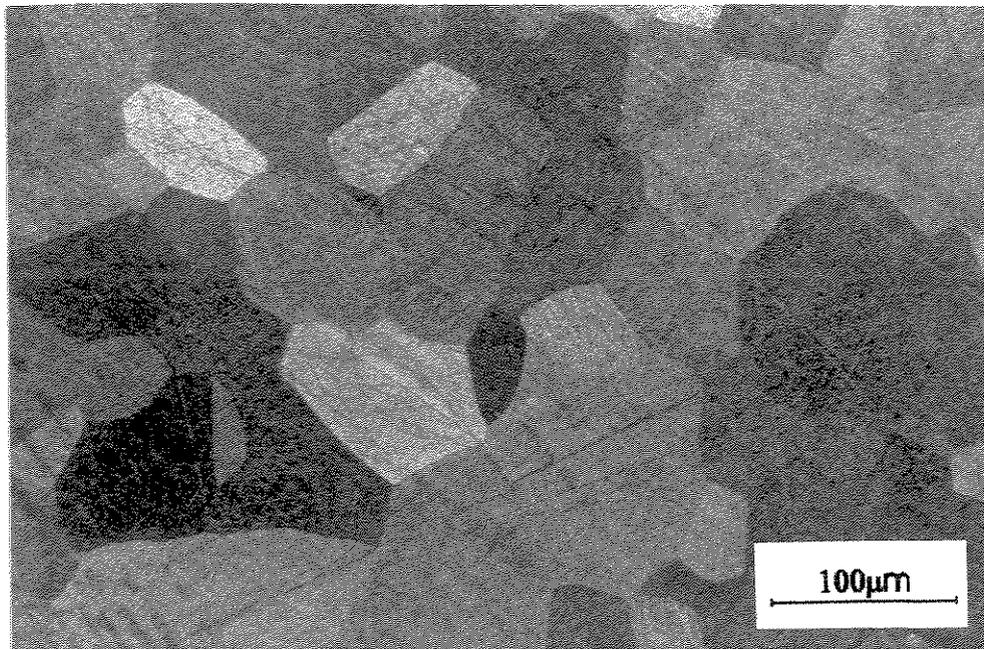


Figura 6 - Microestrutura das pastilhas, de titânio puro, após tratamento térmico. Diâmetro médio do grão: 100  $\mu\text{m}$ . Ataque: 3 HF(48%) 10  $\text{HNO}_3$ (65%) 30 Ácido Láctico(85%)

O titânio foi utilizado na forma de pastilhas com diâmetro de 5 mm e altura de 3 mm, extraídas pela metalúrgica Stampas Estamparia Ind. e Com. Ltda de Campinas-SP, de chapas obtidas junto à TIFAB Titânio ind. e com. A Tabela 1 apresenta dados sobre as duas remessas de pastilhas utilizadas.

Tabela 1 - Massa das pastilhas de titânio

REMESSA	N° de PASTILHAS	MASSA MÉDIA (*)
1ª	1500	0,270 ± 0,004 g
2ª	1000	0,284 ± 0,002 g
(*) Medidas sobre 200 pastilhas		

Não foi realizado neste trabalho nenhum estudo metalúrgico sobre a extração das pastilhas de titânio, entretanto convém comentar dois aspectos importantes. Primeiramente cabe realçar que, comparando-se os valores médios das massas para as duas remessas (Tabela 1), encontra-se uma discrepância média percentual de ±3% . Deve ser lembrado também que alguns padrões comerciais são fornecidos em embalagens onde consta o valor da massa de cada amostra padrão. Estes valores de massa são fornecidos manualmente aos equipamentos de análise (àqueles que não possuem balança com transferência automática), para que estes os usem como referência para o cálculo dos resultados finais em partes por milhão em peso (ppm-p). Portanto estes possíveis erros de massa deverão ser incorporados na precisão final do padrão, o que compromete a qualidade do produto. Em

segundo lugar existe o problema da formação de rebarbas decorrente da operação de extração das pastilhas a partir de chapas. Estas regiões são altamente encruadas e possuidoras de alta densidade de sítios para aprisionamento de hidrogênio. A rebarba é uma região onde a relação área/volume é grande e portanto onde a concentração de hidrogênio tem grande chance de atingir valores que provocarão a fragilização [13-14] e desprendimento da rebarba do corpo da amostra. O desprendimento da rebarba não acarretará apenas a variação de massa da amostra, bem como levará consigo grande quantidade de hidrogênio. Conseqüentemente, para os casos em que o tratamento térmico de homogeneização não forem realizado no mesmo reator de carregamento, ocorrerão mudanças no valor médio de concentração de hidrogênio do lote.

Quanto aos gases utilizados, hidrogênio e argônio, foram de classe UP (99,999%) com umidade menor que 3 ppm-volume, O<sub>2</sub> menor que 3 ppm-volume, N<sub>2</sub> menor que 5 ppm-volume e hidrocarbonetos menor que 3 ppm-volume . Os fornecedores foram respectivamente o Laboratório de Hidrogênio- UNICAMP e White Martins-Brasil.

## 4.2.2 - O EQUIPAMENTO

### 4.2.2.1 - DESCRIÇÃO

Fazendo-se uso do arranjo representado na figura 7, as reações para carregamento deram-se em um reator de quartzo de volume conhecido. O aquecimento foi realizado por um forno resistivo

tipo poço, (Figura 8) com controlador tipo PD (Proporcional-Diferencial) com um termopar tipo K no leito do forno, mostrando uma excelente estabilidade de temperatura ( $\pm 0,2\%$  ,

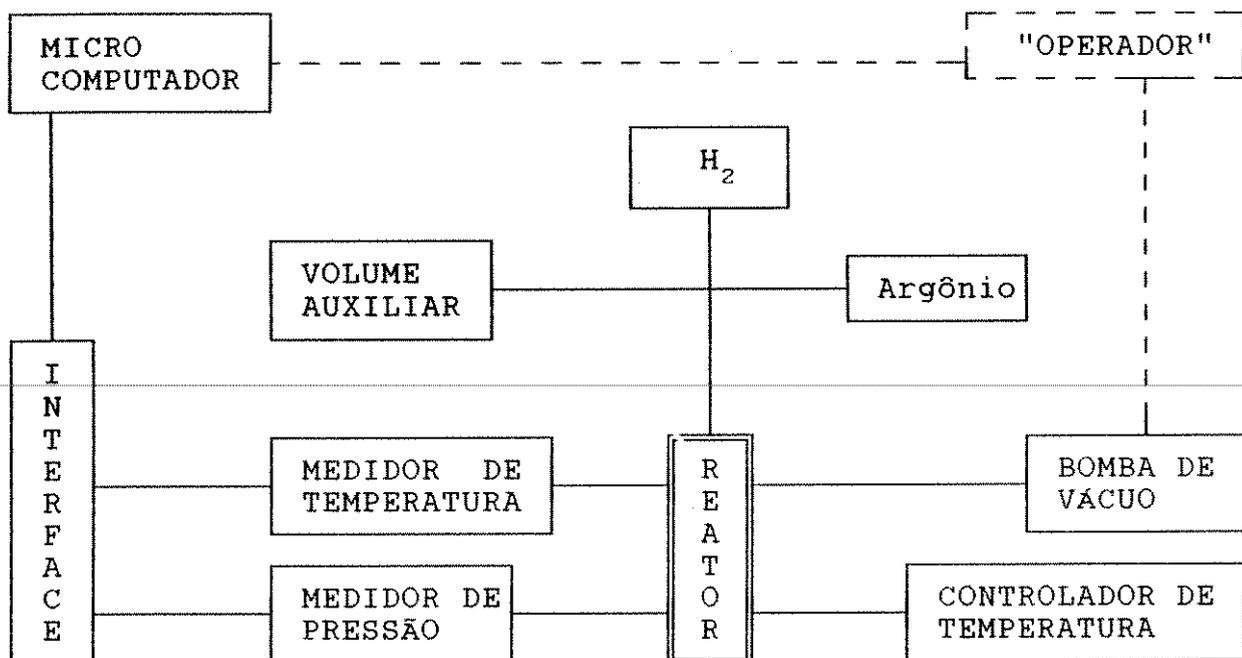


Figura 7 - Diagrama de blocos do sistema de carregamento

para a faixa de temperatura de reação ou seja entre 500 e 600<sup>o</sup>C) no reator. O reator era constituído de duas regiões térmicas. Uma externa ao forno com temperatura ambiente e a outra interna, sub-dividida em três setores. O primeiro com temperatura constante, abrigou as amostras, os dois outros tinham a temperatura variando linearmente à medida que se aproximava da boca do forno. Um medidor de temperatura (termopar K e amplificador - Anexo 3 ) e um medidor de pressão barométrica (200kPa) com "strain gage" e saída analógica, estavam conectados, através de uma interface, com um

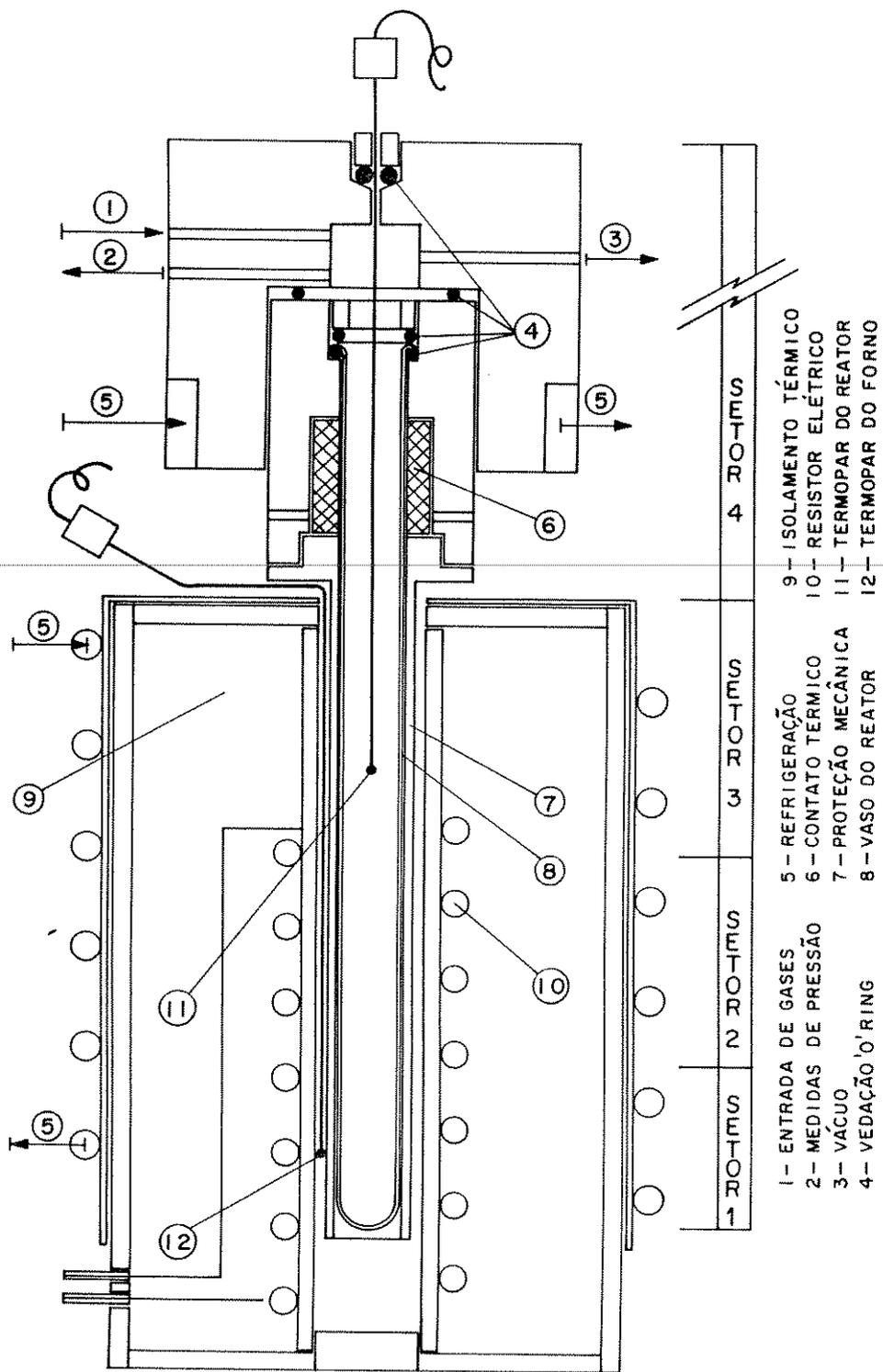


Figura 8 - Representação Esquemática do Conjunto Reator/Forno com Indicação dos Quatro Setores Térmicos

microcomputador tipo PC. Fazendo-se uso da Lei dos Gases Ideais, o microcomputador calculava (para uma aquisição de 100 dados/segundo) a pressão que deveria ter no reator e a subtraía da pressão medida. Esta diferença de pressão está relacionada com o consumo de hidrogênio na absorção até aquele instante. No monitor do microcomputador foi feita a apresentação de: pressão real *versus* temperatura, tempo transcorrido da experiência e a diferença de pressão devido à parte do hidrogênio absorvido. Um sistema de vácuo primário entrava em operação quando era necessário esgotar o hidrogênio excedente.

#### 4.2.2.2 - CALIBRAÇÃO E AJUSTE DE DADOS

Foram fornecidos ao computador dados de temperatura e pressão:

##### *Dados de temperatura*

A temperatura foi obtida através de um termopar tipo K(cromel/alumel), o qual fornecia um sinal analógico de tensão elétrica cujo comportamento pode ser aproximado por uma dependência linear na faixa de temperatura de trabalho (Gráfico 1 do Anexo 4). Este sinal, na ordem de mV, era amplificado por um circuito (Anexo 3) que elevava a tensão para a faixa de trabalho da interface que alimentava o computador. Por regressão linear, foi obtida a equação (4.1). que expressa a temperatura como função da tensão amplificada do termopar, obtida com os dados do Gráfico 2 do Anexo 4. No computador foi introduzida a equação (4.1) modificada, onde foi desprezado seu

coeficiente linear.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 67,49 \cdot V (\text{volt}) + 2,28 (^{\circ}\text{C}) \quad \text{eq. (4.1)}$$

O circuito citado possuía um dispositivo de ajuste de zero e do fator de amplificação, ambos aferidos no início do trabalho, não sofrendo modificações durante o desenvolvimento do processo.

#### *Dados de pressão*

Para a aquisição de dados de pressão foi usado o equipamento IM-5 da empresa Interface (Campinas-S.Paulo) constituído de um sensor tipo resistivo/deformação (0-19,6 Pa, barométrico), um indicador digital e uma saída analógica de tensão elétrica, a qual forneceu valores de pressão através da expressão:

$$P (\text{Pa}) = 20135 \cdot V (\text{volt}) + 74025 \quad \text{eq (4.2)}$$

expressão esta utilizada pelo computador. A equação 4.2 foi obtida para um ajuste de zero sobre a pressão ambiente, pois o sensor de pressão era barométrico. Como as variações de pressão atmosférica não interferiram nos cálculos, a mesma pode ser considerada constante e igual a  $9,2 \times 10^4$  Pa.

#### 4.2.2.3 - PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO VOLUME DO REATOR

Devido à grande complexidade da geometria interna do reator, com furos, roscas, canais de vedação, etc, recorreu-se a um

volume padrão ( $V_p$ ) para o cálculo do volume do reator ( $V_r$ ). Um volume auxiliar ( $V_a$ ) foi introduzido no sistema separado de  $V_r$  por uma válvula.

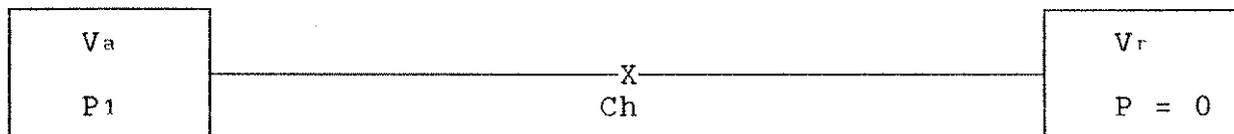
Como volume padrão foi utilizado esferas de rolamento cujo diâmetro médio era de  $(6,637 \pm 0,005)$  mm e portanto  $V_p$  igual a  $(0,1531 \pm 0,0007)$  cm<sup>3</sup> por esfera.

O procedimento adotado resumia-se em:

(i)-deixar  $V_a$  e  $V_r$  equilibrarem as pressões anteriormente diferentes

(ii)-repetir num segundo momento o procedimento, entretanto com  $V_p$  em  $V_a$ . A seguir é ilustrado o método:

(i)

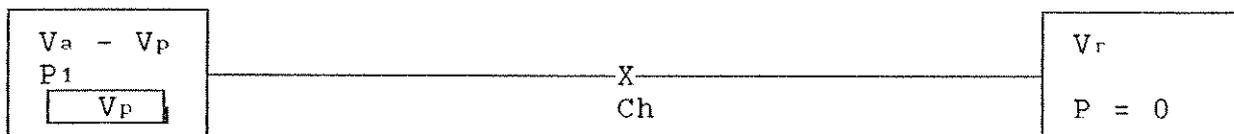


Após abertura da válvula Ch;

$$V_a = [ P_2 / ( P_1 - P_2 ) ] V_r \quad \text{eq - 4.3}$$

onde  $P_2$  é a pressão de equilíbrio em (i)

(ii)



Após abertura de Ch;

$$V_a = [P_3 \cdot V_r + (P_1 - P_3) \cdot V_p] / (P_1 - P_3) \quad \text{eq - 4.4}$$

onde  $P_3$  é a pressão de equilíbrio em (ii)

Usando as equações 4.3 e 4.4 obtem-se

$$V_r = V_p / \{ [P_2 / (P_1 - P_2)] - [P_3 / (P_1 - P_3)] \} \quad \text{eq - 4.5}$$

O procedimento acima apresentado foi possível devido ao fato do gás utilizado ser o hidrogênio e as pressões bastante baixas ( $0-19,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ), permitindo assim a aplicação da Lei dos Gases Ideais para o cálculo dos volumes.

O volume do setor 1 do vaso do reator, devido à irregularidade de sua extremidade, foi medido com auxílio de uma proveta de  $10,0 \pm 0,1 \text{ cm}^3$ , sendo os demais volumes calculados a partir de dados obtidos com paquímetro de precisão  $\pm 0,01 \text{ mm}$ . O volume das pastilhas cilíndricas foi calculado a partir de medidas também obtidas com o mesmo paquímetro.

#### 4.2.2.4 - O PERFIL DE TEMPERATURA DO REATOR

Dada a necessidade da aplicação da Lei dos Gases Ideais para os cálculos do consumo de hidrogênio, fez-se necessário o conhecimento da distribuição de temperatura por todo o conjunto de componentes do reator.

O conjunto reator/forno (Figura 8) foi dividido em quatro

setores térmicos:

O setor 4, constituído por toda a parte externa ao forno, ou seja, cabeça do reator, válvulas, volume de apoio e tubulações, era considerado em equilíbrio térmico com o meio ambiente. Uma camisa refrigerada com água à temperatura ambiente e grande vazão garantiu que a perda de calor do forno não perturbasse a temperatura ambiente. Convém observar que o pequeno trecho do vaso do reator entre a boca do forno e as vedações, possuía um volume de apenas 16% da região quente e 5% do volume total do reator e também que sua temperatura variava muito pouco durante o ensaio. Assim, por estes fatos e considerando-se as conveniências práticas, foi definido também para este trecho do setor 4 a temperatura ambiente.

A região interna do forno apresentou uma dependência da temperatura com a posição que pode ser descrita por relações lineares como sugere a Figura 9.

Estas curvas, cuja obtenção é descrita a seguir, podem, para efeito prático de modelagem matemática, serem divididas em três setores dentro dos quais podem ser aproximadas por retas.

Para construção destas curvas, o termopar de controle, instalado no setor 1, estabeleceu cinco temperaturas de equilíbrio. Para cada uma das temperaturas o termopar interno

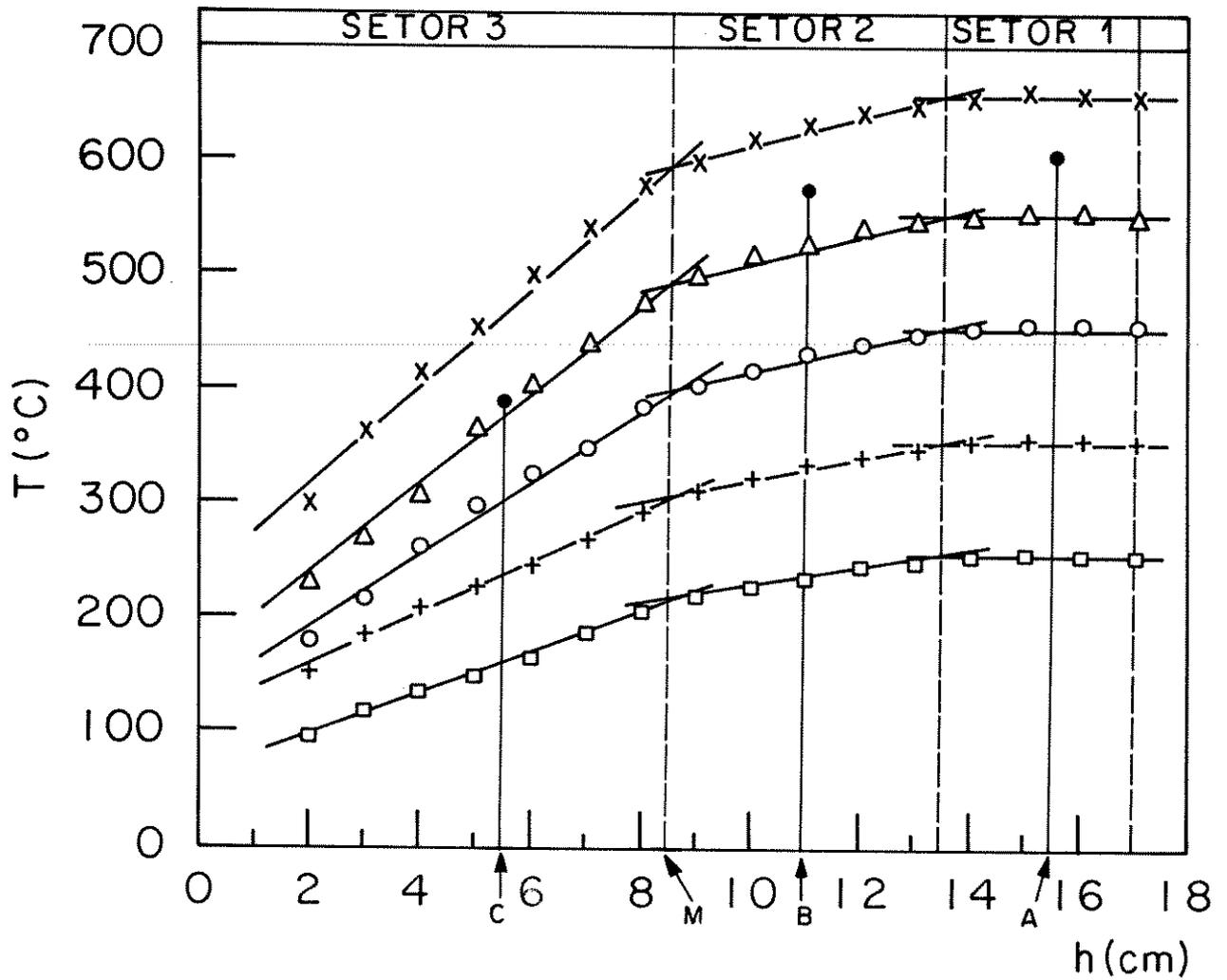


Figura 9 - Perfil de temperatura do forno para cinco valores fixos e diferentes de temperatura no setor 1.  $h$  é a profundidade no forno, a partir de sua borda superior.

do reator foi deslocado axialmente pelo vaso do reator, coletando os dados  $T$  versus  $h$ , sendo que a boca superior do forno era a origem de  $h$ . As cinco curvas mostram um deslocamento paralelo com respeito ao aumento da temperatura, especialmente na faixa da temperatura de trabalho (400 à 600°C).

Com estas cinco temperaturas de equilíbrio, abrangeu-se toda a faixa de temperatura do ensaio de carregamento. Entretanto foi um ensaio em que o forno manteve-se estático em relação ao reator e portanto não se mediu a variação do perfil de temperatura no reator.

Um segundo ensaio foi realizado para garantir que em condições dinâmicas de acoplamento do forno ao reator, o comportamento da temperatura em cada ponto do reator durante o aquecimento fosse o sugerido pelo deslocamento paralelo das curvas no gráfico da Figura 9. Três pontos, A, B e C representando respectivamente os setores 1, 2 e 3 e mostrados na Figura 9, foram utilizados para tomadas de temperatura na realização deste segundo ensaio e mostraram o comportamento apresentado na Figura 10.

O comportamento típico da pressão e temperatura durante o carregamento, está mostrado na Figura 11. A reação iniciou-se entre 160 e 180 segundos após acoplamento do forno, prosseguindo por aproximadamente 20 segundos:

*Obs a)* - Estes dados aplicados sobre o gráfico da Figura 10

mostraram que durante o intervalo de tempo de reação, a variação de temperatura para os pontos A, B e C medida pelas tangentes às respectivas curvas, foi praticamente a mesma.

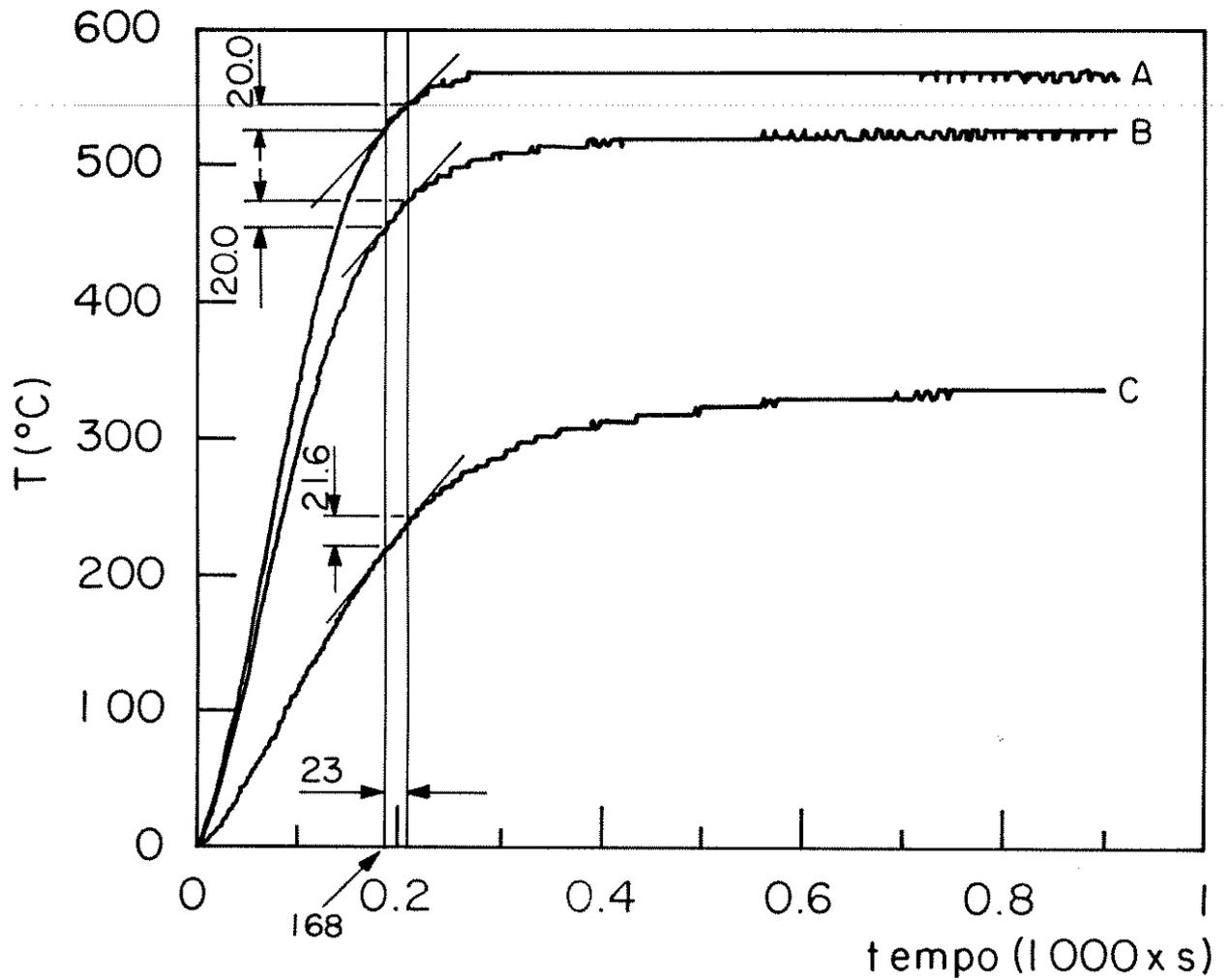


Figura 10 - Aquecimento do Reator, medido nos Pontos A, B e C. As posições físicas destes pontos estão indicadas na Figura 9.

Obs b) - O gráfico da Figura 10 mostrou também que, após o início da reação, a diferença de temperatura entre os pontos A, B e C se manteve até a estabilização final da temperatura.

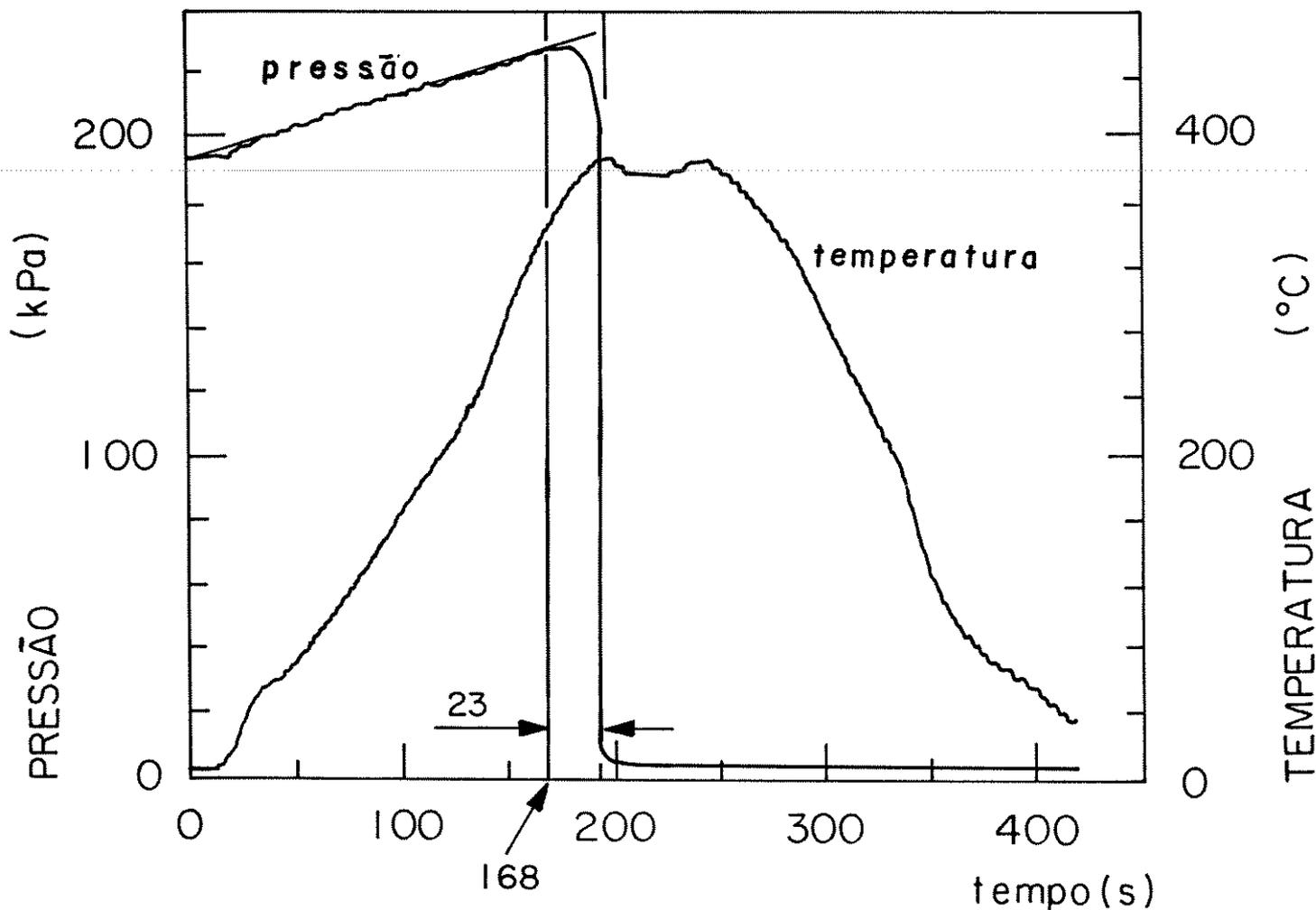


Figura 11 - Comportamento típico da temperatura e pressão durante um carregamento de hidrogênio nas pastilhas de titânio.

Assim sendo, com as observações a) e b) ficou garantido que as curvas de T versus h no gráfico da Figura 9 deslocaram-se paralelamente durante o aquecimento do reator e, portanto, as temperaturas para os diversos setores do reator puderam ser escritas em função da temperatura medida pelo termopar instalado em M, ponto este adotado agora como origem para o eixo da variável h ( ver gráfico da Figura 9), conforme apresentado abaixo:

$$T_4 = \text{cte} = \text{temperatura ambiente} \quad \text{eq-4.6}$$

$$T_3^h = T_M - C_3 h \quad L_3 \geq h \geq 0 \quad \text{eq-4.7}$$

$$T_2^h = T_M + C_2 h \quad L_2 \geq h \geq 0 \quad \text{eq-4.8}$$

$$T_1^h = T_M + C_2 L_2 \quad \text{eq-4.9}$$

a) os índices 1, 2, 3 e 4 referem-se respectivamente aos setores 1, 2, 3 e 4.

b)  $L_2$  e  $L_3$  - comprimento total dos setores 2 e 3.

c)  $T_M$  - temperatura de referência fornecido pelo "termopar de medida nas pastilhas" instalado na posição M do reator.

d)  $C_2$  e  $C_3$  - coeficientes de variação linear da temperatura, obtidos no gráfico da Figura 9.

#### 4.2.2.5 - PRESSÃO DO REATOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRABALHO

Após o fechamento do reator com a atmosfera de hidrogênio, é válida a equação:

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \quad \text{eq-4.10}$$

onde:  $n_0$  é o número total de moles do gás antes e durante o aquecimento do reator.

$n_{1,2,3e4}$  representam o número de moles distribuídos respectivamente nos setores 1,2,3 e 4 do reator.

Também é válido, para as faixas de pressão e temperatura praticadas no trabalho ( $0-29,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  e  $0-600^\circ \text{C}$ ) pressupôr o comportamento de gás ideal para o hidrogênio :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{eq-4.11}$$

Assim sendo pôde-se desenvolver, com base na Figura 12 e usando as equações 4.10 e 4.11, uma equação para calcular a pressão que estaria agindo sobre as pastilhas. Esse desenvolvimento está detalhado a seguir e a notação aparece na Tabela 2.

$$\text{a) } n_1 = P \cdot V_1 / R \cdot T_1 \quad \text{eq-4.12}$$

onde R é a constante dos gases

$$\text{b) } n_2 = \sum_i n_2^i$$

$$\text{onde } n_2^i = P^i \cdot V_2^i / R \cdot T_2^i$$

$$V_2^i = S \cdot dh$$

$$T_2^i = T_M + C_2 \cdot h$$

$$P^i = P$$

$T_M$  - temperatura medida em M

P - pressão medida do sistema. É igual para os quatro setores, considerando que estes se comunicam com baixa impedância para o escoamento do hidrogênio e a taxa de aquecimento utilizada não deve produzir diferencial de pressão

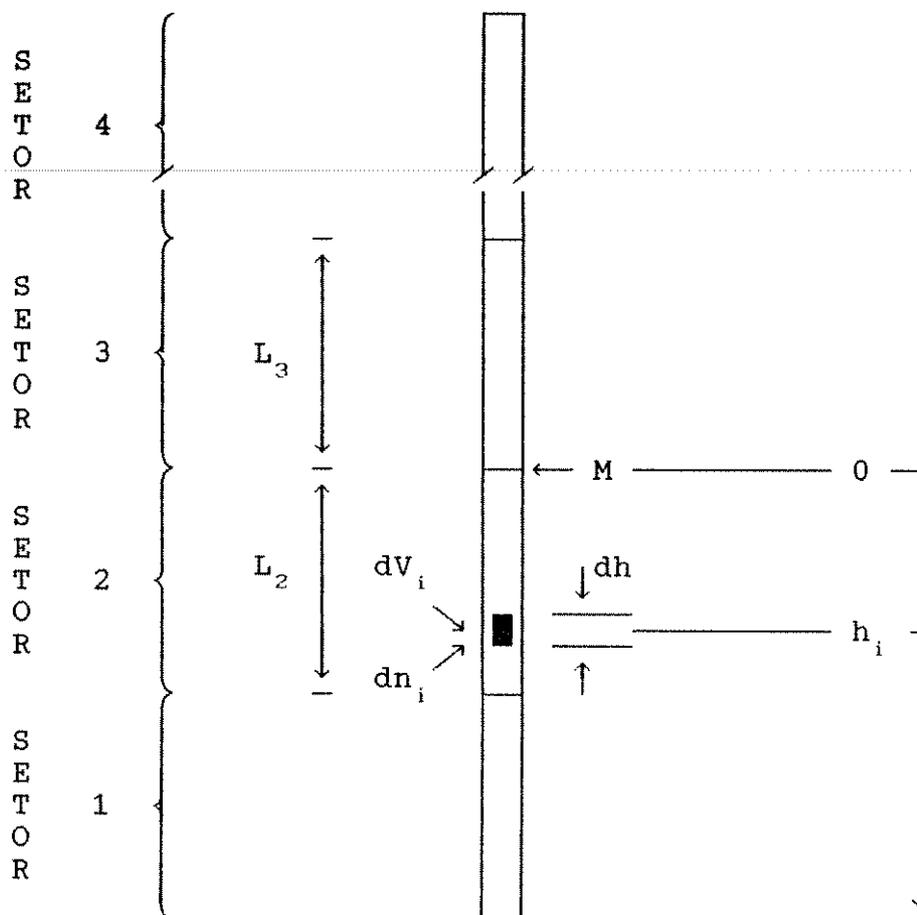


Figura 12 - Representação esquemática de um corte longitudinal do reator mostrando um elemento de volume e demais grandezas utilizadas para o cálculo da pressão em função da temperatura.

$$n_2 = (P.S) \cdot \int_0^{L_2} [1/(T_M + C_2 h)] dh$$

$$n_2 = P.S / R.C_2 \text{ Ln } [(T_M + C_2 L_2) / T_M] \quad \text{eq-4.13}$$

$$c) n_3 = - P.S / R.C_3 \text{ Ln } [(T_M - C_3 L_3) / T_M] \quad \text{eq-4.14}$$

obs: usado procedimento de b)

$$d) n_4 = P.V_4 / R.T_0 \quad \text{eq-4.15}$$

Com as equações 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.10 teremos:

$$P_C = P_0 \cdot V_T / T_0^K \cdot \{ [V_1 / (T_M^K + C_2 L_2)] + [(S/C_2) \cdot \text{Ln } [(T_M^K + C_2 L_2) / T_M^K]] \} \\ - [(S/C_3) \cdot \text{Ln } [(T_M^K - C_3 L_3) / T_M^K]] + V_4 / T_0^K \quad \text{eq-4.16}$$

A eq-4.17 é a expressão utilizada pelo computador para o cálculo da diferença de pressão ( $\Delta P$ ) devido ao hidrogênio absorvido;

$$\Delta P = P_C - P_M \quad \text{eq-4.17}$$

onde  $P_M$  é a pressão medida em tempo real. Um exemplo de  $P_M$  em função do tempo está mostrada na Figura 11.

Tabela 2 Descrição das variáveis da equação 4.16

Variavel	- Descrição	Valor	/	Unidade
$P_C$	..... - pressão calculada	----	/	Pa
$P_0$	..... - pressão inicial	$19,0 \cdot 10^4$	/	Pa
$T_0^K$	..... - temperatura ambiente (expressa na escala Kelvin)			
	( $T_0^C + 273$ )	----	/	K
$T_0^C$	..... - temperatura ambiente	----	/	$^{\circ}C$
$T_M^K$	..... - temperatura medida (expressa na escala Kelvin)			
	( $T_M^C + 273$ )	----	/	K
$T_M^C$	..... - temperatura medida	----	/	$^{\circ}C$
$C_2$	..... - coeficiente linear para a variação da temperatura no setor 2	11,5	/	$^{\circ}C \cdot cm^{-1}$
$C_3$	..... - coeficiente linear para a variação da temperatura no setor 3	40,7	/	$^{\circ}C \cdot cm^{-1}$
$L_2$	..... - comprimento do setor 2	4,9	/	cm
$L_3$	..... - comprimento do setor 3	8,0	/	cm
$S$	..... - área da secção transversal do vaso do reator	1,2	/	$cm^2$
$V_1$	..... - volume efetivo do setor 1 (descontado o volume das 40 pastilhas)	1,8	/	$cm^3$
$V_4$	..... - volume do setor 4	37,2	/	$cm^3$
$V_T$	..... - volume total (com 40 pastilhas)	53,7	/	$cm^3$

#### 4.2.2.6 - EXPRESSÃO PARA O CÁLCULO DE $\Delta P$ NECESSÁRIO AO CARREGAMENTO DESEJADO.

Para uma dada massa de amostras ( $m_A$ ) e uma concentração média (expressa em fração de massa) desejada de hidrogênio ( $\bar{C}$ ), a massa de hidrogênio ( $m_{H_2}$ ) necessária será:

$$\bar{C} = m_{H_2} / (m_{H_2} + m_A) \text{ ou}$$

$$m_{H_2} = [ \bar{C} / (1 - \bar{C}) ] \cdot m_A$$

considerando que a faixa de concentração em que se está trabalhando é da ordem de ppm-p (partes por milhão em peso), tem-se:

$$1 - \bar{C} \cong 1$$

assim:

$$m_{H_2} = \bar{C} \cdot m_A \quad \text{eq-4.18}$$

Usando-se as equações 4.10, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 obtem-se o total de moles de hidrogênio necessário (ver Tabela-2):

$$n_T = (P/R) \left\{ [V_1 / (T_M^k + C_2 \cdot L_2)] + (S/C_2) \text{Ln} [(T_M^k + C_2 \cdot L_2) / T_M^k] - (S/C_3) \text{Ln} [(T_M^2 + C_3 \cdot L_3) / T_M^k] + V/T_0^k \right\} \quad \text{eq-4.19}$$

Se o volume e a temperatura forem constantes,  $\Delta n$  será proporcional a  $\Delta P$ .

$$\text{Mas também } \Delta n = m_{H_2} (\text{absorvida}) / M_{H_2}$$

onde  $M_{H_2}$  é a massa molar de  $H_2$

usando a eq-4.18,

$$\Delta n_T = \bar{C} \cdot m_A / M_{H_2} \quad \text{eq-4.20}$$

quando  $\bar{C}$  for expresso em ppm-p

$$\Delta n_T = 10^{-6} \cdot \bar{C}_{ppm} \cdot m_A / M_{H_2} \quad \text{eq-4.21}$$

com as eq-4.19, 4.21 e a condição  $\Delta n \propto \Delta P$  tem-se:

$$\Delta P = A \cdot \bar{C}_{ppm} \cdot m_A \quad \text{eq-4.22}$$

$$\text{onde } A = R \cdot 10^{-6} / \left\{ M_{H_2} / \left[ \left[ \frac{V_1}{(T_M^K + C_2 \cdot L_2)} \right] + (S/C_2) \ln \left( \frac{T_M^K + C_2 L_2}{T_M^K} \right) / T_M^K \right] - (S/C_3) \ln \left[ \frac{(T_M^K - C_3 L_3)}{T_M^K} \right] + \frac{V_4}{T_0^K} \right\}$$

Os parâmetros surgidos na eq-4.22 estão definidos na Tabela-3

Tabela 3 - Descrição das variáveis da eq 4.22

variável	- descrição	valor / unidade
$M_{H_2}$	.... - massa molar do gas hidrogênio	.... 2,0/ g
R	.... - constante dos gases	.... 8,3 / N.m.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\bar{C}$	.... - concentração média desejada	.... ---/ ppm-p
$m_A$	.... - massa de amostras	.... ---/ g
$\Delta P$	.... - variação de pressão necessária à $\bar{C}$	.... ---/ Pa
obs: as demais variáveis são definidas na Tabela 2.		

### 4.2.3 - EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE HIDROGÊNIO EM METAIS

O diagrama da Figura 13 sintetiza o princípio de funcionamento do equipamento de análise de hidrogênio em metais, utilizado neste trabalho. O método utilizado foi o de extração por fusão, com gás de arraste. O aparelho era de marca Ströhlein, modelo H-MAT-251

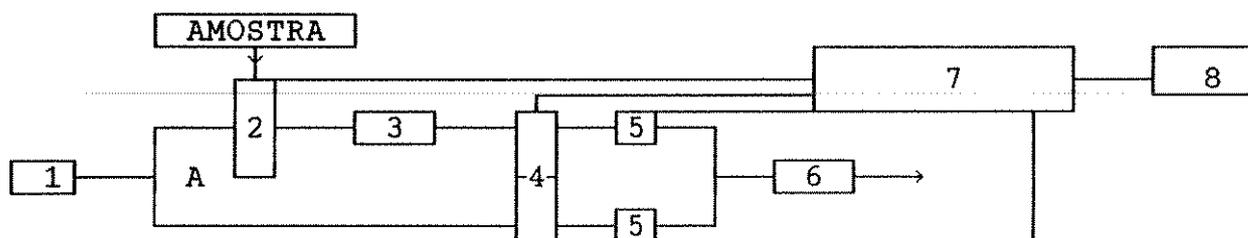


Figura 13 Diagrama de blocos do analisador de hidrogênio em metais baseado no princípio da termocondutividade. Os números estão explicados no texto.

O equipamento era constituído de três setores básicos:

*Setor de extração:* Para realizar o método de extração por fusão utilizado neste trabalho, o equipamento dispunha de um forno [2] de aquecimento por corrente elétrica direta. Dois eletrodos refrigerados a água, ocluíam entre si um cadinho de grafita, através da qual podia-se passar correntes da ordem de centenas de ampères permitindo-se o controle da temperatura entre 610 a 3200<sup>o</sup>C.

*Setor de sensoreamento:* Dois termistores, pertencentes cada um

deles à um braço de uma ponte de Wheatstone, eram instalados na câmara sensora [4], sendo que um estava no caminho do fluxo do gás de referência e o outro no caminho do fluxo do gás de arraste, o qual transportava o hidrogênio extraído. Ambos, gás de arraste e gás de referência separados em A, eram procedentes de uma mesma fonte [1], e bombeados através do circuito pela bomba [6]. O gás de arraste ao passar pelo forno de extração durante a fusão da amostra, carregava consigo o hidrogênio liberado pela amostra bem como outros gases. Esses outros gases eram retidos em [3]. Devido ao fato da termocondutividade do gás de arraste + hidrogênio ser diferente do gás de referência, ao entrarem na câmara sensora, refrigeravam diferenciadamente os termistores, promovendo um desbalanceamento proporcional à concentração de hidrogênio no fluxo do gás.

*Setor de contagem:* Constituído de um terminal eletrônico de controle [7], o setor recebia o sinal da ponte o qual juntamente com as medidas de fluxo [5] era integrado no tempo. Da comparação desta integração com curvas padrões internas do equipamento era totalizado o hidrogênio liberado pela amostra. O terminal de controle tinha também como recurso receber informações de valores de massa das amostras enviadas pela balança [8]. Estabelecendo-se finalmente a relação entre quantidade de hidrogênio e massa da amostra analisada, o equipamento fornecia o resultado do teor de hidrogênio na amostra em ppm-p.

## 4.2.4 - PROCEDIMENTO PARA O CARREGAMENTO

### 4.2.4.1 - DEFINIÇÃO DA QUANTIDADE DAS PASTILHAS DE TITÂNIO

O processo de carregamento das pastilhas de titânio com hidrogênio deu-se por bateladas.

A quantidade de pastilhas por lote de carregamento foi condicionada por:

#### a) *Limitação do Equipamento*

O forno foi desenhado para possuir uma região homogênea de temperatura onde se localizava a extremidade do vaso do reator com as amostras e a partir daí, até a boca, um gradiente até a temperatura próxima à ambiente. Desta forma devido à esta região de homogeneidade térmica do forno o trecho correspondente do reator limitou-se a  $4,2 \text{ cm}^3$ . Como a velocidade de reação e a solubilidade do hidrogênio no titânio dependem diretamente da temperatura, é importante que todas as pastilhas estejam à mesma temperatura, minimizando-se desta forma a dispersão final de concentração de hidrogênio nas mesmas. Assim sendo, o tamanho da região de homogeneidade térmica limita o número máximo de pastilhas.

O volume total do reator teve seu limite inferior definido pelas técnicas de construção e instrumentos instalados. Desta forma definiu-se, dentro da faixa de pressão de trabalho, a massa de hidrogênio disponível para a reação.

A massa de hidrogênio absorvida na reação deveria ser grande o suficiente para que a conseqüente variação de pressão fosse muito maior que a precisão do transdutor, minimizando-se desta forma o erro percentual devido ao mesmo. Assim sendo quanto maior fosse a massa de pastilhas de titânio maior seria a precisão da medida.

#### b) *Avaliação Estatística*

A necessidade de uma avaliação estatística da dispersão dos valores de concentração interna a cada lote levou a maximizar o número de pastilhas.

As condicionantes acima citadas balizaram os ensaios permitindo o trabalho com um número de pastilhas em torno de 40 ( $\cong 10g$ ).

#### 4.2.4.2 - PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PARA O CARREGAMENTO

*Limpeza:* As pastilhas de titânio obtidas de acordo com o descrito em 4.2.1, foram submetidas à uma limpeza química instantes antes do carregamento. Primeiramente as pastilhas foram submetidas à uma lavagem com acetona em ultra-som, por três minutos, seguida de um enxague também com acetona. A proporção de acetona por pastilhas foi de 1 cm<sup>3</sup>/peça. Esta etapa teve como objetivo a limpeza de óleo lubrificante residual da operação de extração das pastilhas. Na seqüência, as pastilhas foram submetidas a um ataque químico com uma solução de ácido fluorídrico (48-51%, PA, ECIBRA), ácido nítrico (65-68%, PA, ECIBRA) e água, cuja proporção em volume

(1-2-25) foi empíricamente otimizada a partir da solução 1.HF-2.HNO<sub>3</sub>-15.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-50.H<sub>2</sub>O sugerida pela norma ASTM-E 407-70 para limpeza de manchas superficiais em titânio puro. Observações microscópicas, com ampliações de 100 vezes, não mostraram corrosão na superfície das pastilhas. Durante o ataque da solução, a mesma que era incolor teve sua cor mudada para verde e em seguida marrom.

O critério para homogeneização da limpeza nos vários lotes de pastilhas constituiu-se em:

- a) substituir a solução todas as vezes que esta mudasse a cor para o marrom.
- b) controlar o tempo de exposição das pastilhas à solução de tal modo que as rebarbas provenientes da extração na metalúrgica não fossem perceptíveis a olho nú. Cabe realçar que o tamanho das rebarbas em ambas as remessas era uniforme. Para o caso da limpeza de lotes com quarenta pastilhas, o tempo de ataque variou de dez a quinze minutos em função do estado da solução.

*pesagem:* a pesagem do lote de pastilhas, para o acompanhamento gravimétrico do teor médio do lote após carregamento, foi realizado em micro balança, após a limpeza química. A operação deu-se sobre o lote como um todo e foi cercado de todos os cuidados inerentes de uma medida onde a variação a ser detetada corresponde à  $10^{-4}$ % da medida realizada no equipamento.

*acondicionamento:* as pastilhas de titânio após a limpeza química não receberam nenhum acondicionamento especial. As peças foram colocadas em frascos plásticos, com tampa, para o transporte do lote até a balança e daí para o reator. O tempo entre a limpeza e o carregamento girou em torno de uma hora.

Foi dada atenção especial à etapa da limpeza química pré-carregamento, de forma a garantir a reprodutibilidade das condições iniciais da superfície do material portador para os diversos lotes de carregamento. Esta medida visava a reprodutibilidade do tempo de início de reação e respectiva temperatura para os diversos lotes durante o carregamento. Devido à alta reatividade do titânio com o hidrogênio, o filme de óxido proveniente da limpeza química ou do contato com a atmosfera do laboratório, desempenha um conveniente papel de limitador da velocidade global da reação de absorção durante o processo de carregamento, permitindo que este seja interrompido no momento conveniente. O óxido da superfície, devido sua grande estabilidade termodinâmica não é reduzido pelo hidrogênio [29] e sua remoção dependerá de sua difusão para o corpo da amostra, liberando assim, a superfície para a reação com o hidrogênio. Experimentalmente constatou-se que, após o tratamento térmico de homogeneização, as pastilhas mostravam uma cor cinza mais clara de quando do seu encapsulamento, reforçando a hipótese da difusão do oxigênio para o corpo da amostra.

#### 4.2.4.3 - OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado é mostrado na Figura 14.

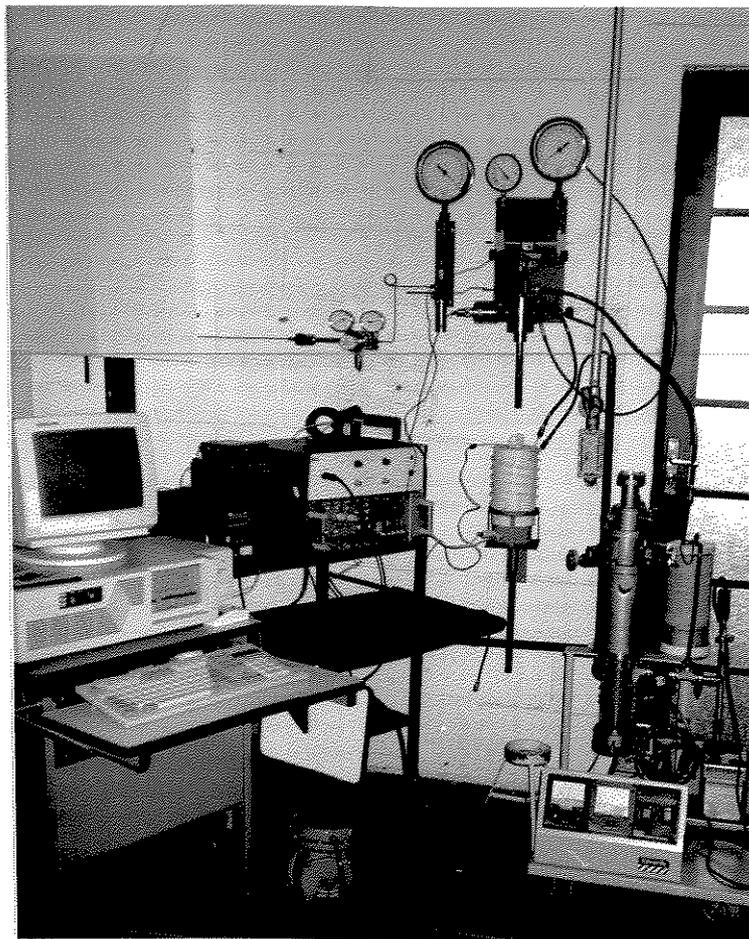


Figura 14 - Vista geral do equipamento de carregamento com hidrogênio.

Inicialmente foi feita uma aferição das saídas analógicas dos medidores de temperatura e pressão descritos na secção 4.2.2 . Estas saídas eram do tipo linear e os seus respectivos coeficientes lineares e angulares foram confirmados na programação

do computador para a aquisição de dados. Este procedimento mostrou-se necessário apenas na montagem da aparelhagem, permanecendo estável durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Na seqüência, a aparelhagem previamente limpa e montada, foi submetida a testes de vazamento e refrigeração em condições idênticas às da operação de carregamento, exceto pela ausência das pastilhas. Quatro tipos de vedações foram usadas com sucesso. Toda a tubulação, de  $\phi$  3,2 mm em cobre foi unida às conexões de latão por meio de flanges. As conexões foram adaptadas ao sistema por roscas NPT 1/8 revestidas com fita teflon. As válvulas foram todas fixadas diretamente na cabeça do reator, usando-se vedação de topo com arruelas de nylon. Os eixos das válvulas e as peças que eram frequentemente removidas do sistema receberam vedações tipo anel em borracha Buna-N. O sistema mostrou excelente estanqueidade. O sistema foi pressurizado com  $9,8 \cdot 10^4$  Pa ( $1 \text{ kgf/cm}^2$ ) barométrico, na temperatura ambiente, e após acoplamento do forno foi mantido por 120 horas e novamente trazido à mesma temperatura ambiente inicial, não mostrando perda de gás, ou desgaseificação perceptível ao sensor de pressão com precisão de  $\pm 0,098$  Pa ( $\pm 0,01 \text{ kgf/cm}^2$ ).

Após testada a estanqueidade do sistema, foi realizada uma operação de verificação da eficiência da equação-4.16. O sistema, à temperatura ambiente, foi pressurizado com  $9,8 \cdot 10^4$  Pa ( $1 \text{ kgf/cm}^2$ ) barométrico e simulou-se uma operação de carregamento, sabendo-se de antemão que o intervalo de tempo

não precisava exceder cinco minutos (Figura 11). Acompanhando-se o valor de  $\Delta P$  fornecido pelo computador, em torno do tempo de reação, foi verificada se a eq-4.16 necessitava de ajustes finais, possíveis de serem realizados através de uma constante multiplicativa e outra aditiva sobre o valor final da pressão calculada pelo computador. Durante todo o trabalho não foi necessário recorrer à constante multiplicativa, apenas a aditiva com  $\pm 0,2$  Pa ( $\pm 0,02$  kgf/cm<sup>2</sup>), valor este na ordem de grandeza da precisão do sensor de pressão.

A limpeza de rotina resumiu-se em esfregar papel embebido com acetona nos locais que pudessem ter entrado em contato com pó, com a gordura da mão do operador, etc.. Tomou-se todo o cuidado para que pequenos pedaços de papel não ficassem retidos nas partes internas do sistema. Os anéis de vedação foram limpos com papel embebido com etanol e receberam uma película de graxa de silicone. Em seguida o reator foi fechado, com as pastilhas de titânio em seu interior, e o sistema foi "lavado" dez vezes a quente (150°C), alternando-se atmosfera de hidrogênio ultra puro a  $14,7 \cdot 10^4$  Pa (1,5 kgf/cm<sup>2</sup>) e vácuo de 0,13 Pa ( $10^{-3}$  torr). Aguardou-se que o reator retomasse a temperatura ambiente, carregando-o com a pressão inicial desejada e incorporada nas variáveis do computador. A pressão inicial utilizada no trabalho foi de  $9,8 \cdot 10^4$  Pa (1 kgf/cm<sup>2</sup>) barométrico.

O forno foi acoplado ao reator e realizado o carregamento.

Desacoplou-se o forno e o sistema, já à temperatura ambiente, teve o vácuo quebrado com  $H_2$  ultra puro (UP) e aberto à atmosfera. As pastilhas foram retiradas, embaladas em frasco plástico, levadas para pesagem e aí seguiram para o tratamento térmico.

O reator, quando fora de uso, foi mantido pressurizado com  $H_2$  ultra-puro, UP, após ter sido "lavado" como se fosse para o carregamento.

#### 4.2.4.4 - TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico para homogeneização do teor de hidrogênio entre as pastilhas do lote foi realizado em atmosfera e temperatura controladas. O lote de pastilhas foi encapsulado em ampola de quartzo, como pode ser visto na Figura 15, com atmosfera de argônio ultra puro. A ampola, construída a partir de um tubo com diâmetro interno aproximado de 12 mm e parede de 2mm, após selada possuía um volume interno aproximado de  $15\text{cm}^3$ . Considerando-se que os lotes utilizados para a produção dos resultados finais do trabalho eram de 40 pastilhas, portanto com um volume de  $2,5\text{cm}^3$ , o volume do gás na ampola tinha seu valor em torno de  $12,5\text{cm}^3$ . Este dado foi utilizado na avaliação do hidrogênio perdido para a atmosfera da ampola durante o tratamento térmico.

Para o selamento das ampolas, o conjunto ampola e pastilhas

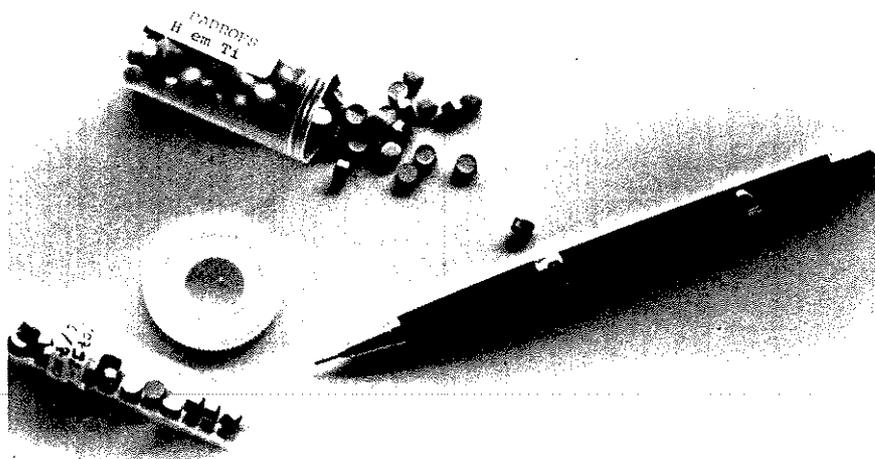


Figura 15 - Ampola utilizada para o tratamento térmico das pastilhas carregadas com hidrogênio.

foi submetido a 10 ciclos de lavagem a quente ( $\cong 150^{\circ}\text{C}$ ), com alternância de argônio ultra puro e vácuo primário ( $10^{-3}$  torr) e finalmente fechado com  $4,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  ( $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ ) de argônio ultra puro.

Para o tratamento térmico foi utilizado um forno (Figura 16) tipo tunel de cerâmica e aquecimento com resistência elétrica. Uma região suficientemente extensa e uniforme na temperatura de trabalho ( $700^{\circ}\text{C}$ ), foi localizada com medidas de termopar de 2 em 2 mm. O medidor e controlador de temperatura (tipo PD)

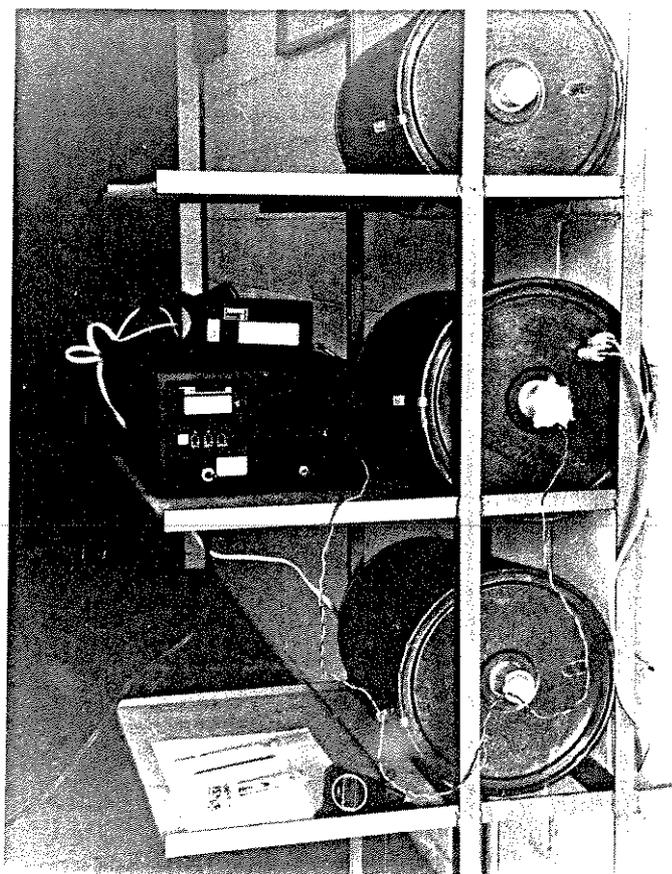


Figura 16 - Arranjo utilizado para o tratamento térmico de homogeneização da hidrogenação.

mostrou uma oscilação de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  quando o forno estava com a temperatura de trabalho. Após o forno atingir a temperatura de trabalho, a ampola era cuidadosamente colocada na região de uniformidade térmica. Transcorrido o tempo de tratamento térmico, a ampola era rapidamente extraída do forno e resfriada em água à temperatura ambiente. Durante a abertura da ampola manteve-se toda a atenção para evitar a incorporação de poeira, gordura, etc., às pastilhas, as quais foram novamente

acondicionadas em frasco plástico e mantidas à temperatura ambiente.

#### 4.2.4.5 - OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE TEORES DE HIDROGÊNIO

Três equipamentos foram utilizados para as análises de teores de hidrogênio. Os LECO RH1 e RH2 para as análises preliminares e um STRÖHLEIN H-MAT 251 (Figura 17) na obtenção dos dados finais. Todos os três equipamentos funcionam de acordo com os princípios expostos na secção 4.2.3, exceto pelo RH 2 onde o aquecimento da amostra é realizado por um forno de

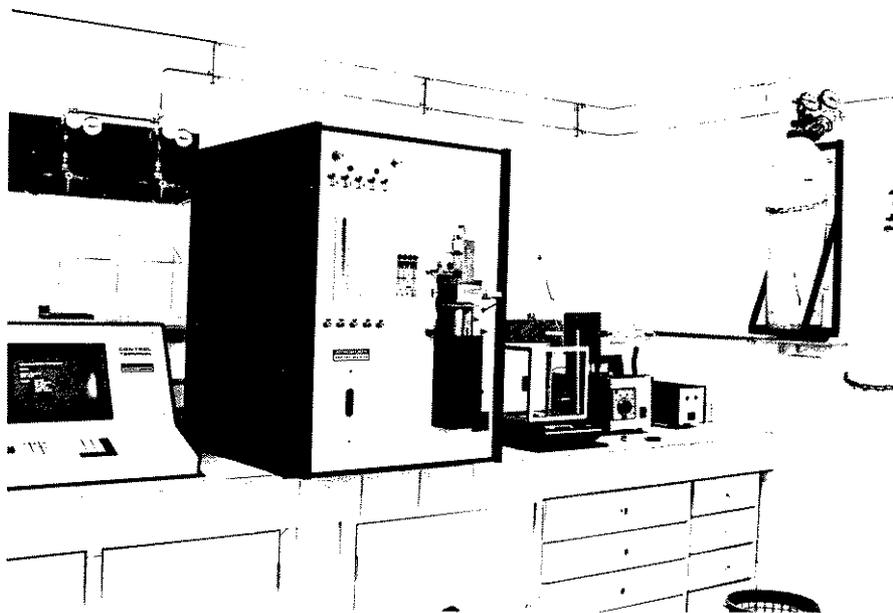


Figura 17 - Analisador de Hidrogênio em Metais  
Ströhlein - mod. H - MAT 251

radiofrequência. Porém os procedimentos operacionais são similares. Os equipamentos necessitam de uma rede elétrica de  $\cong 10$  kW, uma fonte de água de refrigeração e um suprimento de gás de arraste, que para os analisadores RH2 e H-MAT 251 é o  $N_2$  obtido da evaporação de nitrogênio líquido de um reservatório criogênico (pureza maior que 99,95%) enquanto para o analisador RH 1 foi utilizado argônio (99.95%) comprimido em cilindro.

O primeiro passo no procedimento operacional do equipamento é a sua calibração, a qual deverá ser repetida toda vez que o equipamento sofrer parada, reparos ou quando as aferições de rotina mostrarem deslocamentos dos resultados em relação aos padrões utilizados.

Para a realização de análises é necessário que o equipamento esteja em regime de operação, ou seja:

- 1-esteja há um tempo mínimo (3 h) com o controle eletrônico operando de forma que a temperatura de sua eletrônica entre em regime. A temperatura ambiente é controlada por ar condicionado e deve manter-se constante.
- 2-esteja com um tempo mínimo (1,5h) de operação do forno dos termossensores com fluxo de gás com o objetivo limpeza e estabilização térmica.
- 3-sejam realizados alguns ciclos de análise, em branco, antes da calibração.

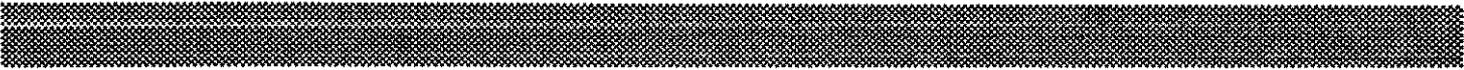
A calibração foi realizada especificamente para a faixa de teor prevista para as análises. Pode-se utilizar com padrões secundários comerciais ou com gás H<sub>2</sub> UP. Para a segunda opção os equipamentos dispõem internamente de volumes padrões, os quais são selecionados conforme a faixa de teor de hidrogênio, e que dozam a quantidade de hidrogênio para a operação de calibração. Foi realizada uma bateria de análises (mais que 10 para este trabalho) com as doses padrões. Ao término o equipamento definia um fator interno que era utilizado para a totalização do hidrogênio durante as análises. Na seqüência foi realizada uma nova série de análises (mais que 10 para este trabalho), agora sem amostra, para definir o valor de "branco" que correspondia à uma leitura de fundo, proveniente de um mínimo inevitável de hidrogênio no equipamento [30], inclusive o cadinho, ou ruído de natureza eletrônica dos circuitos da máquina.

Completando-se a etapa de calibração, foi feita uma aferição após definido o fator de integração de branco. A aferição constou da realização de algumas análises no vazio (dez), ou seja, operação de análise na ausência de amostra, para confirmar um fundo, agora de valor nulo, e dez análises de padrões secundários comercialmente disponíveis.

As análises das pastilhas de titânio mostraram-se impossíveis de serem realizadas sem a utilização de fundente, o que veio a

confirmar a literatura [30]. A alta temperatura de fusão do titânio ( $1675^{\circ}\text{C}$ ) e sua grande reatividade com o nitrogênio, utilizado como gás de arraste o qual formava uma película de nitreto de titânio (identificado pela cor amarelo da superfície da pastilha), impedia a extração total do hidrogênio durante a análise. Desta forma foi utilizado estanho como fundente de acordo com a literatura [31-32] (Anexo 5 ), o que propiciou a fusão integral da amostra e impediu a formação do filme de nitreto sobre a pastilha de titânio.

---



## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados dados sobre o teor inicial de hidrogênio no material utilizado, definição experimental do tempo e da temperatura para o tratamento térmico, resultados finais para avaliação do processo e dados de análise de padrões comerciais.

### 5.1 - VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HIDROGÊNIO NO MATERIAL E A INFLUÊNCIA DA LIMPEZA QUÍMICA NESTE TEOR.

É de grande importância, no processo proposto neste trabalho, conhecer o teor inicial de hidrogênio no material utilizado como portador da dose padrão. Este hidrogênio poderia ser residual no material como recebido ou incorporado durante a limpeza química das pastilhas. Os dados das Tabelas 4 e 5 mostram a presença de hidrogênio residual no material como recebido. O ensaio mostrado na tabela 5 foi realizado para testar a hipótese do hidrogênio residual estar concentrado na superfície da chapa de titânio. Caso houvesse uma significativa concentração do hidrogênio residual na superfície das pastilhas, o controle da operação de limpeza química se tornaria crítico, porém a hipótese não se confirmou, considerando que a pequena diferença observada é absorvida pelo desvio relativo médio das medidas.

Tabela 4 - Teor residual de hidrogênio na 1ª remessa de Ti,  
material como recebido

Lote-----	1ª remessa
Condições das Pastilhas -----	lavadas com acetona em ultrasom por 3 minutos seguido de enxague em acetona.
Nº de Pastilhas -----	06
Teor de hidrogênio (ppm-p)-----	56 ± 4

Tabela 5 - Teor residual de hidrogênio na 1ª remessa de Ti,  
material com desbaste mecânico na face

Lote -----	1ª remessa
Condições das Pastilhas -----	desbaste de $\cong 0,2$ mm em cada face com lixa 380, lavadas com acetona em ultra som por 3 min
Nº de Pastilhas -----	06
Teor de Hidrogênio (ppm-p) -----	53 ± 3

Os dados de variação percentual de massa, na Tabela 6, foram utilizados como controle da dissolução das pastilhas durante o processo da limpeza química.

Tabela 6 - Influência da limpeza química no teor de hidrogênio no Titânio.

Lote ----- 10 remessa						
Condições das Pastilhas ----- lavadas com acetona em ultra-som por 3 minutos, limpeza química com HF-HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (1:2:25) durante Δt, água deionizada em ultra som por 3 min, acetona em ultra som por 3 min .						
Teor Médio de Hidrogênio ----- 51 ± 6 ppm-p						
Δt (segundo)	10	30	60	180	300	600
teor (ppm-p)	50±3	54±4	50±3	51±6	49±1	52±1
variação de massa (%)	—	-0,22	-0,97	-2,82	-4,32	-8,63
nº de pastilhas	3	3	3	3	3	3

Após levantamento do hidrogênio residual no material como recebido, foram realizados os ensaios mostrados na Tabela 6, os quais permitem uma avaliação da influência da limpeza química no teor de hidrogênio do material. Pelos resultados obtidos

pode-se concluir que a limpeza química não interfere no teor residual de hidrogênio. Parte do hidrogênio liberado na reação de dissolução das pastilhas evolui na forma de minúsculas bolhas. Ao se iniciar a limpeza, as pastilhas assumiam a cor escurecida, como o cinza chumbo, por alguns segundos, retornando imediatamente para o cinza claro e assim permanecendo até o final da limpeza.

Durante o desenvolvimento do trabalho foi necessário a aquisição de mais material. Uma nova remessa foi adquirida (Tabela 7). Esta nova remessa de pastilhas também foi produzida de acordo com o descrito em 4.2.1 e limpeza química descrita em 4.2.4.2.

Tabela 7 - Teor residual de hidrogênio na 2ª remessa de Ti

Lote -----	2ª remessa
Condições das Pastilhas -----	lavadas com acetona em ultra-som por 3 minutos, limpeza química com $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1:2:25), água deionizada em ultra som por 3 min, acetona em ultra som por 3 min .
Nº de Pastilhas -----	26
Teor de Hidrogênio (ppm-p) -----	8,1 ± 0,7

## 5.2 - DEFINIÇÃO DO TEMPO PARA O TRATAMENTO TÉRMICO

As pastilhas de titânio, após a operação de carregamento apresentaram valores de concentração com grande dispersão e enorme amplitude (tabelas 8 e 9). Durante o tratamento térmico, parte do hidrogênio contido nas pastilhas com alta concentração deste gás deve ser distribuído entre as pastilhas de baixa concentração, aproximando desta forma a concentração das pastilhas à concentração média do lote.

O cálculo do tempo necessário para a homogeneização do lote, envolve primeiramente a definição de um modelo para as etapas de distribuição da massa de hidrogênio por todas as pastilhas, e em segundo a adoção do modelo, apresentado em 3.1, de interação metal/gás com o respectivo equacionamento da cinética. Independente do modelo para a distribuição da massa de hidrogênio, a aplicação do modelo de interação metal/gás ficou comprometida pela falta de informações sobre as condições da superfície do metal. Devido principalmente à oxidação, a etapa 3 do modelo passou a ser a etapa limitante do processo de absorção/desgaseificação.

Visto que o inevitável estado de contaminação superficial das pastilhas exigiria um reestudo da cinética das reações do hidrogênio e contaminantes com o titânio, e dada a disponibilidade de literatura [33] que indicava sucesso na homogeneização de hidrogênio em titânio na faixa de 30 a 200

ppm-p, com tratamento térmico de 12 horas à 700°C, decidiu-se pelo procedimento experimental. Foram realizados ensaios com 3, 6 e 12 horas à 700°C, mostrados na Tabela 8, com o objetivo de verificar a eficiência de menores tempos para o tratamento térmico.

Tabela 8 - Definição para o tempo de tratamento térmico de homogeneização.

Tempo de Tratamento Térmico (horas)	Teor Médio de Hidrogênio (ppm-peso)	Amplitude das Medidas de Teores de Hidrogênio (ppm-peso)	Nº de Pastilhas
não tratada	160±90(56,3)*	340	09
3	156±9 ( 5,8)*	13	10
6	167±3 ( 1,8)*	11	10
12	145±3 ( 2,1)*	12	09
Lote com 38 peças ( 1º lote - hidrogênio ....51 ± 4 ppm ). Temperatura de trat.térmico 700 °C. Carregamento previsto para 160 ppm-p. * valores entre parenteses são a discrepância média percentual do sub-lote.			

Para os três tempos de tratamento térmico verificou-se uma baixa dispersão, medida pela discrepância média percentual, nos valores dos teores de hidrogênio, porém as dispersões para os casos de 6 e 12 horas são relativamente menores que a do caso de 3 horas. Considerando-se também que a referência adotada por

este trabalho foi o padrão comercial fornecido pela Alpha Resources Inc para altos teores de hidrogênio, com o código AR-651, onde o teor de hidrogênio é de  $43 \pm 3$  ppm, ou seja  $\pm 7\%$  (informações complementares sobre este padrão vide o item 5.4) e portanto uma dispersão superior à deste trabalho, adotou-se o intervalo de tempo de seis horas à  $700^{\circ}\text{C}$  para o tratamento térmico.

### 5.3 - DEFINIÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

Pelo diagrama de fases H-Ti (Figura 2) observa-se que o hidrogênio possui uma larga faixa de solubilidade para uma ampla faixa de temperatura. Entretanto verifica-se que à medida que a temperatura diminui, a pressão de equilíbrio de hidrogênio reduz-se drasticamente para uma mesma concentração no metal, trazendo como conseqüência uma menor disponibilidade de hidrogênio na atmosfera da ampola de tratamento térmico para reagir com as pastilhas. A temperatura menor compromete também a cinética de absorção e difusão do hidrogênio e absorção do filme de óxido, dado que estes são fenômenos termoativados. Independentemente destas questões, é técnica e economicamente conveniente trabalhar a temperaturas menores. Tendo isto em vista, dois ensaios foram realizados : um a temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  , já experimentada durante a definição do tempo de tratamento térmico, e outro a  $500^{\circ}\text{C}$  . Os resultados são

apresentados na Tabela 9.

É nítido o aumento da dispersão, saindo fora da referência adotada de  $\pm 7\%$ , causado pela diminuição da temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  para  $500^{\circ}\text{C}$ . Assim um maior tempo de tratamento térmico seria necessário, para a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , porém haveria prejuízo para uma produção industrial, comparativamente com a opção de trabalhar à temperatura mais alta, ou seja a  $700^{\circ}\text{C}$ . Desta forma ficou definido a temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  para o processo.

Com respeito ao desempenho do equipamento, a limpeza realizada no sistema mostrou-se ineficaz para evitar a contaminação da superfície das pastilhas. Pequenos tempos de residência das pastilhas, à altas temperaturas, no interior do reator não comprometem a realização do processo, porém, para um tratamento térmico que exigisse tempo da ordem de horas, o nível de contaminação inviabilizaria esta etapa no interior do reator.

O encapsulamento das pastilhas em ampolas para a etapa de tratamento térmico, resolveu o problema da formação de filme de contaminação quando da realização do tratamento de seis horas para a homogeneização do lote. Se por um lado o encapsulamento liberou o reator para outros carregamentos, por outro adicionou etapas e custos ao processo. Uma solução, que deverá ser implementada no futuro, será transformar o vaso do reator em uma ampola intercambiável, projetando uma válvula entre o vaso e o corpo do reator, de forma que após o carregamento o vaso

Tabela 9 - Definição da temperatura para tratamento térmico de homogeneização

e n s a i o	Temperatura de Tratamento Térmico  (°C)	Teor Médio de Hidrogênio  (ppm-p)	Amplitude das Medidas de Teores de Hidrogênio  (ppm-p)
T1	não tratado	113±42	201
	500	128±16	63
	700	124±3	7
T2	não tratado	117±52	169
	500	130±22	85
	700	117±3	9
<p>Ensaio T1 e T2 com 40 pastilhas cada (20 lote com teor residual médio de hidrogênio de 8,1 ± 0,7ppm-p)  Tempo de tratamento térmico de 06 horas  Carregamento previsto de 100 ppm-p para cada ensaio</p>			

poderia se desligar do reator e ser levado para o forno de tratamento térmico. Desta forma diminuiria significativamente o nível de contaminantes do interior do equipamento que, durante a sua abertura à atmosfera, os retém e não são removidos pelo procedimento de limpeza utilizada no processo.

## 5.4 - AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO

Identificadas as variáveis fundamentais e definidos os procedimentos para o processo, foi realizada uma série de três lotes de padrões para avaliação da reprodutibilidade do processo bem como da dispersão dos valores de concentração dentro de cada lote. Estes dados são apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Para a avaliação estatística do processo recorreu-se às grandezas estatísticas: valor médio aritmético das concentrações do lote, discrepância média e desvio padrão amostral dos valores de concentração no lote, valores estes apresentados nas Figuras 18, 19 e 20. O uso do desvio padrão, conforme descrito em 3-2-2, foi precedido da confirmação do comportamento normal da distribuição de frequências de probabilidades dos valores das amostras (Tabelas 13, 14 e 15). A amostragem para as análises foi por amostra unitária e sobre 50% da população, no mínimo.

Tabela 10 - Análise do Teor de Hidrogênio da Série 1910 Lote A

Série / Lote -----	1910 / A	
Material -----	Titânio Puro / 2 <sup>o</sup> Remessa	
Massa Total -----	11,324155 g	
N <sup>o</sup> de Pastilhas -----	40	
Carga Desejada -----	100 ppm-p	
RESULTADOS		
Análise Após Tratamento Térmico (TT)		
Amostras Analisadas -----	30	
massa /concentração (g)                    (ppm-p)	massa /concentração (g)                    (ppm-p)	massa /concentração (g)                    (ppm-p)
0,2851-----112,36	0,2843-----107,58	0,2809-----106,41
0,2854-----106,09	0,2850-----106,63	0,2815-----110,07
0,2821-----105,95	0,2841-----110,75	0,2840-----106,57
0,2841-----110,95	0,2865-----111,66	0,2835-----107,71
0,2851-----109,05	0,2868-----106,13	0,2843-----110,43
0,2829-----113,67	0,2818-----110,85	0,2819-----109,05
0,2841-----102,35	0,2854-----107,84	0,2825-----105,86
0,2850-----107,68	0,2857-----111,60	0,2813-----108,37
0,2831-----105,12	0,2898-----105,42	0,2894-----109,49
0,2846-----111,10	0,2890-----108,05	0,2828-----111,50

Tabela 11 - Análise do Teor de Hidrogênio da Série 1910 Lote B

Série / Lote	----- 1910 / B				
Material	----- Titânio Puro / 2ª Remessa				
Massa Total	----- 11,556563 g				
Nº de Pastilhas	----- 40				
Carga Desejada	----- 100 ppm-p				
<b>RESULTADOS</b>					
Análise Após Tratamento Térmico (TT)					
Amostras Analisadas	----- 30				
massa /concentração (g)                    (ppm-p)					
0,2833-----109,59	0,2853-----115,21	0,2809-----107,87	0,2841-----108,17	0,2851-----109,91	0,2835-----108,16
0,2844-----111,21	0,2836-----106,00	0,2810-----104,77	0,2804-----108,24	0,2840-----106,23	0,2811-----108,06
0,2824-----109,09	0,2840-----108,51	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	0,2815-----106,65
0,2822-----105,09	0,2804-----110,71	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	0,2810-----112,23
0,2850-----107,68	0,2845-----109,83	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	0,2855-----103,00
0,2835-----100,63	0,2841-----107,75	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	0,2867-----108,76
0,2800-----108,87	0,2845-----108,09	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	
0,2857-----111,24	0,2835-----108,67	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	
0,2815-----106,65	0,2810-----105,10	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	
0,2810-----112,23	0,2855-----103,00	0,2835-----103,43	0,2835-----103,43	0,2840-----106,23	

Tabela 12 - Análise do Teor de Hidrogênio da Série 1910 Lote C

Série / Lote	----- 1910 / C		
Material	----- Titânio Puro / 2ª Remessa		
Massa Total	----- 11,370245 g		
Nº de Pastilhas	----- 40		
Carga Desejada	----- 100 ppm-p		
<b>RESULTADOS</b>			
Análise Após Tratamento Térmico (TT)			
Amostras Analisadas	----- 20		
massa /concentração (g)                    (ppm-p)	massa /concentração (g)                    (ppm-p)		
0,2844-----111,42	0,2829-----108,41		
0,2835-----107,60	0,2854-----105,03		
0,2836-----105,97	0,2857-----107,53		
0,2853-----106,03	0,2890-----106,31		
0,2841-----106,85	0,2850-----107,47		
0,2845-----103,76	0,2841-----108,27		
0,2810-----101,91	0,2843-----104,05		
0,2804-----106,81	0,2819-----108,37		
0,2807-----110,71	0,2805-----106,04		
0,2843-----105,95	0,2810-----107,85		

CLASSE	LIMITE DA	CLASSE	LIMITE DA	REAL CLASSE	VALOR MÉDIO	MARCAÇÃO	FREQUÊNCIA	(%)
1	102,35-104,23			102,345-104,235	103,290		1	3,3
2	104,24-106,12			104,235-106,125	105,180	/	5	16,7
3	106,13-108,01			106,125-108,015	107,070	/ □	8	26,7
4	108,02-109,90			108,015-109,905	108,960	/	5	16,7
5	109,91-111,79			109,905-111,795	110,850	/ □	9	30,0
6	111,80-113,69			111,795-113,695	112,745	—	2	6,7
							30	100,1

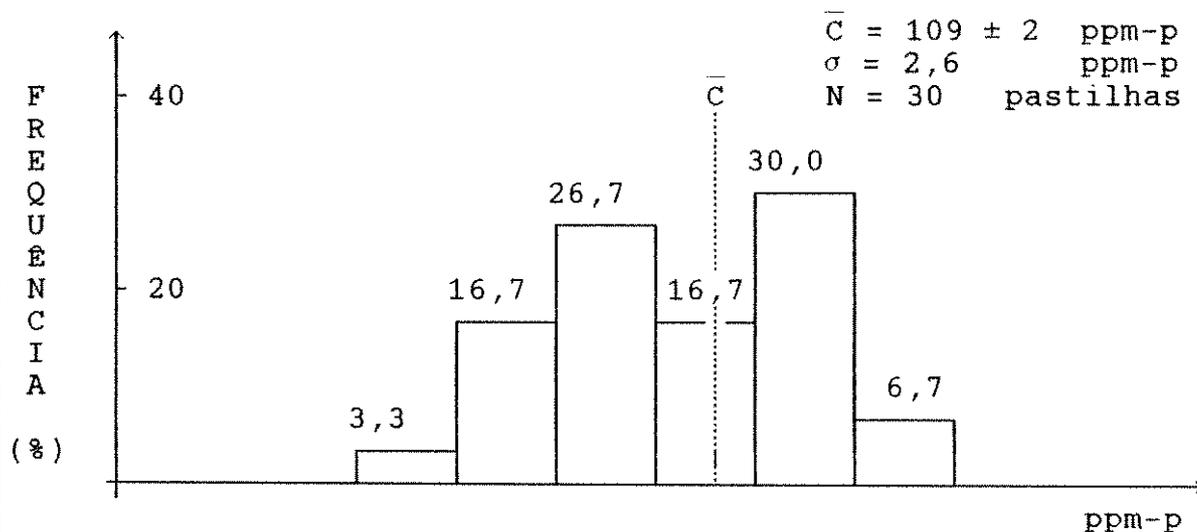


Figura 18 - Série 1910 Lote A

CLASSE	LIMITE DA	CLASSE	REAL DA	CLASSE	VALOR MÉDIO	MARCAÇÃO	FREQUÊNCIA	(%)
1	100,63-103,05	100,625-103,055	101,840		101,840	└─	2	6,7
2	103,06-105,48	103,055-105,485	104,270		104,270	□	4	13,3
3	105,49-107,91	105,485-107,915	106,700		106,700	▤	6	20,0
4	107,92-110,34	107,915-110,345	109,130		109,130	▤ ▤ □	13	43,3
5	110,35-112,77	110,345-112,775	111,560		111,560	□	4	13,3
6	112,78-115,21	112,775-115,215	113,995		113,995		1	3,3
							30	99,9

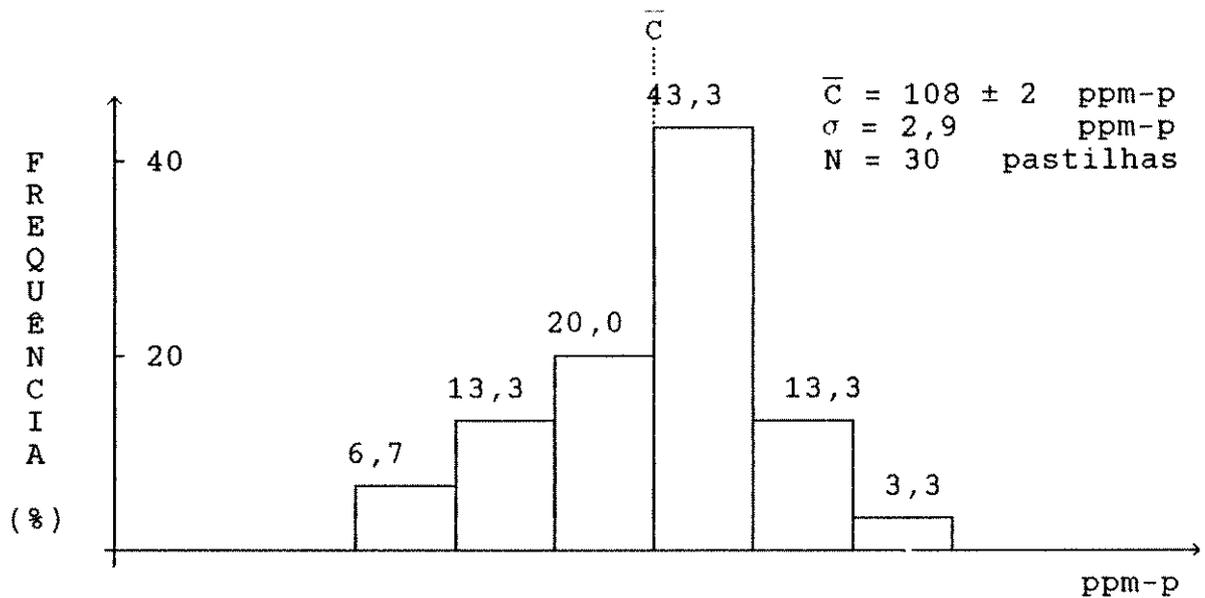


Figura 19 - Série 1910 Lote B

CLASSE	LIMITE DA	CLASSE	LIMITE DA	RELAÇÃO	CLASSE	VALOR MÉDIO	MARCAÇÃO	FREQUÊNCIA	(%)
1	101,91-103,45	101,905-103,495	102,700			1	5,0		
2	103,50-105,08	103,495-105,085	104,290	□		3	15,0		
3	105,09-106,67	105,085-106,675	105,880	▧		5	25,0		
4	106,68-108,26	106,675-108,265	107,470	▧		6	30,0		
5	108,27-109,85	108,265-109,855	109,060	□		3	15,0		
6	109,86-111,45	109,855-111,455	110,655	└		2	10,0		
								20	100,0

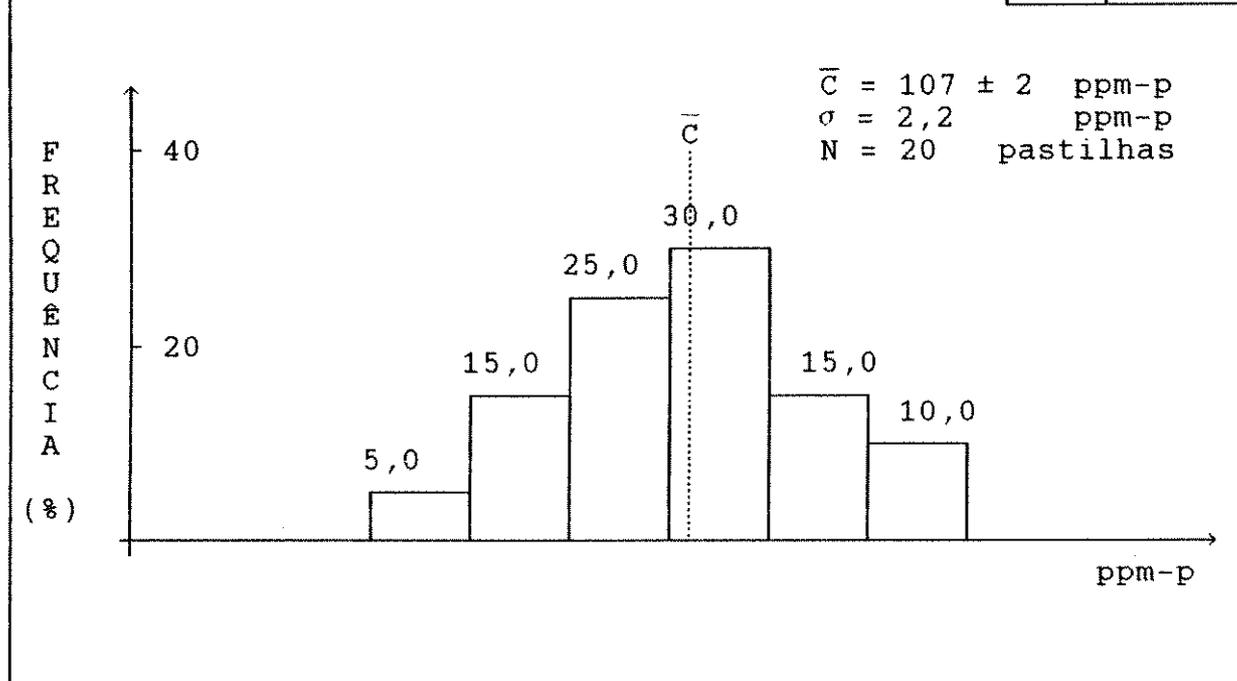


Figura 20 - Série 1910 Lote C

Tabela 13 - Teste de aderência - Série 1919 Lote A

C L A S S E	L I M I T E  D A	C L A S S E	V A L O R	M É D I O	F R E Q U Ê N C I A	$F_N(x)$	$F(x)$	$D_N$
1	102,35 - 104,23		103,29		1	0.0333	0.0329	0.0004
2	104,24 - 106,12		105,18		5	0,2000	0,1314	0,0686
3	106,13 - 108,01		107,07		8	0,4667	0,3520	<u>0,1147</u>
4	108,01 - 109,90		108,96		5	0,6334	0,6368	0,0034
5	109,91 - 111,79		110,85		9	0,9334	0,8567	0,0767
6	111,80 - 113,69		112,75		2	1,0001	0,9641	0,0359
TOTAL					30	$1 - K(\lambda_0) = 0,822$		

Tabela 14 - Teste de aderência - Série 1910 Lote B

C L A S S E	L I M I T E  D A	C L A S S E	V A L O R	M É D I O	F R E Q U Ê N C I A	$F_N(x)$	$F(x)$	$D_N$
1	100,63 - 103,05		101,84		2	0,0667	0,0418	0,0249
2	103,06 - 105,48		104,27		4	0,2000	0,1894	0,0106
3	105,49 - 107,91		106,70		6	0,4000	0,4880	<u>0,0880</u>
4	107,92 - 110,34		109,13		13	0,8333	0,7939	0,0390
5	110,35 - 112,77		111,56		4	0,9666	0,9525	0,0141
6	112,78 - 115,21		113,99		1	0,9999	0,9941	0,0058
TOTAL					30	$1 - K(\lambda_0) = 0,975$		

Tabela 15 - Teste de aderência - Série 1910 Lote C

C L A S S E	L I M I T E  D A	C L A S S E	V A L O R	M É D I O	F R E Q U Ê N C I A	$F_N(x)$	$F(x)$	$D_N$
1	101,91 - 103,45		102,70		1	0,0500	0.0537	0.0037
2	103,50 - 105,08		104,29		3	0,2000	0,1922	0,0078
3	105,09 - 106,67		105,88		5	0,4500	0,4404	0,0096
4	106,68 - 108,26		107,47		6	0,7500	0,7157	<u>0.0343</u>
5	108,27 - 109.85		109,06		3	0,9000	0,9032	0,0032
6	109,86 - 111,45		110,66		2	1,0000	0,9783	0,0217
TOTAL					20	$1 - K(\lambda_0) > 0,999$		

Para cada lote foram construídos Histogramas e Diagramas de Limites de Controle centrados no valor médio experimental e no valor médio especificado, apresentados nas Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26. Estas representações gráficas ilustram o comportamento do processo a nível de produção industrial, para fins de controle de qualidade. Conforme descritos em 3-2-3-1 e 3-2-3-2, o histograma foi utilizado neste trabalho para representar a forma padrão do processo e o Diagrama de Limites de Controle foi utilizado aqui para analisar o lote internamente. Na etapa industrial o Diagrama de Limites de Controle deverá ser utilizado para o acompanhamento, em tempo real, do processo utilizando-se de amostragens nas diversas bateladas produzidas em série.

Como padrão de referência para este trabalho, foi usado o padrão secundário comercial oferecido pela Alpha Resources Inc. e com o código AR-651 e composição: hidrogênio-(43±3)ppm-p, oxigênio-(1333±60)ppm-p e nitrogênio-(70±6)ppm-p, tendo como portador titânio puro na forma de pino. A precisão apresentada no rótulo, de acordo com informações obtidas junto ao fornecedor (Anexo-7), é o desvio padrão amostral sobre 10 (dez) amostras unitárias do lote.

As análises para os três lotes foram obtidos pelo método por fusão, utilizando nitrogênio 99,95% como gás de arraste. As análises foram realizadas em um equipamento Ströhlein, modelo

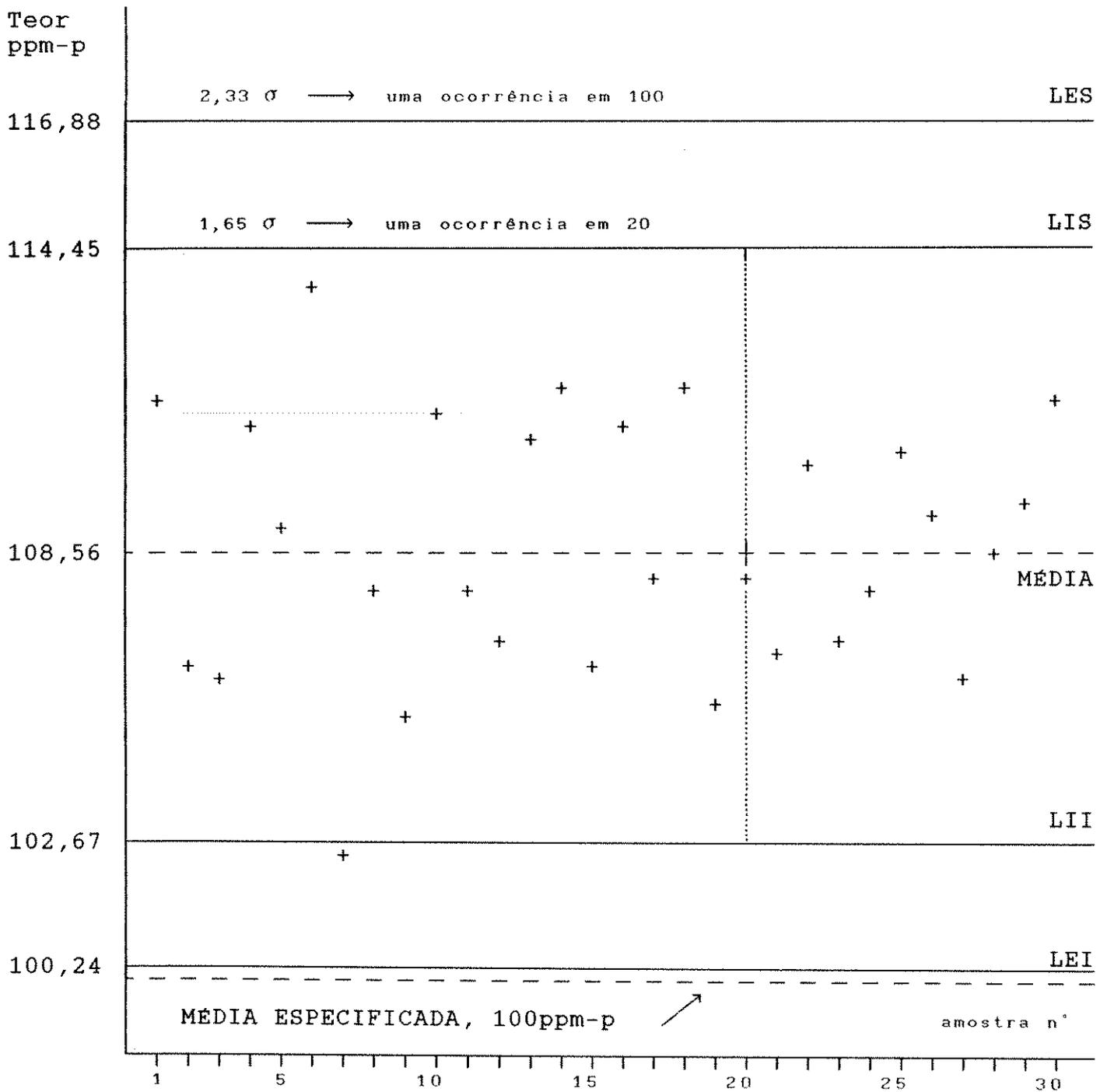


Figura 21 - Diagrama de limites de controle centrado na média do lote- Série 1910 Lote A

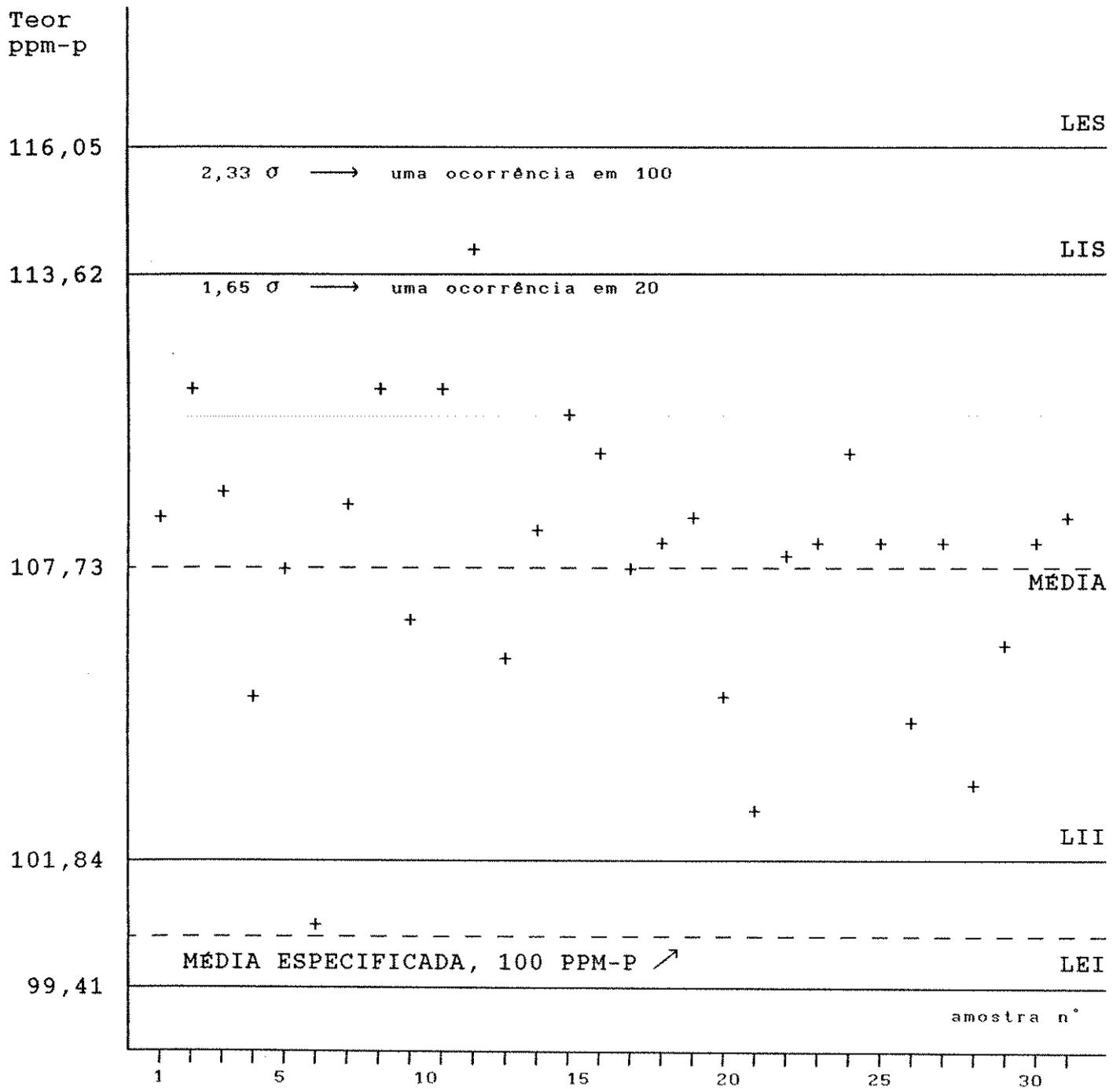


Figura 22 - Diagrama de limites de controle centrado na média do Lote - Série 1910 Lote B

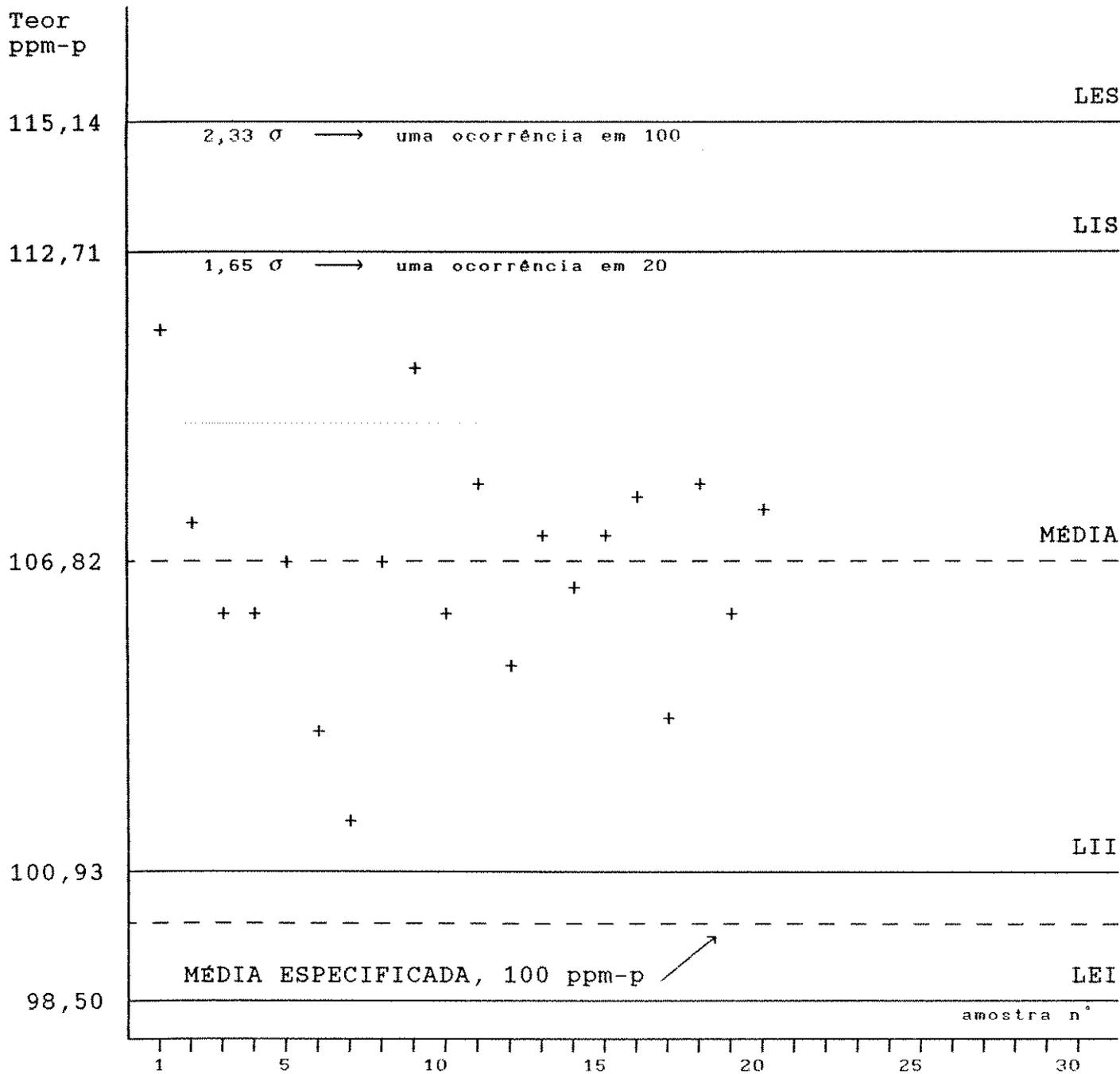


Figura 23 - Diagrama de limites de controle centrado na média do lote - Série 1910 Lote C

H-MAT 251. O equipamento foi calibrado com hidrogênio gasoso tipo 99,999% e na seqüência foi aferido e teve sua reprodutibilidade avaliada pela análise de 11 padrões comerciais, Alpha Resources Inc AR-651. A média das análises, a discrepância e o desvio padrão dos resultados bem como o teor nominal de hidrogênio nestes padrões são apresentados nas Tabelas 16 e 17 do item 5.6 . Entre as análises de cada lote foi realizada a análise de mais dois padrões para confirmação da aferição. Conforme descrito no item 4.2.4.5 sobre a metodologia de análise, análises no branco foram realizadas no início, entre e no final das análises de cada lote, mostrando sempre o resultado 00,00 ppm-p. Com o exposto acima o equipamento foi considerado em condições de confiabilidade para análises.

Analisando o espalhamento interno dos lotes, verificou-se uma distribuição normal para os valores de concentrações de hidrogênio nas pastilhas de titânio, confirmado pelo teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov (Tabelas 13, 14 e 15), onde todos os valores  $1-K(\lambda_0)$  apresentaram-se significativamente maiores que o valor de praxe para  $\alpha$ , que é de 5%, garantindo assim o uso do desvio padrão como medida de variância destes valores de concentrações.

Os respectivos valores dos desvios padrões (2,6 ppm-p para o lote A; 2,9 para o lote B e 2,2 para o lote C) mostraram um

valor médio percentual sobre a concentração média dos lotes (108 ppm-p) em torno de 2,4%.

Analisando a reprodutibilidade do processo, verifica-se uma discrepância de  $\pm 1$  ppm-peso entre os três lotes. Considerando que a concentração média dos lotes é 108 ppm-peso ( 109 ppm-peso para o lote A, 108 ppm-peso para o lote B e 107 ppm-peso para o lote C), calcula-se uma dispersão, medida pela discrepância média percentual, de  $\pm 0,9\%$  entre lotes. Por outro lado, é verificado um deslocamento médio de + 8% para os valores das concentrações médias dos lotes em relação ao valor especificado (100 ppm-peso), efeito este que pode ser observado nos diagramas de limites de controle nas Figuras 21, 22 e 23. Este erro persistente de +8%, um excedente de hidrogênio absorvido, poderá ser corrigido de duas formas (pressupondo uma deficiência do equipamento): especificando um menor teor final, exatamente o valor do deslocamento, de hidrogênio nos cálculos de  $\Delta P$  para a abertura da válvula de escoamento do gás excedente ou melhorando a velocidade deste escoamento através de válvulas de baixa impedância e acionamento automático pelo computador de controle.

Numa comparação da precisão final do produto do processo desenvolvido neste trabalho com a precisão do padrão referência, é verificado que:

- somando-se a dispersão interna dos lotes (2,6%, medido pelo

desvio padrão médio) com a dispersão entre lotes ( $\pm 0.9\%$ , medido pela discrepância média) obtem-se o valor  $3,3\%$  enquanto o padrão referência apresenta  $\pm 7\%$  (sobre o teor e desvio padrão do certificado). Assim sendo, enquanto a precisão do padrão de referência garante  $68\%$  do lote dentro do limite de  $\pm 7\%$ , se fosse usando este mesmo limite sobre o processo proposto neste trabalho, seria garantido  $96,6\%$ . Comparando-se estes valores verifica-se que o espalhamento do padrão desenvolvido neste trabalho é, no mínimo,  $2,1$  vezes menor que a do padrão referência.

O fato do equipamento de análise de teores de hidrogênio, utilizado nas análises conclusivas do trabalho, ter analisado o padrão referência e reproduzido o espalhamento especificado na embalagem, mostrado valores nulos para análises no branco e, somado o fato do equipamento ter sido calibrado com gás hidrogênio com especificação ultra-puro, foi considerado desnecessário um trabalho inter-laboratorial de análises.

## 5.5 - DISTRIBUIÇÃO DO HIDROGÊNIO NO CORPO DAS PASTILHAS

A metalografia óptica (Figura 27) realizada em um plano transversal ao eixo da pastilha, com a dose padrão de hidrogênio, mostrou o crescimento do tamanho de grão do titânio conforme já visto em 4-2-1 (Figura 6) e o surgimento de uma estrutura acicular distribuída pelos grãos e contornos destes. Craighead [10] defende que esta estrutura em forma de agulhas é

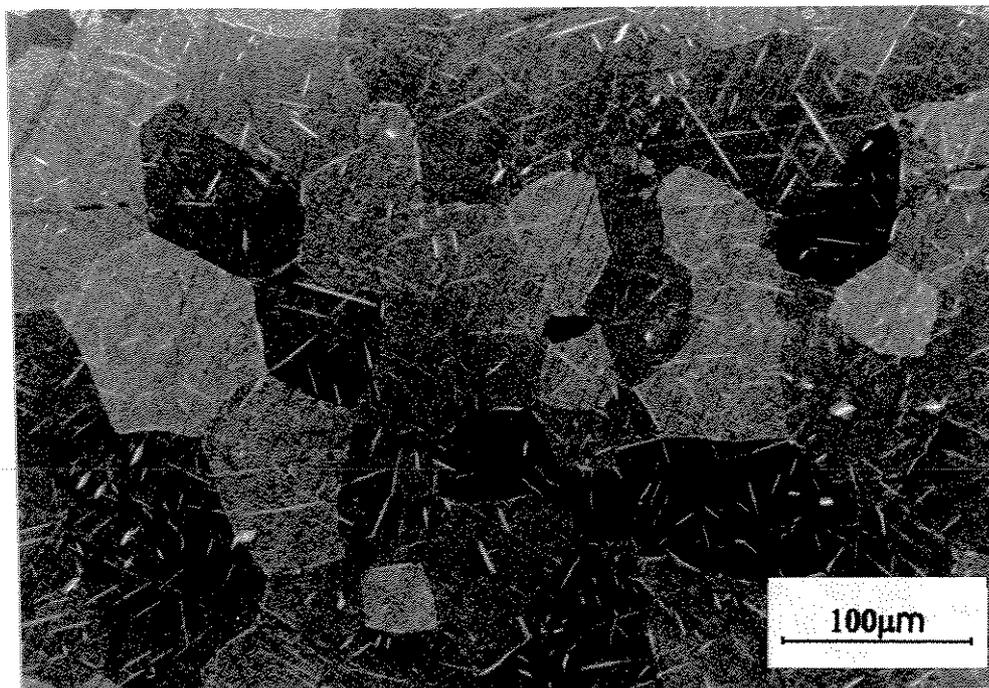


Figura 24 - Titânio com hidrogênio, após tratamento térmico, mostrando precipitação da fase hidreto. Diâmetro médio do grão:  $100\mu\text{m}$ . Tamanho médio das agulhas:  $2\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ . Ataque: 3 HF(48%) 10  $\text{HNO}_3$  (65%) 30 Ácido Láctico(85%).

a precipitação da fase hidreto de titânio decorrente da suplantação do nível de solubilidade do hidrogênio, à temperatura ambiente, que seria de 0,14%at (29ppm-p). Um corte longitudinal na pastilha mostrou uma pequena heterogeneidade na distribuição das agulhas de hidreto. Este fato auxilia no aperfeiçoamento do processo desenvolvido neste trabalho, na medida que uma heterogeneidade de concentração de hidrogênio na pastilha acusa uma imperfeição da etapa de homogeneização e portanto um maior espalhamento interno do lote. É possível que

trabalhando a relação área/volume do portador, se otimize a homogeneidade da distribuição do hidrogênio no corpo deste, trazendo como consequência a redução do tempo necessário para o tratamento térmico.

## 5.6 - RESULTADOS DE PADRÕES COMERCIAIS

As Tabelas 16 e 17 mostram respectivamente valores de doses padrões de hidrogênio apresentadas em catálogos, embalagens e análises efetuadas durante este trabalho sobre produtos oferecidos no mercado. A seguir são feitas algumas observações sobre estes dados que contribuirão para situar o produto deste trabalho dentro do contexto dos produtos comerciais disponíveis no mercado ocidental:

1-Os valores apresentados em catálogos são valores nominais e nem sempre acompanhados de precisão. Quando feita uma consulta comercial ou adquirido o produto, apresentam-se diferenças de teores, de rótulo, em relação ao catálogo, os quais em alguns casos fogem dos limites da precisão do produto. Estas diferenças talvez revelem que estas empresas não tenham no processo de fabricação a garantia da precisão de seus produtos, certificando-os *a posteriori* com trabalho interlaboratorial de análise do lote.

Tabela 16 - Padrões de doses de Hidrogênio oferecidos no mercado internacional.

Fornecedor	Nº do Produto	Teor de Hidrogênio (ppm-p)	Teor de Oxigênio (ppm-p)	Material Portador
SKF (1)	+ H 400-1	0,24±0,05 (20,8%)	?	Aço
	+ H 900S-1	5,20±0,25 (4,8%)	?	Aço
	* H 901S-1	1,97±0,15 (7,6%)	?	Aço
LECO (2)	+ 762-747	1,5 ± ?	?	Aço
	+ 501-529	6,0 ± ?	?	Aço
	* 501-529	5,9 ± 0,5 (8,5%)	?	Aço
	■ 762-741	29,0±3,1 (10,7%)	?	Ti
	+ 762-741	30-50 ± ?	?	Ti
	+ 502-135	7-15 ± ?	?	Ti
	+ 502-154	75-90± ?	?	Ti
	■ 502-024	27,1±3,4 (12,6%)	?	Ti
	+ 502-024	20 ± ?	?	Ti
	* 762-741	39,2±3,8 (9,7%)	?	Ti
	■ 502-060	5,61±0,13 (2,3%)	?	Aço
	+ 502-060	5,75 ± ?	?	Aço
	■ 502-061	0,99±0,17 (17,2%)	?	Aço
	+ 502-061	1,70 ± ?	?	Aço
■ 502-107	0,52±0,13 (25,0%)	?	Aço	
+ 502-107	0,53 ± ?	?	Aço	
NBS (3) (86-87)	+ 352 b	50 ± ?	----	Ti
	+ 357	19 ± ?	1200	Zr
	+ 358	107 ± ?	1100	Zr
	+ 1086	116 ± ?	1350	Ti
	+ 1087	57,5± ?	840	Ti
	+ 1088	88,5± ?	1450	Ti
BCR (4)	+ CRM 318	12,2±0,8 (6,6%)	?	Ti
ALPHA(5)	* 651-B	43 ± 3 (7%)	1833±60	Ti
	* AR-555	2,7 ± 0,2 (7,4%)	-----	Ti
<p>dados obtidos em ■ proposta comercial                      * embalagem do produto                      + catálogos</p> <p>1 SKF Steel, Suécia                      2 LECO Instruments GMBH, Alemanha                      3 National Bureal of Standards, USA                      4 Community Bureau of Refernce, Comunidade Européia                      5 Alpha Resources Inc, USA</p>				

Tabela 17 - Padrões comerciais analisados neste trabalho.

marca/tipo	N Û M E R O D E	P A D R Õ E S	Teor de Hidrogênio Medido nos Padrões  (ppm-p)	Teor de Hidrogênio Especificado pelo Fabricante  (ppm-p)	Equipamento de Análise
LECO/ Ti 762-741 986-135-17	15		34,1 ± 1,0 (σ = 1,2)	39,2 ± 3,8	RH2 - LECO
ALFA/ Ti  (651-B)	15		42 ± 3 (σ = 3,3)	43 ± 3	H MAT-251 STROHLEIN
LECO/INOX  (501-529)	7		5,9 ± 0,6 (σ = 0,5)	5,9 ± 0,5	RH2 - LECO

2-Analisando o certificado do padrão N<sup>o</sup> H901S-1 da SKF (anexo-6) verifica-se que o trabalho interlaboratorial de análise apresenta uma dispersão cuja amplitude não é coberta pela precisão das análises envolvidas. Este fato revela uma dispersão entre os lotes enviados para as análises ou um erro inerente ao trabalho interlaboratorial.

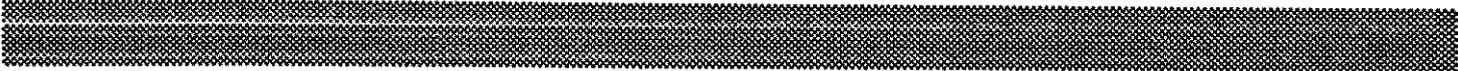
3-Catálogos, propostas comerciais e mesmo certificados, (Tabela 16 e anexo-6), que acompanham os produtos, não raramente omitem os valores de teores de outros gases presentes nas amostras padrões, tais como oxigênio e nitrogênio.

4-Análises sobre padrões comerciais, realizadas neste trabalho (Tabela 17), exceto para o LECO/Ti, reproduziram os valores de embalagem.

5-Como pode ser verificado na Tabela 16, as precisões dos padrões diminuem à medida que diminuem os teores de hidrogênio neles contidos. Considerando teores baixos, aqueles menores que 2ppm-p, e médios teores para os demais, verifica-se que o erro dos padrões de baixos teores, em média, corresponde a 15,6% da dose enquanto para os de médios teores este erro reduz-se a 7,8%. Vale aqui lembrar que o processo, desenvolvido neste trabalho, garante um erro máximo de 3,3% para a produção de padrões de médio e altos teores.



- 1 - O processo atingiu os seus objetivos uma vez que produziu padrões com espalhamento inferior ao padrão utilizado como referência, o 651-B da Alpha Resources Inc.. O processo desenvolvido neste trabalho produziu padrões cujo espalhamento é 2,1 vezes menor que o espalhamento anunciado pelo padrão referência.
  
- 2 - O método da 2ª etapa, que é o tratamento térmico de homogeneização, garante uma reprodutibilidade muito boa dentro de um lote, mostrada pelos reduzidos valores das discrepâncias e desvios padrões.
  
- 3 - Devido a natureza aditiva do processo, ou seja, tem-se controle somente sobre a dosagem de hidrogênio absorvida pelas pastilhas, torna-se imprescindível o conhecimento do teor residual de hidrogênio no titânio utilizado como portador.
  
- 4 - Os lotes, após o tratamento térmico de homogeneização, apresentaram uma distribuição de valores com um contorno de distribuição normal de frequência.



## 7 - PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - determinar experimentalmente o limite mínimo do teor de hidrogênio que o processo proposto neste trabalho é capaz de reproduzir, entre lotes, para uma precisão aceitável.
- 2 - estudar o espalhamento mínimo, nos valores de concentração interno do lote, em função de níveis decrescentes de teores de hidrogênio, que a segunda etapa do processo é capaz de reproduzir.
- 3 - desenvolver um procedimento de distribuição da carga de um padrão de excelente precisão por n pastilhas virgens. Através de dissoluções seqüenciais, limitada pela precisão máxima possível da segunda etapa do processo, seria superada a limitação da primeira etapa do processo para os casos de baixos teores.
- 4 - estudar a incorporação do oxigênio, nitrogênio e carbono durante o processamento da batelada, considerando que estes elementos poderiam vir a interferir na eficiência do processo [34-35].
- 5 - estudar a influência da relação área/volume do portador metálico, no tempo do tratamento térmico necessário para a homogeneização. Cabe lembrar que a massa de hidrogênio acondicionada no padrão deverá ser aquela típica da faixa de análise desejada, definindo assim o volume do portador.

- 6 - verificar a estabilidade, no tempo, do teor e da precisão do padrão produzido pelo processo desenvolvido neste trabalho.
- 7 - desenvolver estudos sobre um processo de carregamento eletrolítico.



- [ 1] Wert,C. A., Hydrogen in Metals II. In: Topics in Applied Physics, Germany: Springer-Verlag, 1978, V.29, 387p, p.305-330.
- [ 2] Smiolowski, M., Hydrogen in Steel. 1<sup>st</sup> ed. Poland: Pergamon Press,1962. 452 p.
- [ 3] Takeda,Y. & McMahon Jr,C.J., Strain Controller vs Stress Controlled Hydrogen Induced Fracture in a Quenched and Tempered Steel, Metallurgical Transaction A, V. 12A, July 1981, p. 1255-1266.
- [ 4] Costa,J. E. & Thompson,A.W., Effect of Hydrogen on Behavior of a Quenched and Tempered Medium-Carbon Steel, Metallurgical Transaction A, V. 12A, May 1981, p. 761-771.
- [ 5] Shewmon,P. G. , Hydrogen Attack of Carbon Steel, Metallurgical Transaction A, V. 7A, February 1976, p. 279-286.
- [ 6] Brook,J. A. & West,A. J., Metallurgical Transaction A, V. 12A, February 1981, p. 213-223.
- [ 7] Murali,J., Adler,T.A., Sudarshan,T.S., Louthan Jr,M.R. & McNitt,R.P., Testing For Hydrogen - A-106 Steel Compatibility, Int. J. Hydrogen Energy, V. 5, 1980, p. 597-608.

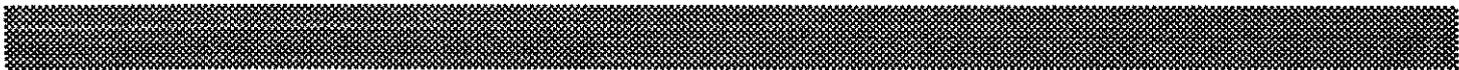
- [ 8] Laslaz,G., & Laty,P., Gas Porosity and Metal Cleanliness in Aluminium Casting Alloys, Transactions of American Foundrymen's Society, paper 40, 1991, p. 83-90.
- [ 9] Samuel,A.M. & Samuel,F.H., Porosity Fator in Quality Aluminium Castings, Transactions of American Foundrymen's Society, paper 11, 1992, p. 657-666
- [10] Iwahori,H., Yonekura,K., Yamamoto,Y. & Nakamura,M., Occurring Behavior of Porosity and Feeding Capabilities of Sodium- and Strontium-Modified Al-Si Alloys, Transactions of American Foundrymen's Society, paper 79, 1990. p. 167-173.
- [11] LaOrchan,W. & Gruzleski,J.E., Grain Refinement, Modification and Melt Hydrogen - Their Effects on Microporosity, Shrinkage and Impact Properties in A356 Alloy, Transactions of American Foundrymen's Society, paper 39, 1992, p. 415-423.
- [12] Emadi,D., Gruzleski,J.E. & Toguri,J.M., The Effect of Na and Sr Modification on Surface Tension and Volumetric Shrinkage of A356 Alloy and Their Influence on Porosity Formation, Metallurgical Transactions B, V. 24B, December 1993, p. 1055-1063.

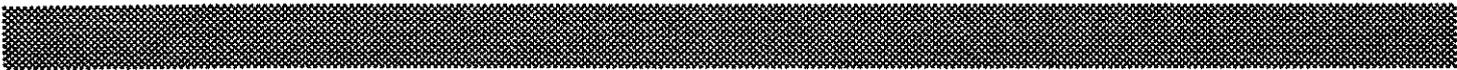
- [13] Breger, L. W., Willians, D. N. & Jaffee, R. I., Hydrogen in Titanium-Aluminium Alloys, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, August, 1958, p. 509-513.
- [14] Lenning, G.A., Craighead, C.M. & Jaffee, R.I., Constitutional and Mechanical Properties of Titanium-Hydrides Alloy, Transaction AIME-Journal of Metals, March, 1954, p. 367-376.
- [15] ~~ibid [ 2], p. 421-445~~
- [16] Mallett, M.W., A Versatile Vacuum-Fusion Apparatus, Transactions of A.S.M., V.41, March.1948, p. 870-893.
- [17] ~~ibid [ 2], p 431~~
- [18] ~~ibid [ 2], p 430~~
- [19] Fromm, E. & Hörz, G., Hydrogen, nitrogen; oxigen and carbon in metals, International Metals Reviews, 1980, NQ 5 e 6. The Metals Society and American Society for Metals, 42p.
- [20] Fromm, E. & Gebhardt, E., Gases und Kohlenstoff in Metallen, 1Q ed. Germany: Springer-Verlag, 1976, 747 p., p.407
- [21] Haag, R. M. & Shipko, F. J., The Titanium-Hidrogen System, J. Amer. Chem. Soc, 78, 1956, p.5155-5159.

- [22] Craighead, C.M., Lenning, G.A. & Jaffee, R.I., Nature of the Line Markings in Titanium and Alpha Titanium Alloys, Transaction AIME-Journal of Metals, December, 1952, p.1317-1319
- [23] Liu, Tien-Shih & Steinberg, Morris A., The Mode of Hydride Precipitation in Alpha Titanium and Alpha Titanium Alloys, Transaction of the ASM, V 50, 1957, p.455-477.
- [24] Azarkh, Z. M. & Gavrilov, P. I., Structural Changes in Titanium Hydride at Large Hydrogen Concentrations, Soviet Physics-Crystallography, V.15, n<sup>o</sup>2, 1970, p.231-234.
- [25] idem [20]
- [26] Marques, R.M., Curso de Estatística Aplicada, 1<sup>o</sup> ed., São Paulo: Universidade de São Paulo, 1965, 234p
- [27] Paradine, C. G. & Rivett, B.H.P, Métodos Estatísticos para Tecnologistas, São Paulo: Polígono e Universidade de São Paulo, trad. Santoro, M.S., 1974, 350 p, p 153-160.
- [28] Moreira Filho, U.M., Perez, F.S., & Fernandes, R.L.F., Controle Estatístico de Processo: Uma Ferramenta para a Gestão da Qualidade, 3<sup>o</sup> ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1989, 145 p, p 21-42.

- [29] Gulbransen, E. A. & Andrew, K.F., Kinetics of the Reactions of Titanium with  $O_2$ ,  $N_2$  and  $H_2$ , Metals Transactions, v.185, October, 1949, p.741-748.
- [30] Grallath, E. & Tölg, G., The Determination of Non-Metals in Refractory Metals with Special Regard to Niobium and its Alloys, Z. Metallkd, 83, 7, 1992, p.555-564.
- [31] *ibid* [2], p. 430
- [32] Application Bulletin, HT 1-83; LECO Corporation, USA.
- [33] Sterling, J. T., Palumbo, F.J. & Wyman L.L., Titanium Standards for Hydrogen Content, Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry, V.66-A, n $\circ$  6, November-December 1962, p.483-487.
- [34] Mueller, W.M., Metal Hydrides, 1 $^{st}$  ed., New York and London: Academic Press, 1968, 778 p, p. 345-346.
- [35] Yamanaka, S. et al., Poisoning effect on solubility of hydrogen isotopes in getter materials, Journal of Nuclear Materials, 179-181, 1991, p.303-307.

.....





# DADOS E CONVERSÕES UTILIZADAS NESTE TRABALHO

## 1 - PRESSÃO

\*  $1 \text{ kgf/cm}^2 = 98,07 \text{ kPa}$

\*  $1 \text{ atm} = 101,33 \text{ kPa}$

\*  $1 \text{ torr} = 133,33 \text{ Pa}$

## 2 - CONCENTRAÇÃO

\*  $\text{ccH/g} = 83,44 \text{ ppm-peso}$  (gás hidrogênio,  $21^\circ\text{C}$  e  $1\text{atm}$ )

$\text{ccH/g} - \text{cm}^3$  de gás hidrogênio por grama do material no qual está contido, nas condições de temperatura e pressão referidas.

ppm-peso - partes por milhão em peso.

\*  $\% = 10^4 \text{ ppm}$

% - porcentagem

\* Conversão de concentração atômica para concentração em peso e vice-versa, expressas em porcentagem, para um sistema de liga binária

adotando a fração atômica ( $F_{at}$ )

$$F_{ati} = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{eq-a}$$

para os elementos A e B do sistema, podemos fazer

$$F_{atA} / F_{atB}$$

e teremos:

$$m_A = \frac{F_{atA}}{F_{atB}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot m_B \quad \text{eq-b}$$

dividindo a eq-b por  $m_T$  (massa total da porção considerada do sistema), teremos:

$$F_{pA} = \frac{F_{atA}}{F_{atB}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot F_{pB} \quad \text{eq-c}$$

mas  $F_{pB} = 1 - F_{pA}$  eq-d

$$\%p = F_p \times 100$$

$$\%at = F_{at} \times 100$$

então:

$$* \%at_A = \frac{\frac{\%p_A}{\%p_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}}{1 + \frac{\%p_A}{\%p_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}} \times 100 \quad \text{eq-e}$$

ou

$$* \%p_A = \frac{\frac{\%at_A}{\%at_B} \cdot \frac{M_A}{M_B}}{1 + \frac{\%at_A}{\%at_B} \cdot \frac{M_A}{M_B}} \times 100 \quad \text{eq-f}$$

onde:

A, B ambos elementos de uma liga binária

$\%at$  - porcentagem atômica  $\%p$  - porcentagem peso

$M_i$  - massa atômica do elemento i do sistema

$m_i$  - massa do elemento i na porção considerada do sistema

### 3 - CONSTANTES

\*  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 84,8 \text{ kgf cm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

\* Número de Avogadro =  $6,0235 \times 10^{23}$

#### 4 - MASSA ATÔMICA

\* - unidade de massa atômica (u.m.a) =  $1,66 \times 10^{-24}$  g

\* - hidrogênio ( H ) = 1,0 u.m.a

\* - titânio ( Ti ) = 47,9 u.m.a

#### 5 - PESO MOLECULAR

\* - hidrogênio ( H<sub>2</sub> ) = 2,0 u.m.a

#### 6 - VOLUME MOLAR PARA O HIDROGÊNIO

CNTP (T = 273,16 K e P = 1 atm)

\*  $22,432 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 = 22,432 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$



TABELA B

$$K(\lambda_0) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k e^{-2k^2 \lambda_0^2}$$

$\lambda_0$	$K(\lambda_0)$	$\lambda_0$	$K(\lambda_0)$	$\lambda_0$	$K(\lambda_0)$	$\lambda_0$	$K(\lambda_0)$
0,28	0,000001	0,87	0,564546	1,46	0,971846	2,05	0,999552
0,29	0,000004	0,88	0,579070	1,47	0,973448	2,06	0,999588
0,30	0,000009	0,89	0,593316	1,48	0,974970	2,07	0,999620
0,31	0,000021	0,90	0,607270	1,49	0,976412	2,08	0,999650
0,32	0,000046	0,91	0,620928	1,50	0,977782	2,09	0,999680
0,33	0,000091	0,92	0,634282	1,51	0,979080	2,10	0,999705
0,34	0,000171	0,93	0,647338	1,52	0,980310	2,11	0,999723
0,35	0,000303	0,94	0,660082	1,53	0,981476	2,12	0,999750
0,36	0,000511	0,95	0,672516	1,54	0,982578	2,13	0,999770
0,37	0,000826	0,96	0,684636	1,55	0,983622	2,14	0,999790
0,38	0,001285	0,97	0,696444	1,56	0,984610	2,15	0,999806
0,39	0,001929	0,98	0,707940	1,57	0,985544	2,16	0,999822
0,40	0,002808	0,99	0,719126	1,58	0,986426	2,17	0,999838
0,41	0,003972	1,00	0,730000	1,59	0,987260	2,18	0,999852
0,42	0,005476	1,01	0,740566	1,60	0,988048	2,19	0,999864
0,43	0,007377	1,02	0,750826	1,61	0,988791	2,20	0,999874
0,44	0,009370	1,03	0,760780	1,62	0,989492	2,21	0,999886
0,45	0,012590	1,04	0,770434	1,63	0,990154	2,22	0,999896
0,46	0,016005	1,05	0,779794	1,64	0,990777	2,23	0,999904
0,47	0,020022	1,06	0,788860	1,65	0,991364	2,24	0,999912
0,48	0,024682	1,07	0,797636	1,66	0,991917	2,25	0,999920
0,49	0,030017	1,08	0,806128	1,67	0,992438	2,26	0,999926
0,50	0,036055	1,09	0,814342	1,68	0,992928	2,27	0,999934
0,51	0,042814	1,10	0,822282	1,69	0,993389	2,28	0,999940
0,52	0,050306	1,11	0,829950	1,70	0,993828	2,29	0,999944
0,53	0,058534	1,12	0,837356	1,71	0,994230	2,30	0,999949
0,54	0,067497	1,13	0,844502	1,72	0,994612	2,31	0,999954
0,55	0,077183	1,14	0,851394	1,73	0,994972	2,32	0,999958
0,56	0,087577	1,15	0,858038	1,74	0,995309	2,33	0,999962
0,57	0,098656	1,16	0,864442	1,75	0,995625	2,34	0,999965
0,58	0,110395	1,17	0,870612	1,76	0,995922	2,35	0,999968
0,59	0,122760	1,18	0,876548	1,77	0,996200	2,36	0,999970
0,60	0,135718	1,19	0,882258	1,78	0,996460	2,37	0,999973
0,61	0,149229	1,20	0,887750	1,79	0,996704	2,38	0,999976
0,62	0,163225	1,21	0,893030	1,80	0,996932	2,39	0,999978
0,63	0,177753	1,22	0,898104	1,81	0,997145	2,40	0,999980
0,64	0,192677	1,23	0,902972	1,82	0,997346	2,41	0,999982
0,65	0,207987	1,24	0,907648	1,83	0,997533	2,42	0,999984
0,66	0,223637	1,25	0,912132	1,84	0,997707	2,43	0,999986
0,67	0,239582	1,26	0,916432	1,85	0,997870	2,44	0,999987
0,68	0,255780	1,27	0,920556	1,86	0,993023	2,45	0,999988

Continua

Continuação

0,69	0,272189	1,28	0,924505	1,87	0,998145	2,46	0,999989
0,70	0,288765	1,29	0,928288	1,88	0,998297	2,47	0,999990
0,71	0,305471	1,30	0,931908	1,89	0,998421	2,48	0,999991
0,72	0,322265	1,31	0,935370	1,90	0,998536	2,49	0,999992
0,73	0,339113	1,32	0,938682	1,91	0,998644	2,50	0,999993
0,74	0,355981	1,33	0,941848	1,92	0,998744	2,55	0,999996
0,75	0,372833	1,34	0,944872	1,93	0,998837	2,60	0,999997
0,76	0,389640	1,35	0,947756	1,94	0,998924	2,65	0,999998
0,77	0,406372	1,36	0,950512	1,95	0,999004	2,70	0,999999
0,78	0,423002	1,37	0,953142	1,96	0,999079	2,75	0,999999
0,79	0,439505	1,38	0,955650	1,97	0,999149		
0,80	0,455857	1,39	0,958040	1,98	0,999213		
0,81	0,472041	1,40	0,960318	1,99	0,999273		
0,82	0,488030	1,41	0,962486	2,00	0,999329		
0,83	0,503808	1,42	0,964552	2,01	0,999380		
0,84	0,519366	1,43	0,966516	2,02	0,999428		
0,85	0,534682	1,44	0,968382	2,03	0,999474		
0,86	0,548744	1,45	0,970158	2,04	0,999516		

# TABELA C

CURVA NORMAL REDUZIDA,  $F(bz)$ , TABELADA PARA  $0 < z < bz$

$bz$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	.0000	.0040	.0080	.0120	.0159	.0199	.0239	.0279	.0319	.0359
0.1	.0398	.0438	.0478	.0517	.0557	.0596	.0636	.0675	.0714	.0753
0.2	.0793	.0832	.0831	.0910	.0948	.0987	.1026	.1064	.1103	.1141
0.3	.1179	.1217	.1255	.1293	.1331	.1368	.1406	.1443	.1480	.1517
0.4	.1554	.1591	.1628	.1664	.1700	.1736	.1772	.1808	.1884	.1879
0.5	.1915	.1950	.1985	.2019	.2054	.2088	.2123	.2157	.2190	.2224
0.6	.2257	.2291	.2324	.2357	.2389	.2422	.2454	.2486	.2518	.2549
0.7	.2580	.2611	.2646	.2673	.2704	.2734	.2764	.2794	.2823	.2852
0.8	.2881	.2910	.2939	.2967	.2995	.3023	.3051	.3078	.3106	.3133
0.9	.3159	.3186	.3212	.3238	.3264	.3289	.3315	.3340	.3365	.3389
1.0	.3413	.3438	.3461	.3485	.3508	.3531	.3554	.3567	.3599	.3621
1.1	.3643	.3665	.3686	.3708	.3729	.3749	.3770	.3790	.3810	.3830
1.2	.3838	.3869	.3888	.3907	.3925	.3944	.3962	.3980	.3997	.4015
1.3	.4032	.4049	.4066	.4082	.4099	.4115	.4131	.4147	.4162	.4177
1.4	.4192	.4207	.4222	.4236	.4251	.4265	.4279	.4292	.4306	.4319
1.5	.4332	.4345	.4357	.4370	.4382	.4394	.4406	.4418	.4430	.4441
1.6	.4452	.4463	.4474	.4485	.4495	.4505	.4515	.4525	.4535	.4545
1.7	.4554	.4564	.4573	.4582	.4591	.4599	.4608	.4616	.4625	.4633
1.8	.4641	.4649	.4656	.4664	.4671	.4678	.4686	.4693	.4699	.4706
1.9	.4713	.4719	.4726	.4732	.4738	.4744	.4750	.4756	.4762	.4767
2.0	.4772	.4778	.4783	.4788	.4793	.4798	.4803	.4808	.4812	.4817
2.1	.4821	.4826	.4830	.4834	.4838	.4842	.4846	.4850	.4854	.4857
2.2	.4861	.4865	.4868	.4871	.4875	.4878	.4881	.4884	.4887	.4890
2.3	.4893	.4896	.4898	.4901	.4904	.4906	.4909	.4911	.4913	.4916
2.4	.4918	.4920	.4922	.4925	.4927	.4929	.4931	.4932	.4934	.4936
2.5	.4938	.4940	.4941	.4943	.4945	.4946	.4948	.4949	.4951	.4952
2.6	.4953	.4955	.4956	.4957	.4959	.4960	.4961	.4962	.4963	.4964
2.7	.4965	.4966	.4967	.4968	.4969	.4970	.4971	.4972	.4973	.4974
2.8	.4974	.4975	.4976	.4977	.4977	.4978	.4978	.4980	.4980	.4981
2.9	.4981	.4982	.4983	.4983	.4984	.4984	.4985	.4985	.4986	.4986
3.0	.4987	.4987	.4987	.4988	.4988	.4989	.4989	.4989	.4990	.4990
3.1	.4990	.4991	.4991	.4991	.4992	.4992	.4992	.4992	.4993	.4993



## PROCEDIMENTOS PARA A CONSTRUÇÃO DE UM HISTOGRAMA [28]

- a - Cálculo da Amplitude (AP)

$$AP = x_{\max} - x_{\min}$$

onde  $x_{\max}$  é o maior valor das medidas

$x_{\min}$  é o menor valor das medidas

- b - Cálculo do Número de Classes (NCL)

$$NCL = 1 - 3,22 \log n$$

onde  $n$  é o número de medidas.

NCL deve ser um número inteiro, portanto quando necessário deverá se arredondado para o primeiro inteiro superior.

- c - Tamanho da classe (TCL)

$$TCL = AP/NCL$$

TCL deverá possuir o mesmo número de casas decimais que as medidas.

- d - Cálculo dos limites das Classes (LCL)

partindo do valor da menor medida como limite inferior (LI) da primeira classe, o valor TCL deverá ir sendo somado de forma a definir o limite inferior da próxima classe. O limite superior (LS) de todas as classes, exceto a última, é definido como o limite inferior da próxima, subtraído de um valor  $v$ , que é o menor número inteiro possível de ser obtido da divisão do último dígito do valor de TCL.

- e - Cálculo dos limites reais das classes (LRCL)

O LRCL tem por objetivo dar uma continuidade ao gráfico de barras. É obtido dividindo-se o valor  $v$ , encontrado no

cálculo de TCL, por dois. Este valor  $v/2$  deverá ser subtraído do LICL e somado ao LSCL de todas as classes, exceto nos extremos do gráfico.

f - Cálculo do valor médio da classe (VMCL)

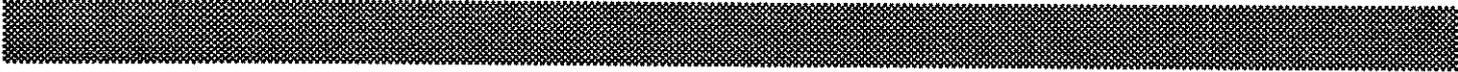
$$VMCL = (LICL + LSCL)/2$$

g - Tabela para montagem do histograma

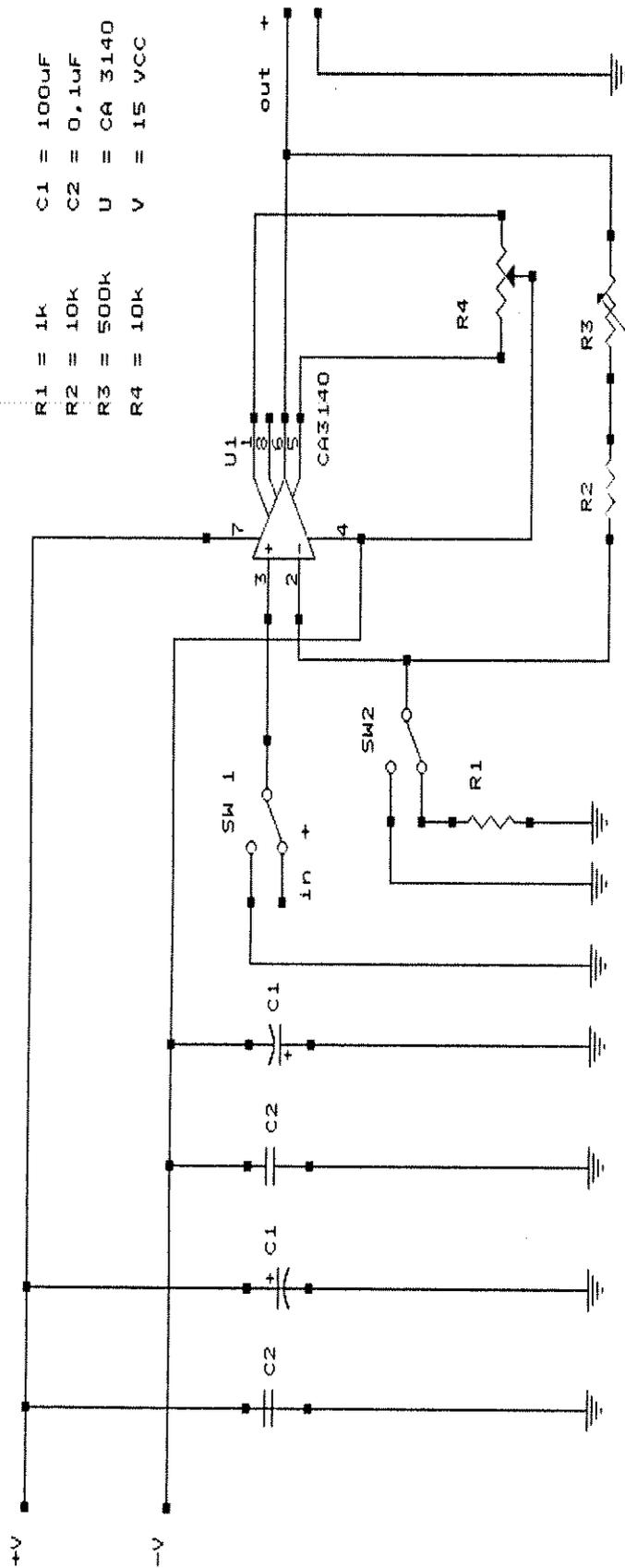
C L A S S E	L I M I T E D A	C L A S S E	L I M I T E	R E A L D A	C L A S S E	V A L O R	M É D I O	M A R C A Ç Ã O	F R E Q U Ê N C I A	%
1										
2										
/i /	LICL-LSCL	/	LRICL-LRSCL	/	VMCL	/		/	/	/
n										100%

marcação do tipo  /

total dos dados



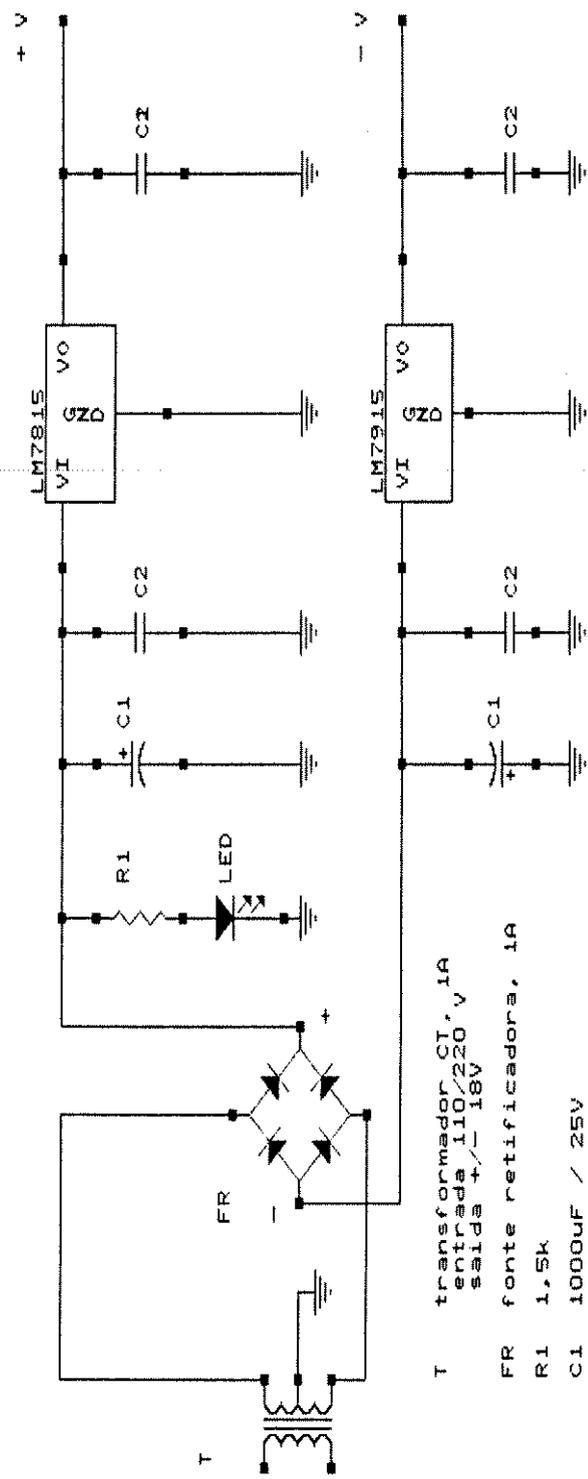
AMPLIFICADOR LINEAR PARA INSTRUMENTACAO



- R1 = 1k
- R2 = 10k
- R3 = 500k
- R4 = 10k
- C1 = 100uF
- C2 = 0,1uF
- U = CA 3140
- V = 15 VCC

Amplif. 40/400X , com ajuste em R3  
 Zerar em R4, com 2 e 3 do 3140 em terra  
 Alimentar com fonte estabilizada por 7815 e 7915  
 $V_s/V_i = 1 + ((R1 + R2+R3)/R1)$

FONTE ESTABILIZADA



- T transformador CT, 1A  
 entrada 110/220 V  
 saída +/- 18V
- FR fonte retificadora, 1A
- R1 1,5k
- C1 1000uF / 25V
- C2 0,1uF / 250V
- V 15 VCC



GRÁFICO 1 - LINEARIDADE DO TERMOPAR-K  
REF. IPTS-68 (LEEDS & NORTHROP)

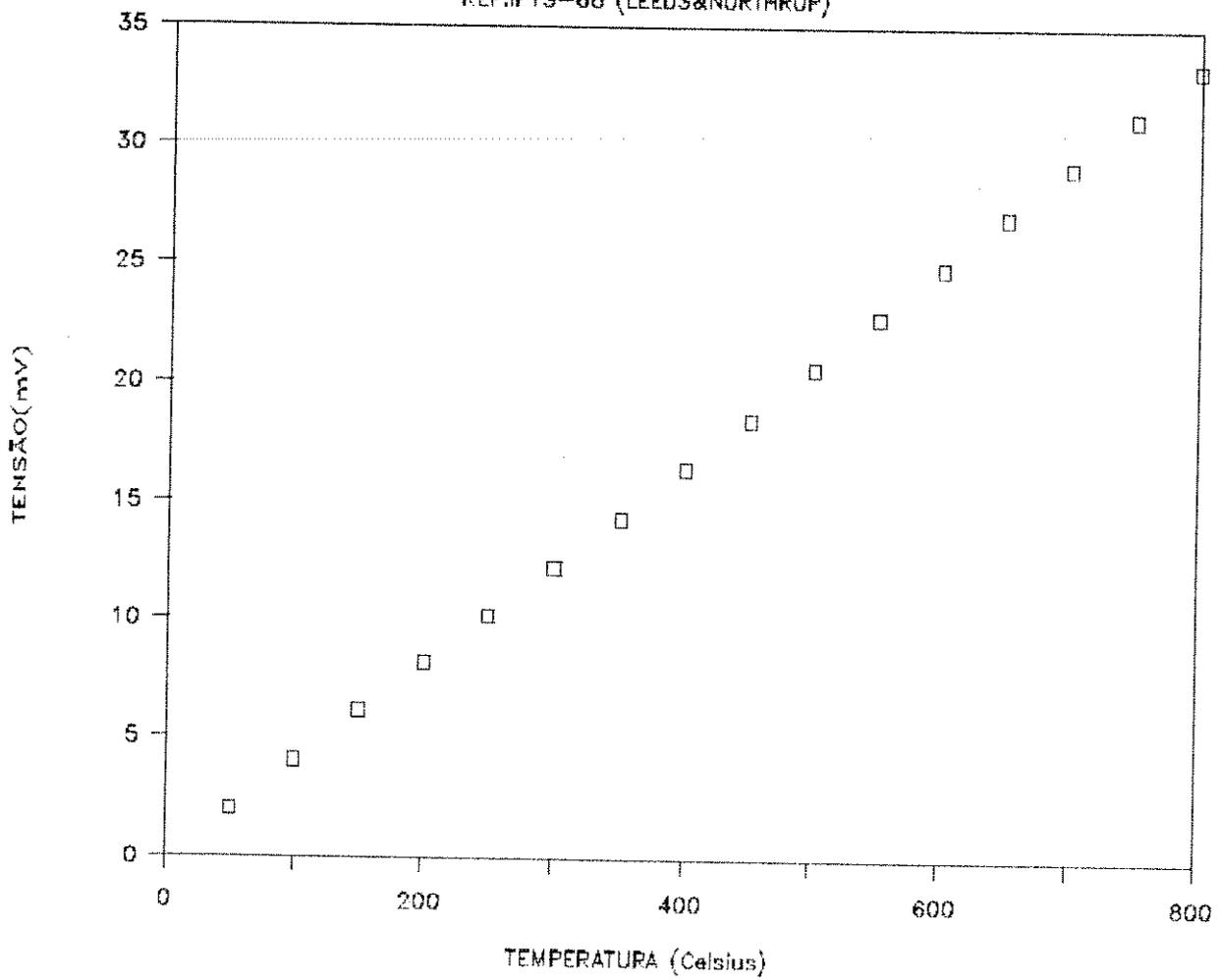
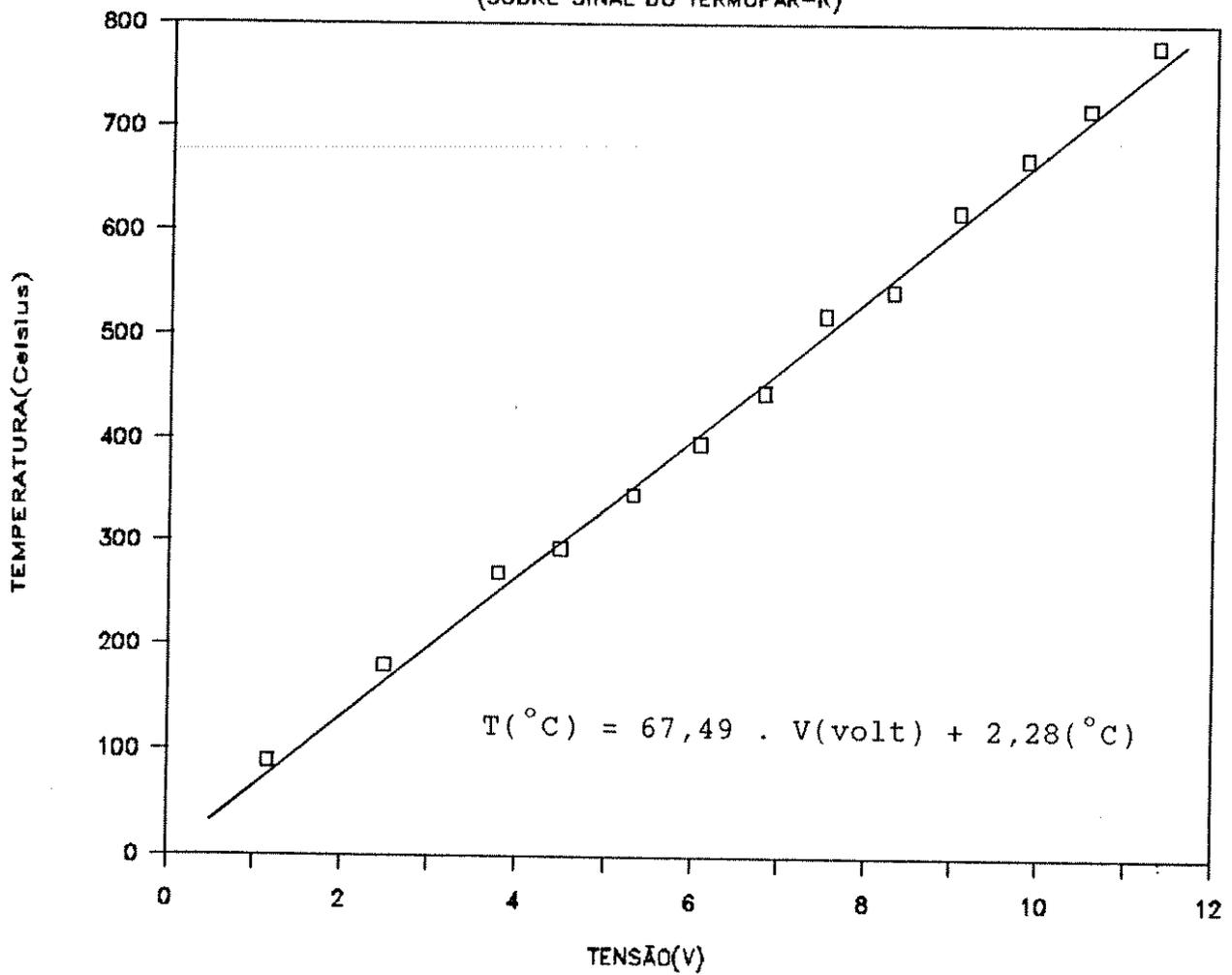
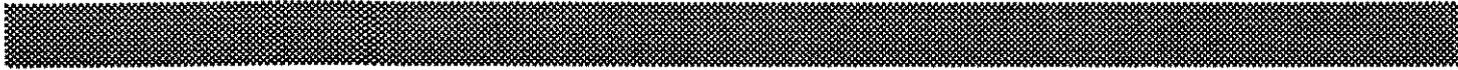


GRÁFICO 2 – LINEARIDADE DO AMPLIFICADOR  
(SOBRE SINAL DO TERMOPAR-K)







# LECO CORPORATION

## APPLICATION BULLETIN

LECO CORPORATION  
2300 Prospect St., Toledo, OH 43606-2000  
U.S.A.  
Telephone: (616) 982-4501  
Telex: 92 5411

FORM NO. 203 601 013

May, 1984

HT1-83

### HYDROGEN IN TITANIUM

- Instrument:** LECO® RH-2 Hydrogen Determinator (Model No. 749-900) or LECO® RH-3 Hydrogen Determinator (Model No. 749-700)
- Calibration Std.:** Gas dosing, and check with ~~standard~~ <sup>NBS 352a or</sup> other appropriate standard
- Accessories:** ~~Tin Flux 2.5 gram pellets~~ (Part No. 761-739). Graphite Crucibles for RH-2 (Part No. 769-520) or Graphite Crucibles for RH-3 (Part No. 769-761)
- Sample Weight:** 0.20 to 0.30 gram maximum
- Analysis Time:** Approximately 3 minutes
- Analyze Current:** 620 to 700 ma plate current

- Method:**
1. Prepare the instrument and calibrate it as directed in the operator's instruction manual (200-310).
  2. Prepare the sample by cutting to an approximate size of 0.25 gram using a water-cooled cut-off wheel or, preferably, by shearing. If necessary, abrade sample surfaces with a file to remove contamination. Rinse the sample in methyl alcohol, dry it in a stream of warm air, and analyze IMMEDIATELY. Prepared samples should not be stored for later analysis. After cleaning, samples must be handled with tweezers or forceps to prevent contamination.
  3. Determine the crucible/tin blank as follows:
    - a. Place 2 grams of tin flux (4 pellets) in a new crucible.
    - b. Raise the pedestal to the CRUCIBLE REMOVAL position and place the new crucible on the pedestal.
    - c. Lower the crucible to the OPERATE position and set the outgas timer to 2 minutes.
    - d. Press the outgas switch and immediately adjust the temperature control to a plate current meter indication of 700 to 750 ma.
    - e. When the outgas light glows green, raise the crucible to the SAMPLE LOAD position, then lower it to the OPERATE position and press the ANALYZE switch. Immediately return the current setting to the proper level (620 to 700 ma). If the instrument has been properly prepared, the blank will be zero.

4. Determine the hydrogen content by following step 3, with these exceptions:

**RH-2:** At step 3a, the crucible will raise to a point just below the loading head entry port. When the port is open, the high rate of nitrogen purge will prevent atmospheric air from entering the reaction chamber. Place the sample, as prepared in step 2, into the crucible, and set the crucible location switch to the OPERATE position. Press the ANALYZE switch and proceed.

**RH-3:** At step 3b, place the sample, as prepared in step 2, into the loading device before closing the furnace for the outgas cycle. At step 3a, when the crucible has been raised to the SAMPLE LOAD position, drop the sample into the crucible by rotating the loading device. Lower the crucible to the OPERATE position, press the ANALYZE switch and proceed.

*NOTE: Samples should only be handled with forceps or tweezers after surface preparation has been completed. Samples must be of an appropriate form and shape to fit into the graphite crucible and must not exceed 0.30 grams in weight.*

5. When the HYDROGEN light glows green, the analysis is complete. The result is displayed in ppm on the DVM. Calculate the hydrogen content by one of the following methods.

a. Dial ten times the sample weight on the weight compensator, then multiply the DVM reading by ten.

Example: Sample Weight: .245 grams  
 Weight Compensator: 2.45  
 DVM Reading: 3.25  
 Hydrogen, ppm: 32.5

b. Set the weight compensator at 1.00 gram, then divide the DVM reading by the sample weight in grams.

Example: Sample Weight: .245 grams  
 Weight Compensator: 1.00  
 DVM Reading: 7.96  
 Hydrogen, ppm:  $\frac{7.96}{.245} = 32.5$

TYPICAL REFERENCE:	NBS 352a (20 ± 2.2 ppm)	Sample Weight Grams	ppm Hydrogen (RH-2)
		.150	19.0
		.217	16.9
		.176	19.7
		.216	21.1
		.217	19.7



Alpha Resources Inc.  
Certificate of Analysis

TITANIUM STANDARD

AR 651

Lot 889-1

ppm Hydrogen

ppm Oxygen

ppm Nitrogen

43 +/- 3

1833 +/- 60

70 +/- 9

The values reported represent the average of five laboratories employing hot extraction, vacuum fusion and inert gas fusion techniques. All laboratories used the following NBS SRM:

NBS 352a  
NBS 355

Prepared by:

*J. M. Parsons*  
Standards Manager

# Alpha Resources Inc.

## Certificate of Analysis

### HYDROGEN IN STEEL

AR 555  
LOT 3714A  
PPM HYDROGEN = 2.6 +/- 0.2

### ROUND ROBIN RESULTS

LAB	PPM HYDROGEN	METHOD
1	2.4	1
2	2.6	3
3	2.8	1
4	2.5	1
5	2.7	2

### METHODS

1. LECO RH1- CARBOFUSION
2. LECO RH1E-CARBOFUSION
3. LEYBOLD H2A 2002

### STANDARD REFERENCE MATERIALS Gas Dosing

SKF 5.2 ppm hydrogen and 6.2 ppm hydrogen steel balls

### NOTES:

The statistical analysis of the certification was performed by J.V. Likins at Alpha Resources.

The overall direction and coordination of the analytical measurements leading to certification were performed by D.M. Reasons at Alpha Resources.

Date of certification June 1990



## CERTIFICATE

### STANDARD SAMPLES FOR HYDROGEN IN STEEL STANDARD SAMPLE No H 901 S-1

Weight per ball 3.5755 g Std dev  $\pm$  0.0007 g

Diam 9.53 mm

Hydrogen 1.97 ppm Std dev  $\pm$  0.15 ppm

Balls per sample 1

Hällefors 84.08.24

Gösta Johansson  
Manager Analytical Department

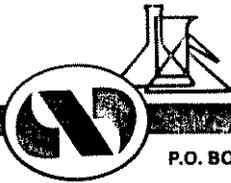
### AVERAGE AND STANDARD DEVIATION OF TEN SAMPLES

Lab No	Hydrogen ppm.	Instrument
1	2.15 $\pm$ 0.05	Balzer EAH 220
2	2.16 $\pm$ 0.11	Leco RH 1 E
3	1.75 $\pm$ 0.10	Leco RH 2
4	2.08 $\pm$ 0.04	Leco RH 2
5	2.03 $\pm$ 0.11	Balzer EAH 220
6	1.81 $\pm$ 0.06	Leco RH 2
7	1.92 $\pm$ 0.05	Leco RH 2
8	1.85 $\pm$ 0.06	Ströhlein H-mat 251
9	1.98 $\pm$ 0.11	Balzer EAH 220

Laboratory  
No

- 1 BJÖRNEBORGS JERNVERK
- 2 NYBY-UDDEHOLM, Degerfors
- 3 SURAHAMMARS BRUKS AB
- 4 SMEDJEBACKEN-BOXHOLM AB
- 5 SVENSKT STÅL AB, Luleå
- 6 AS NORSK JERNVERK, Mo i Rana
- 7 UDDEHOLM TOOLING AB, Hagfors
- 8 COMPONENTA KILSTA AB
- 9 SKF STEEL HELLEFORS AB





# Alpha Resources, Inc.

PRODUCTS FOR ANALYSIS

P.O. BOX 199, 3090 JOHNSON ROAD • STEVENSVILLE, MICHIGAN 49127-9987 • (616) 465-5559 • FAX (616) 465-3629

MAY 11, 1993

Laboratorio de Hidrogenio da UNICAMP  
Caixa Postal 6039  
13083-970 - Campinas - SP  
Brasil

Dear Sirs,

This letter is in response to your correspondence request for our standard procedure in calculating the deviation precision of Alpha standards; for example AR-555 and AR-651-B hydrogen standards.

Our procedures are based on ASTM Statistical Analysis Methodology. This details running 10 samples of a proposed standard on our Lebold-Heraeus H2A 2202 and/or Leco RH-1e Hydrogen Determinators, which have been calibrated to certified government standards.

The 10 Hydrogen values are recorded. The high and the low values are excluded, thereby leaving the remaining values to be averaged. This gives the mean value of all the data.

The proposed standards are then sent to other labs for round robin testing, using the same ASTM statistical analysis procedure. This gives us an excellent reproducibility data base for our proposed standard.

We then take the mean values of all laboratories and obtain a mean of this data to give an even tighter standard result. This is the final number that appears on the label of the secondary standard.

We then calculate the standard deviation by using the following equation:  $\sigma_{n-1} = \sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n-1}}$

I hope that this brief explanation answers your questions. Please contact us if there are further questions.

Sincerely,

Dale L. Andersson  
Dir. Tech. Services