

BR 90.823

ISSN 0151-3024



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE MONEL PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Marcos Antonio SCAPIN e Vera Lúcia Ribeiro SALVADOR

IPEN - PUB. - 270

PUBLICAÇÃO IPEN 270

OUTUBRO/1989

SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE MONEL PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

**Marcos Antonio SCAPIN e Vera Lúcia Ribeiro SALVADOR**

**COPESP – COORDENADORIA PARA PROJETOS ESPECIAIS**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

ALLOYS

MONEL

X RAY-FLUORESCENCE ANALYSIS

---

IPEN - Doc - 3412

Aprovado para publicação em 25/08/89.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

"CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE MONEL PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X"

Marcos Antonio SCAPIN<sup>1</sup> e Vera Lúcia Ribeiro SALVADOR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

Desenvolveu-se um método para a determinação dos teores de Ni, Cu, Fe, Mn, Si, Al, Ti, Co, Cr e Mo em ligas de Monel utilizando-se as técnicas de deposição em filme fino para a preparação das amostras e Fluorescência de Raios-X. As amostras na forma de limalhas, são solubilizadas totalmente com ácido inorgânico, levadas a volume e posteriormente depositadas em papel de filtro, onde o efeito matriz é minimizado. Foram selecionadas, para todos os elementos, as linhas de emissão  $K_{\alpha}$  de primeira ordem, utilizando-se o cristal analisador LiF (200) e detector de cintilação para

(\*) Trabalho apresentado na 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - Fortaleza, Ceará - 9 a 15 de julho de 1989.

(1) COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais - Ministério da Marinha.

os elementos mais pesados e o cristal analisador PET (002) e detector proporcional de fluxo para os elementos mais leves e tubo de raios-X com anti-catodo de Rh. As curvas de calibração foram ajustadas pelo método de mínimos quadrados e os desvios observados na análise apresentaram erros menores que 5%. As faixas dos teores estudadas foram: Ni: 30-80%; Cu: 10-35%; Fe: 0,1-4%; Cr, Co e Mo: 0,05-1%; Ti: 0,8-4%; Mn: 1,2-5% e Al e Si: 0,1-5%.

"CHARACTERIZATION OF MONEL ALLOYS BY X-RAY  
FLUORESCENCE TECHNIQUE\*"

Marcos Antonio SCAPIN<sup>1</sup> and Vera Lúcia Ribeiro SALVADOR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

Method for the determination of Ni, Cu, Fe, Mn, Si, Al, Ti, Co, Cr and Mo in Monel alloys using thin film for sample preparation and X-Ray Fluorescence techniques is described. Samples in filings form were completely dissolved with inorganic acids and they were made up to a known volume. Then, these samples were deposited in a filter paper, reducing in this form the effect of the matrix. For all elements the first order emission  $K_{\alpha}$  lines were selected for measurements and for excitation a rhodium X-ray tube was utilized. For the heavier elements the  $L_{IF}$  (200)

(\*) Paper presented at the 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - Fortaleza, Ceará - 9 a 15 de julho de 1989.

(1) COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais - Ministério da Marinha

analyser crystal and scintillation detector were utilized and for lighter elements the PET (002) analyser crystal and flow proportional counter were used. The calibration curves were adjusted by the least-square statistical method and the observed deviation in the analyses were smaller than 5%. The concentration ranges studied were: Ni: 30-80%; Cu: 10-35%; Fe: 0,1-4%; Cr, Co and Mo: 0.05-1%; Ti: 0,8-4%; Mn: 1,2-5% and Al and Si: 0,1-5%.

## I. INTRODUÇÃO

As ligas de Monel<sup>(7)</sup> são formadas por meio de soluções sólidas, tendo como principais constituintes os elementos Ni e Cu, que podem estar presentes nessas ligas em diversas proporções. Esses elementos, juntamente com os menores constituintes Fe, Mn, Ti e Al, caracterizam o tipo de Monel (Tabela I).

TABELA I - Composição Química para as Ligas de Monel 400 e Monel 500.

MONEL 400		MONEL 500	
Elemento	%	Elemento	%
Ni	63,0 - 70,0	Ni	63,0 - 70,0
Mn	2,00	Mn	1,50
Fe	2,50	Fe	2,00
Si	0,50	Si	0,50
Cu	balanço	Cu	balanço
		Al	2,30 - 3,15
		Ti	0,35 - 0,85

Essas ligas tem grande aplicação na engenharia de materiais e também na tecnologia nuclear<sup>(4,5,8)</sup>, devido às suas propriedades físicas e químicas<sup>(3,7,10)</sup>, apresentando alta dureza e facilidade na usinagem.

Na tecnologia nuclear, essas ligas tem grande utilização, devido a sua excelente resistência à corrosão por vapores de fluoretos e ácido fluorídico em altas temperaturas<sup>(3,8)</sup>. Essas ligas são utilizadas em revestimento interno de reatores químicos, em tubos, flanges, conexões e válvulas por onde passam  $UF_6$  e  $UF_4$  na forma líquida ou de va-

por.

Neste trabalho, desenvolveu-se um método de análise química para a determinação de Ni, Cu, Fe, Si, Mn, Al, Ti, Cr, Co e Mo em ligas de Monel pela técnica de Fluorescência de Raios-X.

A técnica de Fluorescência de Raios-X é muito utilizada na caracterização química de ligas metálicas<sup>(6)</sup> por não necessitar, na maioria das vezes, de separações químicas prévias, além de apresentar boa precisão, exatidão e rapidez nas determinações.

Os padrões e amostras foram preparados na forma de solução, em meio ácido, com posterior deposição em papel de filtro na forma de filme fino.

## II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Quando os materiais são irradiados por raios-X, uma porção dessa radiação incidente é absorvida e, nesse processo, um elétron pode ser removido de um átomo, desde que o quantum de energia absorvido seja maior que a energia de seu nível. Quando isso ocorre, no lugar desse elétron fica um vazio que é preenchido por um elétron de um nível mais externo. Nesse processo, uma radiação de energia entre os níveis envolvidos é emitida:

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{h c}{\lambda} \quad (\text{II-1})$$

onde:  $\Delta E$  - diferença das energias entre os níveis,

$E_f$  - energia do nível final,

$E_i$  - energia do nível inicial,

$h$  - constante de Planck,

$c$  - velocidade da luz,

$\lambda$  - comprimento de onda.

Essa radiação é característica para cada elemento químico e a sua intensidade pode ser expressa pela seguinte expressão<sup>(2,6,14)</sup>:

$$I_A = \frac{q}{\text{sen } \psi} f_K W_K P_K C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) \rho I_0(\lambda) d\lambda \cdot \int_0^h dx \exp [-x\rho(\mu(\lambda)/\text{sen } \psi + \mu(\alpha)/\text{sen } \psi)] \quad (\text{II-2})$$

- onde:
- $q$  - fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador,
  - $\psi$  - ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra,
  - $f_K$  - fração da radiação fluorescente correspondente ao espectro do nível de energia  $K$ ,
  - $W_K$  - probabilidade da emissão da radiação fluorescente pelo estado excitado do nível de energia  $K$ ,
  - $P_K$  - fração da radiação fluorescente devido à linha  $K$ ,
  - $C_A$  - concentração do elemento  $A$ ,
  - $\lambda_0$  - comprimento de onda mínimo do espectro da radiação incidente,
  - $\lambda_A$  - comprimento de onda da barreira de absorção (absorption edge)  $K$  do elemento  $A$ ,
  - $\mu(\lambda)$  - coeficiente de absorção de massa do elemento  $A$  para o comprimento de onda  $\lambda$ ,
  - $\rho$  - densidade média,
  - $I_0(\lambda)$  - intensidade primária do tubo de raios-X para o comprimento de onda  $\lambda$ ,

- $\mu(\alpha)$  - coeficiente de absorção de massa do elemento A para o comprimento de onda da radiação  $AK_{\alpha}$ ,  
 $h$  - altura da amostra e  
 $\psi$  - ângulo entre a radiação emergente e a superfície da amostra.

Considerando-se que uma amostra é composta geralmente por elementos A, B, C, ... cujas concentrações são  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ , ... respectivamente e resolvendo a segunda integral (II-2), temos:

$$I_A = \frac{g}{\text{sen } \psi} f_K W_K P_K C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots}$$

$$\cdot \{1 - \exp[-h\rho(C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots)]\} \quad (\text{II-3})$$

$$\text{onde: } \bar{\mu}_A(\alpha) = \frac{\mu_A(\lambda)}{\text{sen } \psi} + \frac{\mu_A(\alpha)}{\text{sen } \psi} \quad (\text{II-4})$$

Para amostras muito finas (filme fino), a exponencial pode ser desenvolvida até o segundo termo, obtendo-se a seguinte relação para a intensidade fluorescente:

$$I_A \approx \frac{g}{\text{sen } \psi} f_K W_K P_K C_A h\rho \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (\text{II-5})$$

Portanto para amostras tipo filme fino o efeito matriz é praticamente eliminado. Isso é válido para amostra com espessura de até 10 micra.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 Preparação das amostras

As amostras, na forma de limalhas, passam inicialmente por um processo de limpeza com solventes orgânicos (benzina, tetracloreto de carbono, éter etílico, álcool e acetona).

Após a secagem, pesam-se exatamente 500mg da amostra, transferem-se para um bêquer e adicionam-se 20ml de água e 5ml de ácido nítrico P.A.. Aquece-se levemente até a dissolução completa. Deixa-se esfriar e transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico de 50ml, completando-se com água destilada.

Para a preparação dos filmes finos<sup>(13)</sup>, cola-se com fita adesiva um disco de papel Millipore de 20mm de diâmetro no centro de uma folha de papel Mylar quadrada de 70mm de lado.

Pipeta-se, com uma micro pipeta automática de pontei<sub>ras</sub> descartáveis, uma alíquota de 50 $\mu$ l da amostra e deposita-se sobre o papel de filtro Millipore, sempre em triplicata.

Após a secagem, em estufa especial com circulação de ar, as amostras são cobertas com outra folha de papel Mylar.

As amostras são então acomodadas em porta amostra e levadas ao espectrômetro para as medidas das intensidades fluorescentes dos elementos presentes.

#### III.2 Preparação dos padrões

Foi preparada uma série de seis padrões (Tabela II), utilizando-se produtos químicos espectrograficamente puros, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

TABELA II - Composição química dos padrões (%)

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
Ni	40,0	60,0	80,0	30,0	48,0	70,0
Cu	20,0	35,0	15,0	10,0	25,0	30,0
Fe	0,5	4,0	1,0	3,2	0,2	0,1
Mn	2,0	1,2	2,4	4,9	4,1	1,6
Ti	4,0	3,2	2,8	2,4	1,6	0,8
Si	2,5	1,0	0,5	0,1	5,0	0,15
Al	5,0	2,5	1,0	0,5	0,1	0,15
Cr	1,0	0,75	0,50	0,25	0,10	0,05
Mo	1,0	0,75	0,50	0,25	0,10	0,05
Co	1,0	0,75	0,50	0,25	0,10	0,05

### III.3 Equipamento

Utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios-X da Rigaku Denki Co. Ltd., modelo semi automático, com gerador Geigerflex e goniômetro que fornece as posições de Bragg com  $0,01^{\circ}$  de precisão.

Para a excitação e produção das radiações características, utilizou-se um tubo de raios-X com anodo de Rh, submetido a 40kV de tensão e 40mA de corrente.

As condições experimentais ótimas estabelecidas para as medidas das radiações fluorescentes para os elementos Mo, Cu, Ni, Fe e Mn encontram-se na Tabela III e para os elementos Cr, Ti, Si, Al e Co na Tabela IV.

TABELA III - Condições experimentais para os elementos Mo, Cu, Ni e Fe

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	Mo	Cu	Ni	Fe	Mn
Radiação Caracterís- ticas	MoK <sub>α</sub>	CuK <sub>α</sub>	NiK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>	MnK <sub>α</sub>
λ (Å)	0,711	1,542	1,659	1,937	2,103
Posição da Radiação de Bragg (2θ)	20,35°	45,05°	48,70°	57,56°	63,05°
Posição da Radiação de Fundo (2θ)	19,75° 20,95°	44,50° 46,00°	48,00° 49,50°	57,00° 58,50°	62,85° 64,00°
Cristal Analisador	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)	LiF(200)
Colimador (μm)	150	150	150	150	150
Detector	SC*	SC	SC	SC	SC
Tempo Fixo (s)	20	40	40	100	100

\* Detector de Cintilação - NaI (Tl)

TABELA IV - Condições experimentais para os elementos Cr, Ti, Si e Al

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	Cr	Ti	Si	Al	Co
Radiação Caracterís- ticas	CrK <sub>α</sub>	TiK <sub>α</sub>	SiK <sub>α</sub>	AlK <sub>α</sub>	CoK <sub>α</sub>
λ (Å)	2,291	2,750	7,126	8,337	1,790
Posição da Radiação de Bragg (2θ)	69,40°	86,50°	109,10°	145,15°	52,85°
Posição da Radiação de Fundo (2θ)	68,50° 69,75°	85,50°	108,00° 111,00°	143,00°	52,35° 53,75°
Cristal Analisador	LiF(200)	LiF(200)	PET	PET	LiF(200)
Colimador (μm)	150	150	450	450	150
Detector	SC*	SC	FPC**	FPC	SC
Tempo Fixo (s)	100	100	100	100	100

\* Detector de Cintilação - NaI (Tl)

\*\* Detector Proporcional de Fluxos

### III.4 Resultados Experimentais

A intensidade líquida de cada radiação característica foi obtida pela diferença entre a média das contagens na posição de pico e a média das contagens da radiação de fundo.

As curvas de calibração foram obtidas inter-relacionando-se a intensidade líquida com o teor do elemento em questão, como podem ser observadas para o Ni e Cu na Figura I, para o Fe e Mn na Figura II, para o Ti, Si e Al na Figura III e para o Mo, Co e Cr na Figura IV.

Os parâmetros "a" (intersecção) e "b" (coeficiente angular) das curvas de calibração foram deduzidos pelo método de mínimos quadrados e encontram-se relacionados na Tabela V juntamente com os valores obtidos para o coeficiente de correlação.

A linearidade dos resultados obtidos foi verificada pela relação<sup>(1,8)</sup>:

$$F = \frac{s_I^2}{s_R^2}$$

onde:  $s_I^2$  = variância que caracteriza a reprodutibilidade do método,

$s_R^2$  = variância correspondente à dispersão dos valores médios de  $I_i$  em relação à linha de regressão.

Se o valor experimental de  $F$  for menor que o valor tabelado, para um nível de significância desejado, pode-se afirmar que há linearidade nos resultados obtidos.

Para a comparação dos parâmetros "a" e "b" da curva de calibração com os valores esperados, foi construída uma curva de calibração tendo-se nas abcissas os resultados esperados e nas ordenadas os resultados experimentais. Nes-

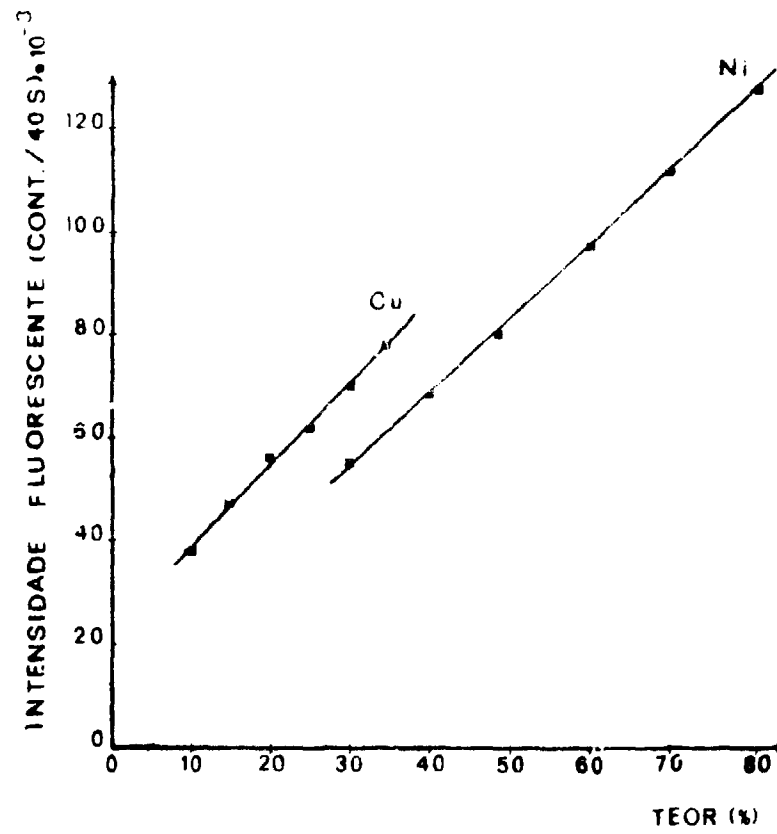


FIGURA 1 - Curvas de Calibração para o Cobre e Níquel. Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

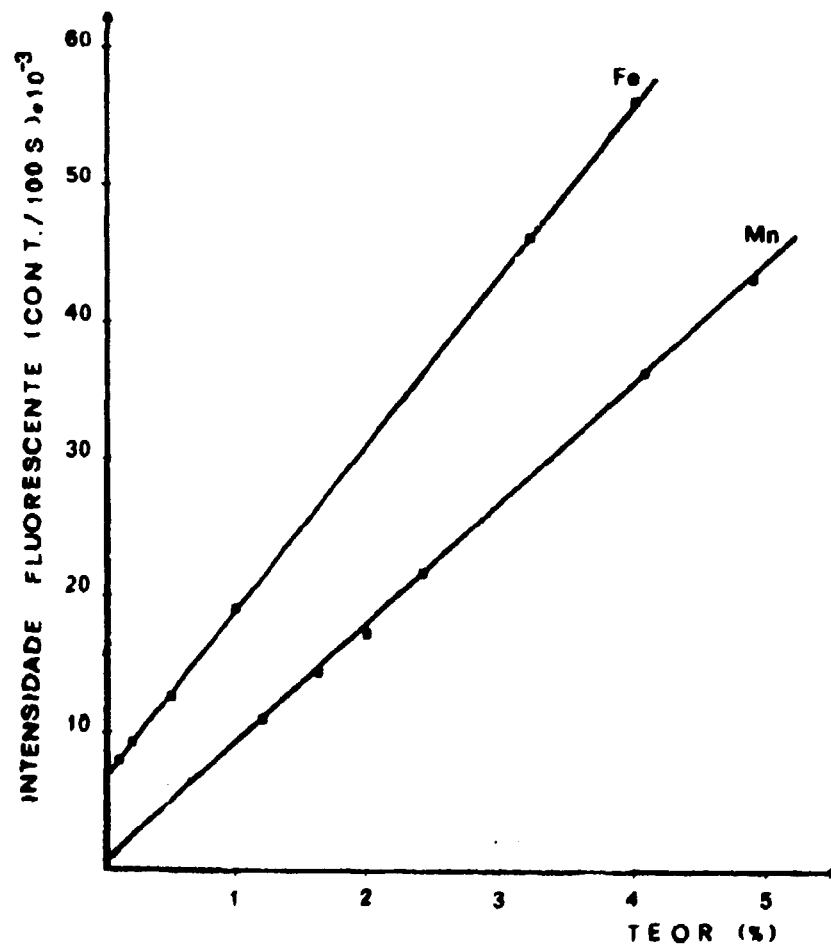


FIGURA II - Curvas de Calibração para o Ferro e o Manganês. Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

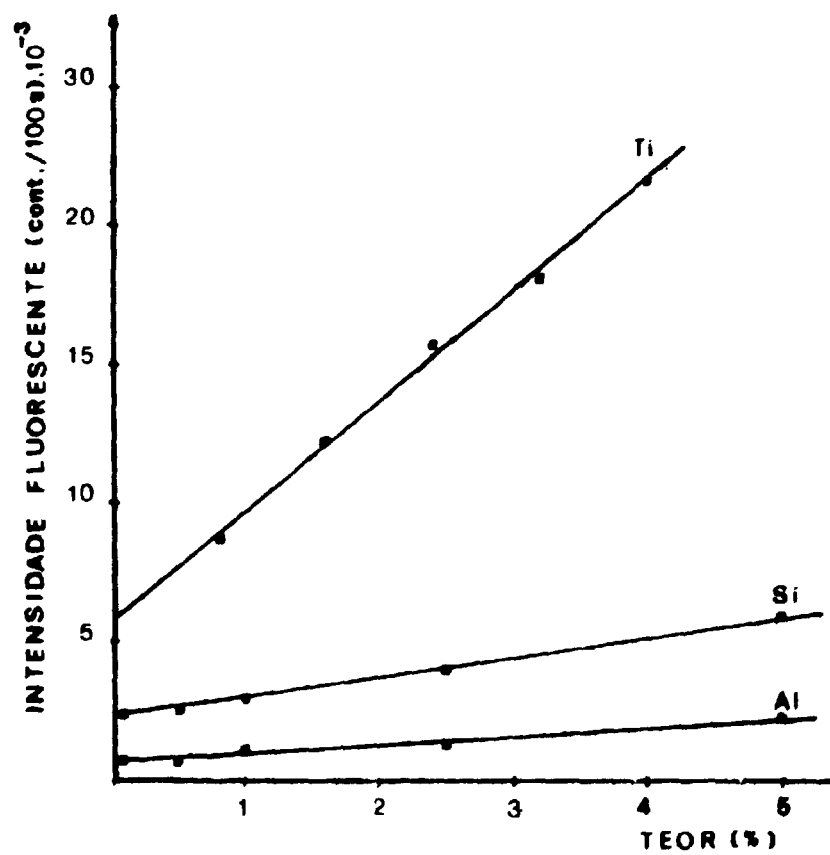


FIGURA III - Curvas de Calibração para o Titânio, Silício e Alumínio. Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

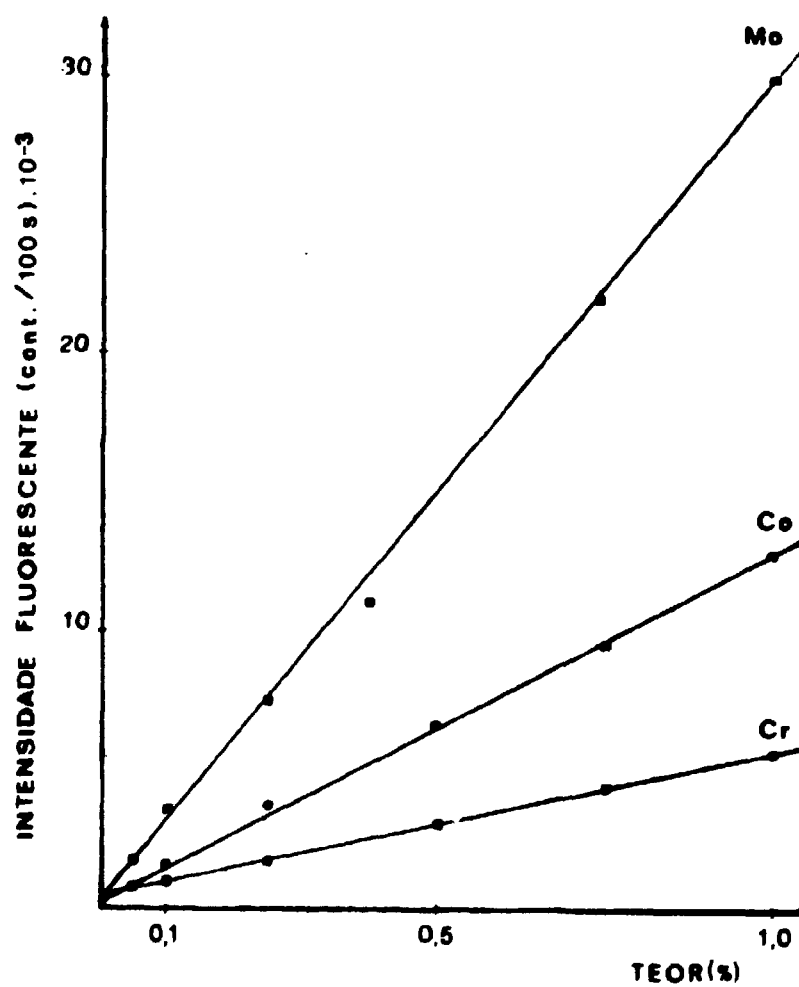


FIGURA IV - Curvas de Calibração para o Molibdênio, Cobalto e Cromo. Intensidade Fluorescente em Função da Concentração.

tas condições, a equação da reta deve ser  $y=x$ , isto é,  $a=0$  e  $b=1$  <sup>(1,8)</sup>.

Para a comprovação desses valores aplicou-se o teste "t" para todos os elementos, onde os valores de " $t_a$ " e " $t_b$ " devem ser menores que os tabelados para o nível de significância desejado.

TABELA V - Parâmetros das curvas de calibração ajustada pelo método de mínimos quadrados.

ELEMENTO	INTERSECÇÃO (a)		COEFICIENTE ANGULAR (b)		COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO
Ni	11459	± 1023	1436	± 18	0,9998
Cu	23211	± 820	1584	± 34	0,9991
Fe	6748	± 60	12381	± 28	0,9999
Mn	305	± 405	8613	± 147	0,9996
Si	2417	± 61	656	± 26	0,9968
Al	791	± 29	270	± 12	0,9959
Ti	5738	± 417	3988	± 179	0,9969
Co	265	± 3	12407	± 5	0,9999
Cr	335,4	± 0,4	5391,2	± 0,7	0,9999
Mo	324	± 336	29319	± 614	0,9991

Os valores experimentais e os tabelados para os testes "F" e "t" encontram-se na tabela VI.

TABELA VI - Valores experimentais e tabelado para os testes "F" e "t" para um grau de confiabilidade de 95%

ELEMENTO	TESTE F	TESTE F tabelado	TESTE t $t_a$	TESTE t $t_b$	TESTE t tabelado
Ni	0,30	4,5	0,57	0,01	2,92
Cu	0,35	3,3	0,14	0,13	2,13
Fe	0,03	3,3	0,10	0,01	2,13
Mn	3,00	3,7	0,15	0,11	2,35
Si	1,20	4,5	1,14	0,72	2,13
Al	4,30	4,5	1,35	0,96	2,13
Ti	3,03	3,7	0,28	0,30	2,35
Co	0,04	4,5	0	0	4,13
Cr	0,02	6,0	0	0	2,13
Mo	2,61	6,0	0,09	0,01	2,13

Na tabela VII são apresentados os valores para os teores determinados e os nominais dos elementos Ni, Cu, Mn e Fe no padrão Monel Alloy 400 da Bureau of Analysed Sample Ltd.

São apresentados também os respectivos valores para a imprecisão em termos de desvio padrão relativo e para a inexatidão em termos de erro relativo percentual.

Os valores para a imprecisão dos elementos Si, Al,

Co, Ti, Cr e Mo encontram-se na tabela VIII

TABELA VII - Teores nominais e determinados no padrão Metal Alloy 400 - BCS-CRM Nº 363/1 e a imprecisão e inexatidão do método.

ELEMENTO	TEOR NOMINAL (%)	TEOR DETERMINADO (%)	IMPRECISÃO (%)	INEXISTENTE (%)
Ni	64,7	62,5	1,3	3,4
Cu	31,9	32,1	2,8	0,6
Mn	1,26	1,29	1,6	2,4
Fe	1,86	1,81	2,0	2,7

TABELA VIII - Imprecisão para os elementos que não foram determinados no padrão certificado.

ELEMENTO	IMPRECISÃO (%)
Si	4,5
Al	4,7
Co	1,5
Ti	3,1
Cr	1,5
Mo	2,0

Os valores calculados pelo critério  $3\sigma^{(9)}$  para o limite mínimo de detecção e os valores obtidos para a sensibilidade, para o método proposto, encontra-se na tabela IX.

TABELA IX - Limite mínimo de determinação e sensibilidade do método proposto

ELEMENTO	LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO (%)	SENSIBILIDADE (contagem/s/%)
Ni	0,2	4221
Cu	0,2	7035
Fe	0,08	3321
Mn	0,06	876
Si	0,03	91
Al	0,03	227
Co	0,008	1410
Ti	0,03	740
Cr	0,02	750
Mo	0,03	1596

#### IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O método de análise desenvolvido apresenta a possibilidade de determinar simultaneamente os elementos Ni, Cu, Fe, Mn, Si, Ti, Al, Cr, Mo e Co em ligas de monel sem a utilização de processos químicos de separação.

O método apresentou uma imprecisão menor que 5% para todos os elementos determinados.

A inexatidão foi determinada apenas para os elementos

Ni, Cu, Mn e Fe que fazem parte do padrão certificado. Para os elementos Si, Al e Co que também fazem parte deste padrão, não pode ser determinada, pois os teores certificados estão abaixo do limite mínimo de detecção.

Este método, pode ser aplicado em trabalhos de rotina de caracterização química de ligas de Monel, devido a sua facilidade na preparação de amostras, precisão, exatidão e principalmente por não necessitar de tratamentos matemáticos para correção dos efeitos da matriz, além de ser relativamente rápido e simples.

Os limites mínimos de detecção obtidos por esse método, satisfazem o objetivo desejado, ou seja, a determinação dos maiores e menores constituintes das ligas de Monel.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mai. 1978 (IEA - 60).
2. BERTIN, E.P. Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis. New York, Plenum, 1970.
3. BRAUN, J.W.; FINK, W.F. ERICSON L.G. The corrosion of Monel and 70 - 30 cupro nickel in hydrofluoric acid. Repot nº BMI - 1237. Battelle Memorial Institute Dec. 3, 1957.
4. COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Tecnologia de fabricação do elemento combustível do reator tipo PWR. Rio de Janeiro, CNEN, Out. 1971. (CNEN - DR - 71 - 13).

5. COSTA, J.R. da "Curso de Introdução ao estudo dos ciclos de combustível". São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mar. 1972, (IEA - 21).
6. GRIFFITHS, J.M. and WEBSTER, H.W.M. X-Ray Analysis of nickel base alloy with theoretically derived inter-element correction coefficients. X-Ray Spectrometry. 15, 61 - 72 (1982).
7. HANDBOOK OF HUNTINGTON ALLOYS, Huntington alloy products Division, The International Nickel Company, INC.
8. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production of yellow cake and uranium fluoride: proceedings of advisory group meeting on ... , held in Paris, 5 - 8 Jun., 1979. Vienna, IAEA, 1980.
9. JENKINS, R. An introduction to X-ray spectrometry. London, Heyden, 1974.
10. LISMER, R.E. The properties of some metal and alloy at low temperature. The Journal of the institute of metal 89. 145, 1960.
11. MULLER, R. Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence. London, Heyden, 1967.
12. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Oxford, Pergamon, 1963.
13. SCAPIN JR., W.S. & SALVADOR, V.L.R. "Determinação pela Técnica de Fluorescência de Raios-X de Zr, Hf e Fe na fase aquosa e orgânica no processo de purificação do zircônio". XXVII Congresso Brasileiro de Química. Niterói - RJ. Out. 1987.

14. TERTIAN, R. & CLAISSE F. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. London, Heyden, 1982.