



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Gabriel Rodrigues da Silva

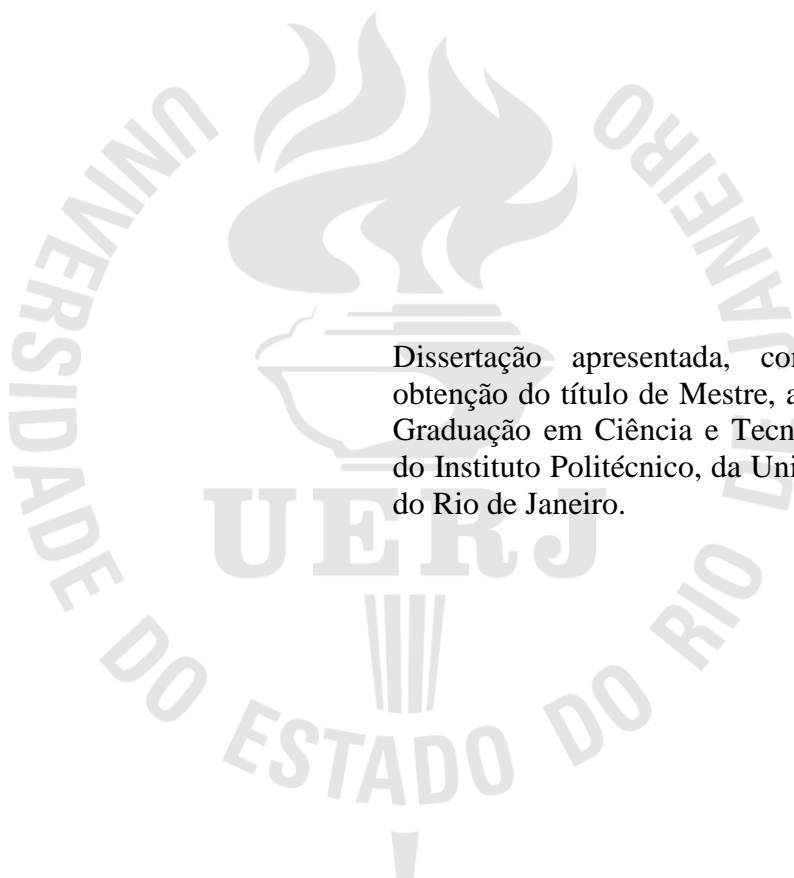
**Caracterização de aços por técnicas de raios X**

Nova Friburgo

2019

Gabriel Rodrigues da Silva

**Caracterização de aços por técnicas de raios X**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Gabriel Rodrigues da.  
Caracterização de aços por técnicas de raios X / Gabriel  
Rodrigues da Silva. - 2019.  
101 f. : il.

Orientador: Joaquim Teixeira de Assis.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Fluorescência de raio X - Teses. 2. Raios X - Difração -  
Teses. 3. Aço - Teses. 4. Espectroscopia de raio X - Teses. I. Assis,  
Joaquim Teixeira de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 543.427.4: 669.14

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte.

---

Gabriel Rodrigues da Silva

---

Data

Gabriel Rodrigues da Silva

## **Caracterização de aços por técnicas de raios X**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 18 de janeiro de 2019.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis (Orientador)

Instituto Politécnico – UERJ

---

Prof. Dr. Davi Ferreira de Oliveira

Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos

Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Nova Friburgo

2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família, a minha mulher e aos verdadeiros amigos que me apoiaram de maneira incondicional durante todo esse processo. Vocês me motivam a seguir em frente sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Dr. Joaquim Teixeira de Assis, pelo apoio e paciência durante a realização deste projeto.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) por toda a ajuda para a concepção desse projeto.

A todos os laboratórios que cederam seu espaço, tempo e técnicos para que os experimentos fossem feitos de maneira correta.

A minha família pelo apoio, confiança e carinho durante toda essa jornada.

A minha noiva pela paciência, torcida e companheirismo durante todo esse processo.

Entrega o teu caminho ao Senhor; confia nele, e ele o fará.

*Salmos 37;5*

## RESUMO

SILVA, Gabriel Rodrigues da. Caracterização de aços por técnicas de raios X. 2019. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

Neste trabalho foram analisadas cinco amostras de aços padronizados com composições químicas distintas e definidas pela NBS (*National Bureau Standards*). Foram utilizados quatro equipamentos de caracterização por raio X: Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) acoplado em seu sistema HITACHI, modelo TM3000, um espectrômetro de raios X da marca AMPTEK, modelo Mini-X, um espectrômetro de raios X da marca BRUKER, modelo ARTAX 200 e um difratômetro de raio X da marca BRUKER, modelo D2 PHASER. Os procedimentos de caracterização foram realizados com as seguintes amostras certificadas (*National Bureau Standards*): 1106, 1185, 1263, D 809b e D 837. O trabalho teve por finalidade avaliar os métodos de caracterização de aços através das técnicas de raios X e verificar suas eficácias para caracterizar aços utilizados nos mais variados processos de fabricação e construção da Engenharia. Os resultados obtidos mostraram que as técnicas possuem restrições quanto a facilidade de uso e em relação aos resultados obtidos. A combinação dos equipamentos para uma maior acurácia nas análises provou ser uma saída eficiente para melhores resultados.

Palavras-chave: Fluorescência de raio X. Difração de raio X. EDS. Aços NBS.



## ABSTRACT

SILVA, Gabriel Rodrigues da. Characterization of steels by x-ray techniques. 2019. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

In this work five samples of standard steels with different chemical compositions were analyzed and defined by NBS (National Bureau Standards). Four X-ray characterization devices were used: a scanning electron microscope (SEM) with EDS (Energy Dispersive Spectrometer) coupled in its HITACHI TM3000 system, an AMPTEK X-ray spectrometer, Mini-X model, a spectrometer of BRUKER brand, model ARTAX 200 and an X-ray diffractometer of the brand BRUKER, model D2 PHASER. The characterization procedures were performed with the following National Bureau Standards: 1106, 1185, 1263, D 809b and D 837. The purpose of this work was to evaluate the methods of characterization of steels using X-ray techniques and to verify their efficiencies to characterize steels used in the most varied processes of manufacture and construction of Engineering. The results showed that the techniques have restrictions regarding ease of use and in relation to the results obtained. The combination of the equipment for greater accuracy in the analyzes proved to be an efficient way out for better results.

Keywords: X-ray Fluorescence. X ray diffraction. EDS. NBS steels.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de classificação das várias ligas ferrosas .....	21
Figura 2 – Os 14 reticulados de Bravais .....	23
Figura 3 – Exemplos de (a) direção cristalográfica e (b) plano cristalográfico .....	26
Figura 4 – Equações para o cálculo das distâncias interplanares .....	27
Figura 5 – Equações para cálculo dos ângulos de inclinação .....	28
Figura 6 – Sistema de coordenadas para cristais hexagonais, segundo Miller-Bravais .....	29
Figura 7 – Exemplo de planos no sistema Miller-Bravais .....	30
Figura 8 – Esquema de um tubo de raios X industrial .....	34
Figura 9 – Desenho esquemático da coluna de um MEV .....	36
Figura 10 – Representação de salto quântico de um elétron .....	39
Figura 11 – Diagrama de energia para as camadas das linhas K e L .....	40
Figura 12 – Exemplo de esquema de um conjunto Espectrômetro + computador .....	41
Figura 13 – Fenômeno de difração de raio X em um material cristalino .....	42
Figura 14 – Fenômeno de interferência em raios X .....	42
Figura 15 – Representação da lei de Bragg .....	43
Figura 16 – Amostras dos aços padronizados NBS .....	45
Figura 17 – Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI modelo TM3000 .....	46
Figura 18 – Especificações do MEV TM3000 - HITACHI .....	47
Figura 19 – Especificações do detector do Quantax 70 .....	48
Figura 20 – Conjunto emissor e detector da AMPTEK .....	49
Figura 21 – Parâmetros de energia e intensidade estabelecidos na espectroscopia .....	49
Figura 22 – Equipamento ARTAX 200 .....	50
Figura 23 – Parâmetros técnicos do ARTAX 200 .....	51
Figura 24 – Difratorômetro D2 PHASER .....	52
Figura 25 – Parâmetros do Difratorômetro de raio X D2 PHASER da empresa BRUKER .....	53
Figura 26 – Resultado de caracterização por difração de raios X da amostra 1106 .....	70
Figura 27 – Análise de estrutura cristalina da amostra 1106 obtida pela caracterização por difração de raios X .....	71
Figura 28 – Resultado de caracterização por difração de raios X da amostra 1185 .....	72
Figura 29 – Resultado de caracterização por difração de raios X da amostra 1263 .....	72
Figura 30 – Resultado de caracterização por difração de raios X da amostra D 809b .....	73

Figura 31 – Resultado de caracterização por difração de raios X da amostra D 837 .....	74
Figura 32 – Análise de estrutura cristalina da amostra D 837 obtida pela caracterização por difração de raios X .....	75
Figura 33 - Imagens das regiões analisadas da amostra 1106 e espectros obtidos da EDS .....	81
Figura 34 - Imagens das regiões analisadas da amostra 1185 e espectros obtidos da EDS .....	82
Figura 35 - Imagens das regiões analisadas da amostra 1263 e espectros obtidos da EDS .....	83
Figura 36 - Imagens das regiões analisadas da amostra D 809b e espectros obtidos da EDS.....	85
Figura 37 - Resultado de caracterização por MEV/EDS. Imagens das regiões da amostra D 837 e espectros obtidos da EDS.....	86
Figura 38 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1106.....	87
Figura 39 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1106.....	87
Figura 40 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1106.....	88
Figura 41 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1185.....	88
Figura 42 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1185.....	89
Figura 43 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1185.....	89
Figura 44 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1263.....	90
Figura 45 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1263.....	90
Figura 46 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1263.....	91
Figura 47 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra D 809b.....	91
Figura 48 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra D 809b.....	92
Figura 49 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra D 809b.....	92

Figura 50 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra D 837 .....	93
Figura 51 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra D 837 .....	93
Figura 52 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra D 837 .....	94
Figura 53 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1106.....	94
Figura 54 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1106.....	95
Figura 55 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1106.....	95
Figura 56 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1185 .....	96
Figura 57 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1185 .....	96
Figura 58 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1185 .....	97
Figura 59 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1263 .....	97
Figura 60 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1263 .....	98
Figura 61 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1263 .....	98
Figura 62 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra D 809b .....	99
Figura 63 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra D 809b .....	99
Figura 64 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra D 809b .....	100
Figura 65 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra D 837 .....	100
Figura 66 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra D 837 .....	101

Figura 67 - Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra D 837.....	101
---	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de rede, ângulos dos 7 sistemas de Bravais e suas estruturas cristalinas .....	24
Tabela 2 – Composição das amostras padronizadas segundo norma NBS .....	45
Tabela 3 – Resultado de EDS da amostra NBS 1106 referente a figura 33 .....	54
Tabela 4 – Resultado de EDS da amostra NBS 1185 referente a figura 34 .....	55
Tabela 5 – Resultado de EDS da amostra NBS 1263.....	55
Tabela 6 – Resultado de EDS da amostra NBS D 809b.....	56
Tabela 7 – Resultado obtido pelo EDS na amostra NBS D 837.....	56
Tabela 8 – Comparação entre a concentração atômica dos elementos das amostras NBS .....	57
Tabela 9 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1106 .....	59
Tabela 10 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1185 .....	60
Tabela 11 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1263 .....	61
Tabela 12 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS D 809b referente as figuras 47, 48 e 49 situados no subitem A.2 do Apêndice I.....	62
Tabela 13 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS D 837 referente as figuras 50, 51 e 52 situados no subitem A.2 do Apêndice I.....	63
Tabela 14 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1106.....	65
Tabela 15 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1185.....	65
Tabela 16 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1263.....	66
Tabela 17 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS D 809b.....	67
Tabela 18 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS D 837.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
END	Ensaio não destrutivo
IPRJ	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro
LEFI	Laboratório de Ensaio Físico
LIETA	Laboratório de instrumentação eletrônica e técnicas analíticas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
NBS	National Bureau Standards
NIST	National Institute of Standards and Technology
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
XRF	X ray Fluorescence

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
keV	Mil elétron-volt (eV 10 <sup>3</sup> )
eV	Unidade de medida de energia (1,60217733 10 <sup>-19</sup> joules)
Li	Lítio
mm	Milímetros
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
NBS	National Bureau Standard
Ni	Níquel
Si	Silício
Zn	Zinco



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>20</b>
1.1	<b>Aço .....</b>	<b>20</b>
1.2	<b>Estrutura Cristalina dos Metais .....</b>	<b>21</b>
2	<b>CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS .....</b>	<b>32</b>
2.1	<b>Raios X .....</b>	<b>32</b>
2.2	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>35</b>
2.3	<b>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....</b>	<b>37</b>
2.4	<b>Fluorescência de Raios X .....</b>	<b>38</b>
2.5	<b>Difração de Raio X .....</b>	<b>41</b>
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
3.1	<b>Caracterização dos aços .....</b>	<b>44</b>
3.1.1	<u>Caracterização por MEV/EDS .....</u>	<b>46</b>
3.1.2	<u>Caracterização por espectroscopia de raio X – Mini X .....</u>	<b>48</b>
3.1.3	<u>Caracterização por fluorescência de raio X – ARTAX 200 .....</u>	<b>50</b>
3.1.4	<u>Caracterização por Difração de raio X .....</u>	<b>51</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
4.1	<b>MEV/EDS .....</b>	<b>54</b>
4.2	<b>Espectroscopia – Mini X .....</b>	<b>58</b>
4.3	<b>Espectroscopia - ARTAX 200.....</b>	<b>64</b>
4.4	<b>Difração de Raio X .....</b>	<b>69</b>
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE - Resultados obtidos nos ensaios .....</b>	<b>81</b>

## INTRODUÇÃO

Os projetos industriais de engenharia são em sua maioria compostos por materiais metálicos onde a determinação de sua composição química é de extrema importância afim de se obter melhores resultados na aplicação destes em processos de construção, soldagem e união de estruturas metálicas. A necessidade de caracterizar essas estruturas metálicas na engenharia nos remete à técnica de ensaios não destrutivos (ENDs) por ser ensaios em que, em alguns casos, se pode trabalhar em campo, não danificam as amostras e possuem um relativo custo benefício, dependendo da técnica utilizada.

Os ensaios não destrutivos são procedimentos que utilizam testes em amostras de um determinado material afim de avaliar sua composição química e estrutura molecular de maneira qualitativa e quantitativa. Os ENDs são utilizados a bastante tempo nas principais indústrias do mundo e vem se aprimorando a cada ano no intuito de produzir resultados cada vez mais completos e precisos.

Na engenharia se torna cada vez mais comum a utilização de END para identificar possíveis falhas e descontinuidades. Porém se faz necessário a caracterização dos materiais que serão utilizados em uma empreitada de trabalho. O fato de possuir um material que não atende as especificações físico-químicas é uma perda de hora de trabalho que reflete de maneira financeiramente negativa em uma empresa. A classificação de um material determina os primeiros parâmetros para se trabalhar de maneira correta a sua utilização. Os elementos pertencentes a essa estrutura determinam suas características mecânicas que são necessárias na área de Engenharia.

O aço é um dos materiais mais utilizado em engenharia, possuindo aplicações em diferentes áreas, o que se faz necessário conhecer bem a composição do mesmo para adequar seu uso em determinados processos e projetos. Na indústria se utiliza aços liga de diferentes aplicações, desde aços carbono simples até aço ferramenta. Daí a necessidade de caracterizá-los de forma eficaz. (CUNHA, 2016)

Indústrias de grande porte costumemente obtém grandes lotes de chapas, peças ou estruturas metálicas de aço liga para uma determinada empreitada industrial, sempre com especificações bem definidas dos aços de que precisam para a determinada obra. Contudo, alguns erros são corriqueiros por parte de alguns fornecedores que entregam aços com especificações diferentes das pedidas por seus clientes, um inconveniente que atrasa cronogramas e afeta a produção.

Uma das possibilidades de resolver esse tipo de problema é o uso de END que utilizam raios X. Normalmente quando se fala em raio X nosso pensamento nos leva para o ramo da medicina, onde a radiografia é comumente utilizada para detectar fraturas. Todavia a radiografia é extremamente utilizada no ramo da engenharia para detectar falhas e descontinuidades em estruturas.

As técnicas por raio X em escala industrial são extremamente importantes para o ramo da engenharia. A caracterização por essa técnica utiliza equipamentos que induzem transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios X característicos, separando-os, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medindo esses parâmetros. A produção dos raios X característicos dos elementos presentes de uma determinada amostra caracteriza uma determinada composição elementar ou até a sua estrutura cristalina. (PARREIRA, 2006)

As técnicas utilizadas em END na caracterização de materiais utilizando técnicas de raios X desse trabalho são a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), a fluorescência de raios X (X-ray Fluorescence – XRF) e a difração de raios X (DRX). Esses equipamentos são O objetivo é aplicar diversas técnicas de caracterização em aços padronizados NBS (*National Bureau Standard*) e verificar as virtudes e o custo de cada uma dessas técnicas, produzindo resultados satisfatórios para a caracterização de aços em diferentes setores da indústria, além de entender suas limitações. Para tanto serão usadas 5 (cinco) amostras certificadas e equipamentos portáteis e de laboratório que utilizam as técnicas de XRF, DRX e MEV/EDS.

# 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1 Aço

O aço é o principal material usado para as mais variadas aplicações nos mais variados projetos no ramo da engenharia. A gama de estruturas, construções, peças e produtos fabricados a partir do aço são incontáveis. Com isso podemos afirmar que a produção de aço em um país está associada diretamente com sua força econômica.

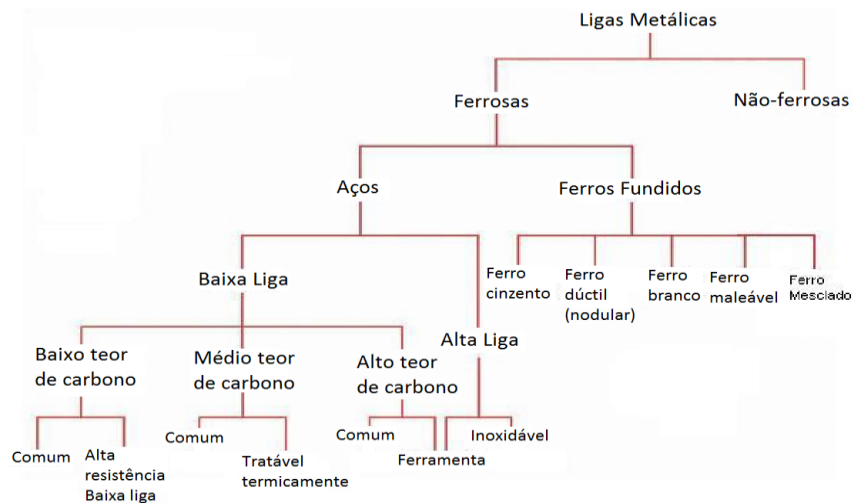
Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga. Existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. Alguns dos aços mais comuns são classificados de acordo com a sua concentração de carbono, quais sejam, os tipos com baixo, médio e elevado teor de carbono. (CALLISTER, 2002).

Outra classificação que o aço possui é o de teor de impurezas (elementos de liga além do ferro e carbono) que, normalmente, é abaixo de 2% para aço carbono. Para um teor de elemento de liga entre 2 e 5% o aço é considerado de baixa liga e acima de 5% é considerado de alta-liga. (PADILHA, 2000).

A transformação dos metais e ligas metálicos em produtos de uso industrial pode ser realizado através de inúmeros processos tendo como ponto de partida o metal líquido ou fundido. Esse metal é derramado em uma forma ou molde que possui as dimensões nas quais se deseja produzir uma peça.

A seguir a figura 1 mostra um fluxograma detalhado da classificação dos aços produzidos de acordo com suas composições.

Figura 1 – Esquema de classificação das várias ligas ferrosas



Fonte: CALLISTER, 2002.

## 1.2 Estrutura Cristalina dos Metais

A regularidade estrutural no qual os átomos ou íons estão arranjados em relação ao átomo vizinho é uma classificação de um material sólido. A estrutura cristalina é a denominação que se dá a repetição de um arranjo periódico ao longo da distância entre os mesmos, ou seja, existe um padrão repetitivo tridimensional dos átomos com seu vizinho mais próximo quando ocorre a solidificação do material.

A importância da estrutura cristalina do material está intimamente ligada a algumas de suas propriedades. Existe uma gama de estruturas cristalinas variadas com uma repetição periódica. As estruturas cristalinas (ou reticulado cristalino) dos metais são consideradas como as estruturas mais simples de se caracterizar, em comparação a materiais cerâmicos e poliméricos.

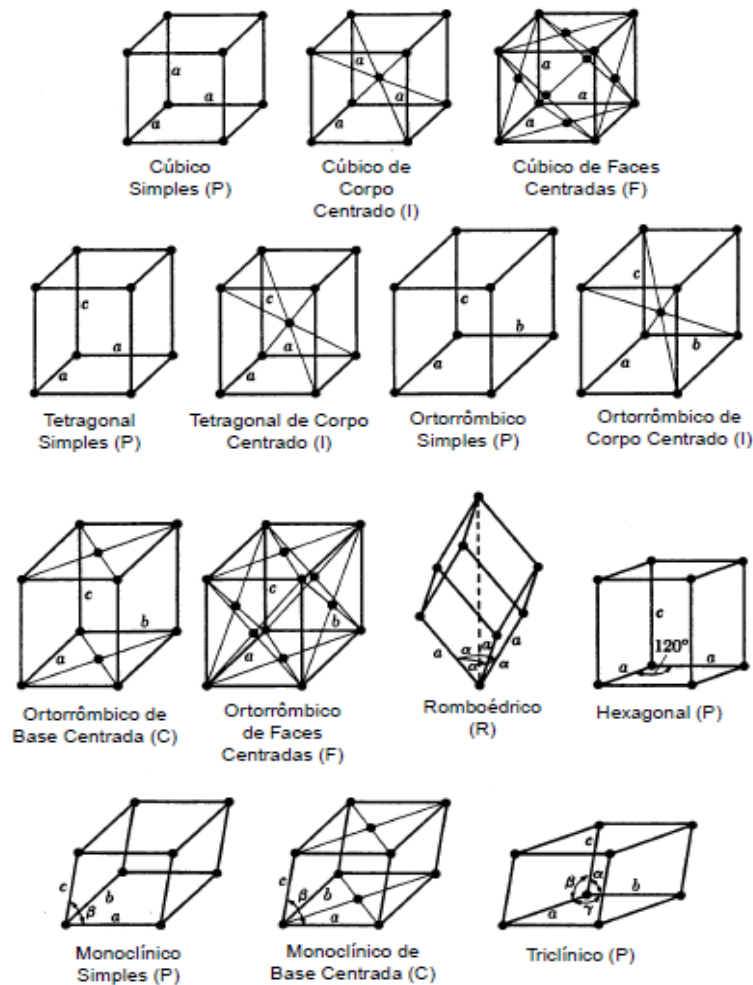
Para que se tenha um entendimento da ordenação atômica de uma estrutura cristalina é frequente subdividir essa estrutura em uma parte de um arranjo repetitivo comumente chamado de célula unitária. São representados como prismas que possuem um conjunto de três faces paralelas. A célula unitária tem o caráter de representar a simetria da estrutura cristalina como um todo, como um bloco de uma construção básica da estrutura cristalina, definindo a geometria e as posições básicas dos átomos no arranjo.

Como estamos tratando de materiais metálicos é necessário frisar que a ligação atômica tem um caráter não-direcional, ou seja, não existe qualquer restrição quanto a posição ou ao número de vizinhos mais próximos. (ASKELAND, 2008)

### *Reticulado de Bravais*

Uma vez que determinamos que cada material possui uma estrutura cristalina e essa estrutura pode ser representado por sua célula unitária tornamos possível estudar os tipos de geometria que essas estruturas possuem. Uma série de pesquisadores e cientistas desenvolveram suas pesquisas nesse campo, porém Auguste Bravais (1811 – 1863) conseguiu determinar o número de reticulados cristalinos. Um reticulado muitas vezes é associado a estrutura de um cristalino com uma matriz tridimensional de pontos que coincidem com átomos e possuem a mesma vizinhança repetidamente. Bravais determinou em seus estudos que existem 14 arranjos cristalinos diferentes (reticulados de Bravais) e 7 sistemas cristalinos diferentes (sistemas de Bravais) como podemos ver na figura 2. (ASKELAND, 2008)

Figura 2 – Os 14 reticulados de Bravais



Fonte: PADILHA, 2000.

De acordo com os estudos de Bravais os reticulados estão separados e classificados em 5 tipos: Primitivos (P), onde os pontos reticulares se encontram nos vértices da célula, de corpo centrado (I) os pontos reticulares estão no interior da célula, de faces centradas (F) pontos reticulares se encontram nas faces das células, de bases centradas (C), onde pontos reticulares se encontram na face perpendicular ao eixo de orientação  $c$  e o romboédrico (R).

Outra característica observada por Bravais são os diferentes formatos e tamanhos dos reticulados. Esses formatos e tamanhos estão associados as 3 coordenadas espaciais, que são os comprimentos das arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e seus 3 ângulos chamados  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Essas coordenadas e seus ângulos são chamados de parâmetros de rede e podem ser divididos em 7

categorias e os ângulos característicos associados a eles onde estão descritos na tabela 1. (PADILHA, 2000)

Tabela 1 - Parâmetros de rede, ângulos dos 7 sistemas de Bravais e suas estruturas cristalinas

Sistema cristalino	Parâmetro de rede e ângulo entre os eixos	Estrutura cristalina
Cúbico	Três eixos iguais em ângulo reto $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica simples Cúbica de corpo centrado Cúbica de faces centradas
Tetragonal	Três eixos em ângulo reto, dois iguais $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado
Ortorrômico	Três eixos desiguais em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorrômico simples Ortorrômico de corpo centrado Ortorrômico de bases centradas Ortorrômico de faces centradas
Romboédrico	Três eixos iguais, ângulos iguais $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico simples
Hexagonal	Dois eixos iguais a $120^\circ$ , terceiro eixo a $90^\circ$ $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Hexagonal simples
Monoclínico	Três eixos desiguais, um ângulo diferente $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Monoclínico simples Monoclínico de bases centradas
Triclínico	Três eixos desiguais, ângulos desiguais $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simples

Fonte: PADILHA, 2000.

Segundo CALLISTER (2002) a maioria das estruturas cristalinas dos metais mais comuns são as estruturas cúbica de face centrada (CFC), cubica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC). Baseados nos conceitos dessas estruturas podemos determinar o número de coordenação e o fator de empacotamento atômico (FEA). Nos metais cada átomo tem um número de vizinhos, próximos ou em contato, iguais. Com isso se pode contabilizar o número de coordenação para cada estrutura cristalina. Para o CFC e o HC número de coordenação é 12. Para o CCC o número de coordenação é 8. O fator de empacotamento é a representação do volume das esferas unitárias que corresponde as esferas rígidas, partindo do princípio que estamos utilizando o modelo de esferas atômicas rígidas. Com isso podemos calcular o FEA a partir da equação 1:

$$FEA = \frac{\text{volume dos átomos da célula}}{\text{volume da célula}} \quad (1)$$



Para uma estrutura CFC o FEA é 0,74, o que equivale ao máximo de empacotamento possível onde todas as esferas possuem as mesmas dimensões. A estrutura CCC possui FEA igual a 0,68 e a estrutura HC possui FEA igual a 0,74.

### *Índice de Miller*

Outro parâmetro a ser analisado quando tratamos de estruturas cristalinas dos materiais é a disposição dos átomos nessa estrutura. Um material cristalino possui planos cristalinos e direções característicos que influenciam diretamente em suas propriedades. Essas coordenadas determinam como o material irá se comportar em caso de uma deformação ou a incidência de uma radiação, por exemplo. Essas direções e planos estão associados ao empacotamento e arranjo estrutural dos materiais. Com isso determinamos quais são os planos de escorregamento nos quais uma deformação irá se propagar ou onde uma radiação sofrerá maior índice de refração.

Para a determinação desse conjunto de planos e direções cristalográficas William Hallows Miller (1801-1880) desenvolveu um sistema. Miller propôs um novo sistema de indexação de direções e planos, onde podemos ver exemplos na figura 3. O sistema proposto apresentava algumas vantagens algébricas, que foram reconhecidas pelos seus contemporâneos. (PADILHA, 2000)

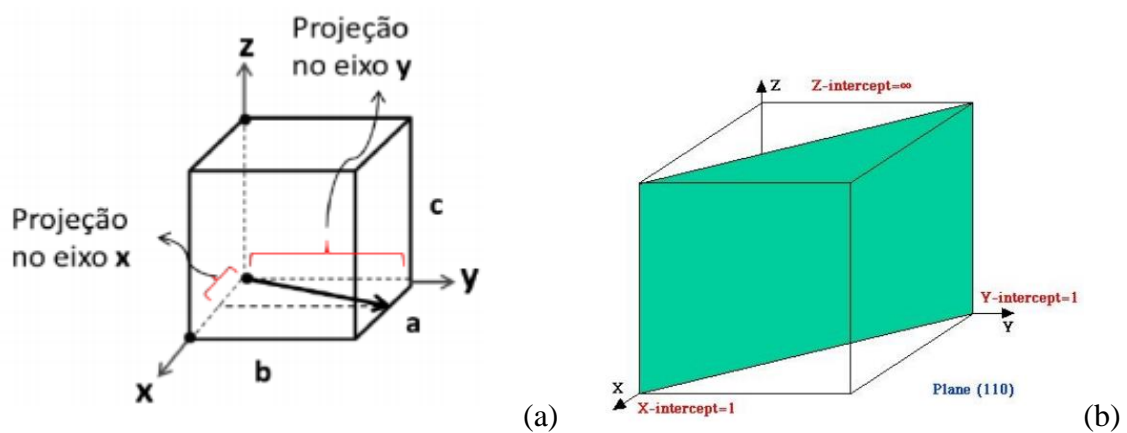
De acordo com Miller uma direção cristalográfica é definida como sendo uma linha entre dois pontos, ou um vetor. As seguintes etapas devem ser seguidas para se determinar os índices de Miller referentes à uma direção cristalográfica representada pela figura 3:

- a) O vetor deve passar pela origem do sistema (um vetor pode sofrer translação e manter-se inalterado desde que o paralelismo seja observado);
- b) Determina-se a projeção do vetor em cada um dos três eixos. Elas são medidas em termos dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da célula unitária;
- c) Estes números são multiplicados e divididos por fatores comuns e reduzidos a mínimos inteiros;
- d) Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de colchetes e *não* são separados por vírgulas, por exemplo  $[u \ v \ w]$ .

Miller também desenvolveu as seguintes etapas para se determinar os índices de Miller referentes a um plano cristalográfico:

- Determina-se os interceptos dos planos com os eixos em termos dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da célula unitária. Caso o plano passe pela origem, é necessária uma translação ou a fixação de uma nova origem.
- Tomam-se os recíprocos dos interceptos. Caso o plano seja paralelo ao eixo (ou aos eixos), considera-se o intercepto infinito. Neste caso, o recíproco é zero.
- Estes números são multiplicados (e não divididos) por fatores comuns obtendo-se números inteiros (e não necessariamente mínimos).
- Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de parênteses e *não* são separados por vírgulas, por exemplo  $(h\ k\ l)$ .

Figura 3 – Exemplos de direção cristalográfica e plano cristalográfico



Legenda: (a) - direção cristalográfica; (b) - plano cristalográfico.  
Fonte: Adaptado de VAN VLACK, 1970.

Vale ressaltar que índices negativos tanto para direções quanto para planos cristalográficos são representados com uma barra acima do índice. Planos paralelos se equivalem e têm ou índices idênticos ou múltiplos. Em um sistema cúbico planos e direções com índices iguais são perpendiculares.

Ainda sobre o estudo de Miller é possível determinar a distância interplanar ( $d$ ) de cada reticulado relacionando os parâmetros do reticulado ( $a\ b\ c$ ), os ângulos entre os planos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e os planos determinados  $(h\ k\ l)$ . (ASKELAND, 2008)

Na figura 4 são apresentadas as principais equações para o cálculo das distâncias interplanares.

Figura 4 – Equações para o cálculo das distâncias interplanares

$$\begin{aligned} \text{Cúbico:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \\ \text{Tetragonal:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \\ \text{Hexagonal:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \\ \text{Romboédrico:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\text{cos}^2\alpha - \text{cos}^2\alpha)}{a^2(1 - 3\text{cos}^2\alpha + 2\text{cos}^3\alpha)} \\ \text{Ortorrômico:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \\ \text{Monoclínico:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\text{cos}\beta}{ac} \right) \\ \text{Triclínico:} & \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \\ & \quad S_{11} = b^2c^2 \text{sen}^2\alpha, \\ & \quad S_{22} = a^2c^2 \text{sen}^2\beta, \\ & \quad S_{33} = a^2b^2 \text{sen}^2\gamma, \\ & \quad S_{12} = abc^2 (\text{cos}\alpha \text{cos}\beta - \text{cos}\gamma), \\ & \quad S_{23} = a^2bc (\text{cos}\beta \text{cos}\gamma - \text{cos}\alpha), \\ & \quad S_{13} = ab^2c (\text{cos}\gamma \text{cos}\alpha - \text{cos}\beta). \end{aligned}$$

Fonte: PADILHA, 2000

Outro parâmetro que pode ser calculado é o ângulo  $\varphi$ . Esse ângulo determina a inclinação entre dois planos cristalinos. Os estudos de Miller desenvolveram as seguintes equações para o cálculo do ângulo de inclinação de acordo com sua estrutura cristalina que está representado na figura 5.

Figura 5 – Equações para cálculo dos ângulos de inclinação

Cúbico: 
$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Tetragonal: 
$$\cos\phi = \frac{\frac{h_1h_2 + k_1k_2}{a^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Hexagonal: 
$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2}{4c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2}{4c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2}{4c^2}l_2^2\right)}}$$

Romboédrico:

$$\cos\phi = \frac{a^4d_1d_2}{V^2} [\text{sen}^2\alpha(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2) + (\cos^2\alpha - \cos\alpha)(k_1l_2 + k_2l_1 + l_1h_2 + l_2h_1 + h_1k_2 + h_2k_1)]$$

Ortorrômbico: 
$$\cos\phi = \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Monoclínico: 
$$\cos\phi = \frac{d_1d_2}{\text{sen}^2\beta} \left[ \frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2\text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2} - \frac{(l_1h_2 + l_2h_1)\cos\beta}{ac} \right]$$

Triclínico:

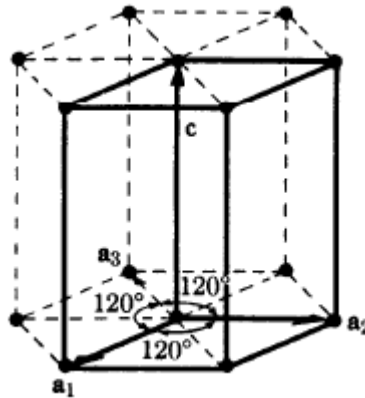
$$\cos\phi = \frac{d_1d_2}{V^2} [S_{11}h_1h_2 + S_{22}k_1k_2 + S_{33}l_1l_2 + S_{23}9k_1l_2 + k_2l_1) + S_{13}(l_1h_2 + l_2h_1) + S_{12}(h_1k_2 + h_2k_1)]$$

Fonte: PADILHA, 2000.

### Índice de Miller-Bravais

O índice de Miller-Bravais foi criado para solucionar um problema que era caracterizado em estruturas cristalinas hexagonais. Seus planos cristalográficos equivalentes não produzirão o mesmo número de índices. Para resolver isso foi desenvolvido um sistema com quatro eixos (sistema Miller-Bravais), onde os 3 eixos ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) estão no mesmo plano enquanto o eixo  $z$  é perpendicular a esse plano. (PADILHA, 2000). A figura 6 demonstra a estrutura de 4 eixos, onde  $c$  é o eixo  $z$ .

Figura 6 - Sistema de coordenadas para cristais hexagonais, segundo Miller-Bravais



Fonte: PADILHA, 2000.

Para uma determinada direção de acordo com o índice de Miller  $[u' v' w']$  a conversão pode ser feita utilizando o sistema de Miller-Bravais e passando a obter os índices  $[u v t w]$  através das equações 2 – 5 para determinar a sua conversão para 4 eixos. (CALLISTER, 2002).

$$u = \frac{1}{3} (2u' - v') \cdot n \quad . 2$$

$$v = \frac{1}{3} (2v' - u') \cdot n \quad . 3$$

$$t = -(u + v) \quad . 4$$

$$w = w' \cdot n \quad . 5$$

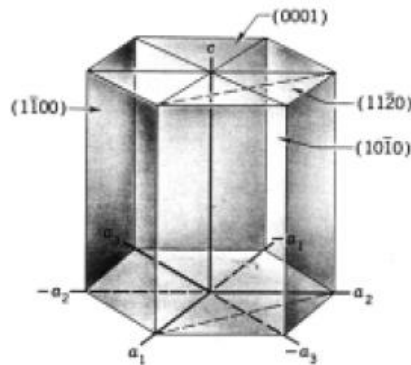
$n$  = um número inteiro.

O sistema Miller-Bravais também é utilizado para que planos cristalográficos equivalentes possuam o mesmo índice. Para planos os índices de Miller-Bravais, representados na figura 7, são representados por  $(hkil)$ . Esses índices são semelhantes as direções sobre os eixos  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $z$ , respectivamente. Como só precisamos de três eixos não coplanares para caracterizar um plano no espaço, os quatro índices não podem ser independentes. Com isso temos uma conversão dos índices de Miller  $(hkl)$  para índice de Miller-Bravais  $(hkil)$  muito mais simples, onde só precisamos de uma única equação (equação 6). (CALLISTER, 2002)

$$i = -(h + k)$$

|. 6

Figura 7 – Exemplo de planos no sistema Miller-Bravais



Fonte: PADILHA, 2000.

### *Materiais Cristalinos*

Um material metálico que possui sua estrutura cristalina determinada possibilita a verificação da periodicidade de seu arranjo a nível atômico. Com isso entramos em definições de metais monocristalinos ou policristalinos. Um metal monocristalino é aquela substância onde seu arranjo periódico atômico é repetido em toda a sua totalidade estrutural, sem qualquer interrupção. A maioria dos monocristais são produzidos na natureza, são estruturas brutas de materiais que utilizamos como a base para a fabricação de ligas metálicas. O que nos leva ao entendimento de materiais policristalinos. Um policristal é um composto de muitos cristais pequenos (ou grãos). A partir da construção de um sólido cristalino podemos

ver a estrutura tomando forma, onde esses diferentes cristais possuem posições diferentes, orientações cristalográficas aleatórias. Quando um material policristalino é produzido os diferentes átomos se chocam e se comprimem no processo de solidificação formando um contorno característicos típicos de estruturas cristalográficas diferentes, os chamados contornos de grão. (SHACKELFORD, 2008)

Alguns materiais monocristalinos possuem suas propriedades dependentes de suas características cristalográficas no qual são medidas. Propriedades como modulo de elasticidade, condutividade elétrica, índice de difração, entre outros, podem mudar quando estão em direções diferentes no monocristal. Essa característica direcional é chamada de *anisotropia*. Essa característica está associada ao espaçamento dos átomos em função da sua direção no cristal. As substâncias medidas no qual as suas propriedades independem de suas direções cristalográficas são chamadas de materiais *isotrópicos*. Um material que possui pouca simetria estrutural tem maior grau de anisotropia. Para o caso de materiais policristalinos as direções cristalográficas dos grãos envolvidos são completamente aleatórias. Apesar de cada grão se comportar de maneira anisotrópica, o conjunto dentro de uma substancia policristalino tem características isotrópicas. As propriedades medidas em materiais policristalinos é uma média de cada uma das orientações dos grãos envolvidos. Pode haver ainda uma orientação predominante em um arranjo policristalino. Esse material é dito que possui "textura". (CALLISTER, 2002)

## 2 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

A necessidade de entender o material com o qual se trabalha, suas propriedades e composição nos leva a explorar as técnicas de caracterização dos materiais.

A caracterização de materiais utiliza técnicas instrumentais de análise visando a compreensão de diferentes aspectos relacionados à composição (massa molecular, número de oxidação, etc.) e estrutura (ligações químicas, fase cristalina, etc.) de materiais que estão diretamente ligadas as propriedades químicas e físicas dos mesmos, sendo que as propriedades físicas e químicas estão vinculadas a propriedades mecânicas, ópticas, catalíticas, entre outras. (ZARBIN, 2007)

O objetivo da caracterização é especificar o material afim de determinar seu desempenho durante sua aplicação na engenharia, prevendo a ocorrência de uma possível falha em sua estrutura.

A definição dos materiais é feita através de instrumentos de análise que convertem informações obtidas de características físicas e/ou químicas em informações que podem ser interpretadas e manipuladas (imagens, espectros, gráficos etc.). Esses instrumentos têm como princípio de funcionamento estimular a amostra de uma determinada forma, seja por incidência de radiação, variação térmica, ataque químico, entre outras, e analisar a resposta que esse material terá após o estímulo.

### 2.1 Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas análogas às ondas de rádio, TV, luz, etc., porém, com um comprimento de onda  $\lambda$  muito menor, da ordem de  $1\text{\AA}$  ( $10^{-10}$  m). Sua natureza ondulatória dá origem a fenômenos de interferência em escala atômica, os quais propiciam as diversas técnicas de espalhamento e difração. Por outro lado, existe também a descrição quântica dos campos eletromagnéticos baseada na natureza corpuscular da radiação eletromagnética, ou seja, de se comportar como um feixe de fótons criados e aniquilados através da interação com a matéria. A absorção e a detecção dos fótons de raio X são fenômenos intrinsecamente quânticos, explorados em técnicas de análise de materiais por espectroscopia de absorção e fluorescência. (MORELHÃO, 2014).



Os raios X foram descobertos pelo físico Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) na Universidade de Würzburg. A data provável do descobrimento é 8 de novembro de 1895. Röntgen foi laureado em 1901 com o primeiro prêmio Nobel de física. Ele trabalhava em 1895 com tubos de raios catódicos evacuados de Hittorf-Crookes e observou um novo tipo de radiação, que ele denominou raios X. (PADILHA, 2000)

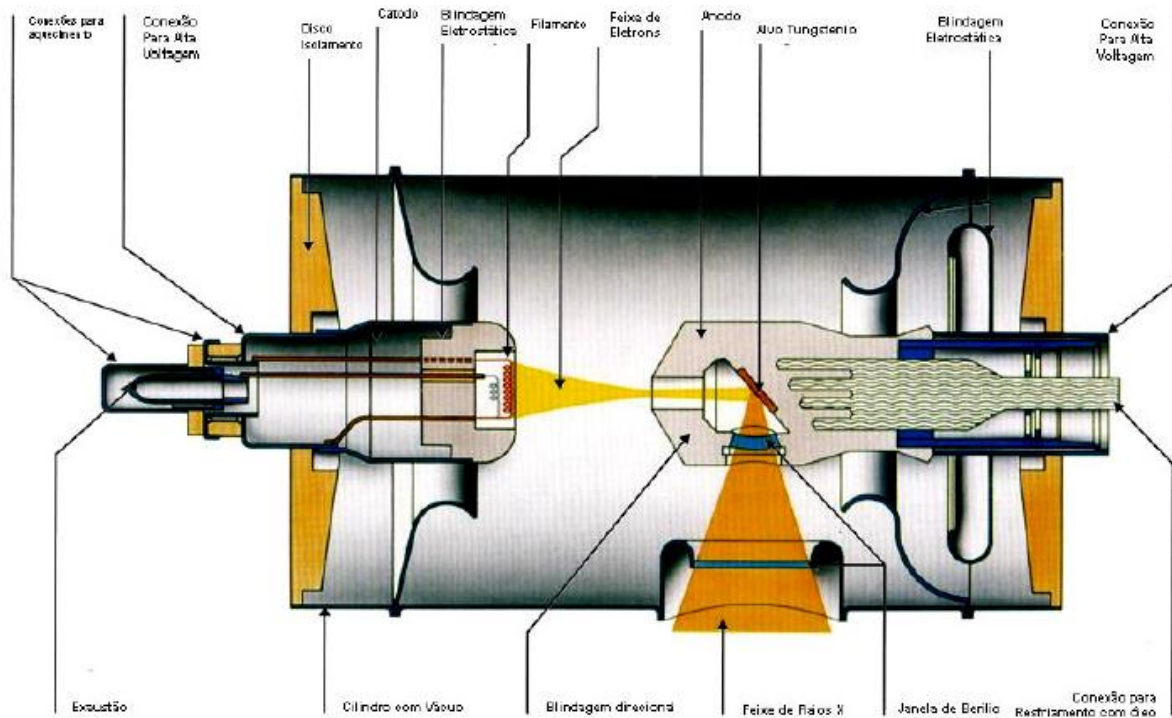
Röntgen observou que quando o tubo recoberto por um material opaco foi submetido à descarga elétrica, um objeto localizado dentro do laboratório (a aproximadamente dois metros de distância) emitiu um brilho. Esse objeto era um écran de papel umedecido por uma solução de platinocianeto de bário. Após esse fato, Röntgen decidiu realizar outros testes. O cientista resolveu colocar a mão entre o tubo e o écran e neste pode se ver as sombras escuras dos ossos sobre o fundo de impressões mais claras da mão. Röntgen percebeu então que uma nova radiação fortemente penetrante era descoberta e como pouco, ou nada, se sabia até então sobre ela, decidiu chamar esta radiação de X. Uma alusão à incógnita frequentemente utilizada em problemas matemáticos. (CUNHA, 2016)

Os raios X tinham características em seu comportamento idênticas com as da luz:

- a) Propagavam-se em linhas retas;
- b) Eram absorvidos exponencialmente pela matéria, sendo que o expoente era aproximadamente proporcional à massa de material atravessada pela radiação;
- c) Não eram afetados por campos elétricos e magnéticos;
- d) Produziam fluorescência e fosforescência em certas substâncias;
- e) Tinham ação sobre as emulsões fotográficas;
- f) Possuíam velocidade de propagação característica.

A partir dessa descoberta inúmeros equipamentos foram desenvolvidos para que se utilizasse os raios X em processos de caracterização de materiais.

Figura 8 - Esquema de um tubo de raios X industrial



Fonte: ANDREUCCI, 2014.

Os raios X, destinados ao uso industrial, como está sendo representado na figura 8, são gerados numa ampola de vidro, denominada tubo de Coolidge, que possui duas partes distintas: o ânodo e o cátodo. O ânodo e o cátodo são submetidos a uma tensão elétrica da ordem de milhares de Volts, sendo o polo positivo ligado ao anodo e o negativo no cátodo. O ânodo é constituído de uma pequena parte fabricada em tungstênio, também denominado de alvo, e o cátodo de um pequeno filamento, tal qual uma lâmpada incandescente, por onde passa uma corrente elétrica da ordem de miliamperes. Quando o tubo é ligado, a corrente elétrica do filamento, se aquece e passa a emitir espontaneamente elétrons que são atraídos e acelerados em direção ao alvo. Nesta interação, dos elétrons com os átomos de tungstênio, ocorre a desaceleração repentina dos elétrons, transformando a energia cinética adquirida em raios X. (ANDREUCCI, 2014)

## 2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

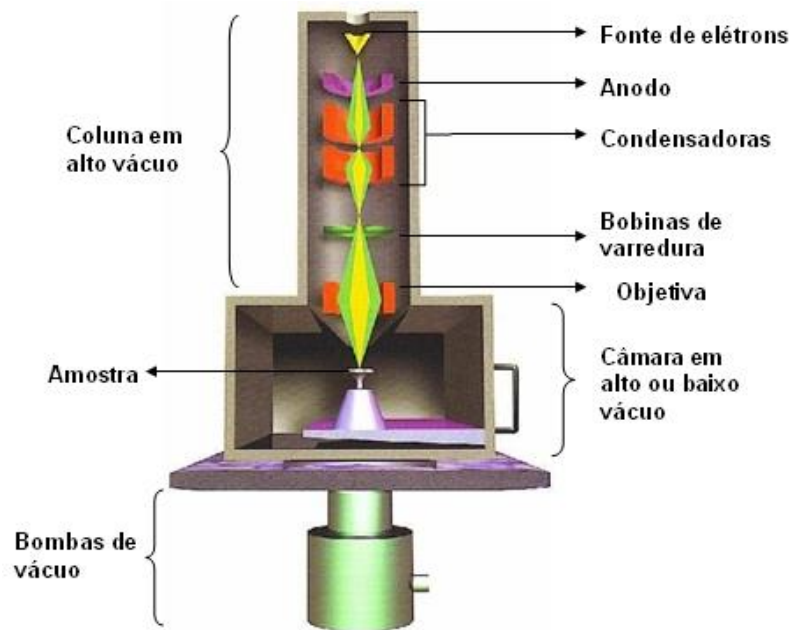
O microscópio tem em sua principal função tornar a visibilidade de uma estrutura de uma amostra possível onde não podemos identificar a olho nu. A microscopia ótica utiliza a radiação (visível ou ultravioleta) incidindo em uma amostra e sua resolução depende dos efeitos de difração devido aos comprimentos de onda da radiação incidente. A limitação máxima desses microscópios é de um aumento de até 2000 vezes. Acima dessa aproximação a imagem começa a ficar distorcida.

No intuito de aumentar a resolução de um microscópio é necessário utilizar uma radiação incidente de comprimento de onda menor que a luz visível. Para isso a tecnologia evoluiu e foi criado o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007)

A figura 9 apresenta o desenho esquemático da coluna do MEV, onde ocorre todo o processo para a obtenção de imagens.

Figura 9 – Desenho esquemático da coluna de um MEV



FONTE: Instituto de Física – USP, 2014.

A imagem formada é o resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra. Essa varredura pode ocasionar vários níveis característicos, uma vez que a imagem é o resultado da amplificação do sinal obtido pela interação entre feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes níveis de sinal são emitidos pela amostra. O feixe de elétrons pode ser primário, secundário ou retroespalhado. Os sinais mais comuns para a formação de imagens de qualidade são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados.

Os elétrons retroespalhados (ERE), por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). (DEDAVID,

GOMES e MACHADO, 2007)

O resultado da interação do feixe de elétrons e a amostra é uma das formas de produzir raios X característicos.

### **2.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Os feixes de elétrons primários do MEV que entram em contato com a amostra produzem sinais obtidos da emissão de elétrons (secundários, retroespalhados) para as formações de imagens e fótons de raio X, proveniente do fenômeno de emissão da radiação eletromagnética que é produzido quando partículas excitadas perdem energia na forma de fótons durante o processo de decaimento de um nível energético de maior energia para um de menor energia (relaxação), que é utilizado para a técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Todo material metálico possui um espectro característico e esse fenômeno acontece quando essa amostra sofre por um processo de “colisão” entre um elétron acelerado (alta energia). Quando ocorre a colisão o elétron da camada K de um átomo do material é liberado em forma de um fotoelétron, originando uma vacância. Como consequência de uma configuração eletrônica um elétron da camada mais externa é direcionado para ocupar essa vaga. Quando isso ocorre esse elétron emite uma energia na forma de um fóton de raio X.

O EDS é uma técnica que é utilizada em comunhão ao MEV acoplando um equipamento para detectar os raios X característicos e criar um espectro que irá representar a análise química da amostra. O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia detectada e da natureza do material. Com isso o EDS produz análises qualitativas e quantitativas das amostras. O princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação da equação  $E = h \nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. A

análise através da varredura da amostra permite um mapeamento da concentração dos componentes químicos determinando a zona onde cada elemento está concentrado associando uma cor a cada elemento, fazendo assim um mapeamento da amostra. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007)

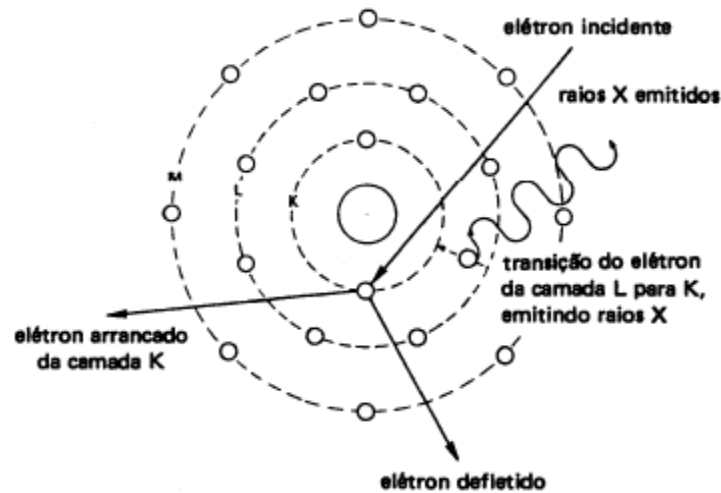
O detector do EDS é capaz de determinar as energias dos fótons recebidos dos diferentes elementos químicos de um material. O equipamento possui um banco de dados que possui todas as energias e intensidade das raias associadas. Com isso é possível construir um espectro que determina todos os elementos constituintes de uma amostra.

É necessário frisar que o EDS possui uma limitação para detectar elementos químicos de baixo raio atômico e uma quantidade inferior a 0,2% em massa. Isso acontece porque esses elementos possuem uma emissão que consiste em uma banda na região de baixa energia o que faz com que exista uma perda muito alta por absorção e torna sua caracterização muito difícil. (BATISTA, 2013)

## **2.4 Fluorescência de Raios X**

O princípio físico para se obter um fóton de raio X por fluorescência não muda em relação a técnica de EDS. É necessário que sua produção também ocorra quando partículas excitadas perdem energia na forma de fótons durante o processo de decaimento de um nível energético de maior energia para um de menor energia (relaxação), como está representado na figura 10.

Figura 10 - Representação de salto quântico de um elétron



Fonte: PADILHA, 2000.

Para que ocorra o fenômeno da fluorescência de raios X (XRF, X ray fluorescence), o corpo deve ser excitado por uma fonte de energia. Isto pode ocorrer através de partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além de raios X gerados em tubos. Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência por dispersão de energia (ED-XRF, energy dispersive X ray fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático. (NASCIMENTO FILHO, 1999)

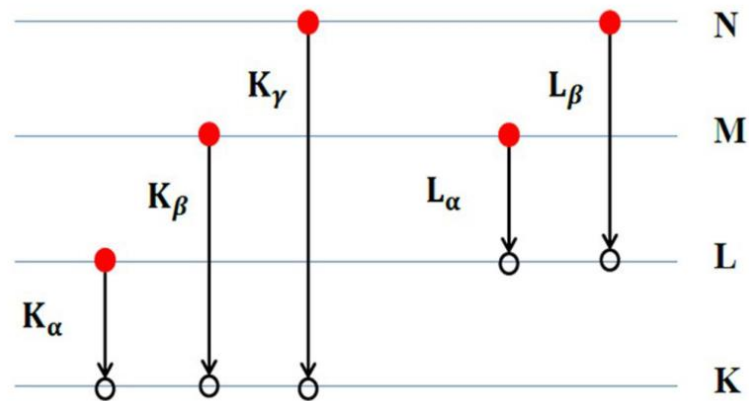
Os equipamentos que utilizam a técnica de fluorescência de raio X atualmente utilizam tubos que geram fótons de raios X nos quais bombardeiam a amostra fazendo com que "floresçam" os raios X característicos de cada elemento, como podemos ver representado na figura 11.

A presença de um elemento é identificada pelo comprimento de onda ou energia de emissão de raio X característico do elemento. O teor de um elemento presente é quantificado pela medição da intensidade dessa emissão de raio X característica do mesmo.

O processo de EDXRF começa quando o tubo de raio X ou fontes radioativas emissoras de raios X ou raios gama que sejam capazes de fornecer energias adequadas para provocar o efeito fotoelétrico irradia uma amostra. Os átomos na amostra são atingidos com raios X de energia suficiente, por exemplo, maiores que a energia de ligação dos átomos nas camadas K ou L (camadas mais comuns), causando a ejeção de um elétron da camada K ou L

do átomo (figura 11). Um elétron em uma camada superior preenche o espaço na camada K ou L emitindo energia e “pulando” para esse nível energético mais baixo. Quando o elétron cai para a camada K ou L inferior ele emite um fóton em um comprimento de onda específico para a estrutura do átomo (uma característica do raio X). O fóton emitido (raios X) são medidos um detector de energia dispersiva no Espectrômetro XRF Portátil. O detector e a eletrônica associada mede a energia de cada raio X e conta o número de raios X por segundo nessa energia. Um espectro de raio X consiste de energia ao longo do eixo horizontal e a intensidade (contagens/s) ao longo do eixo vertical. (PARREIRA, 2006)

Figura 11 - Diagrama de energia para as camadas das linhas K e L

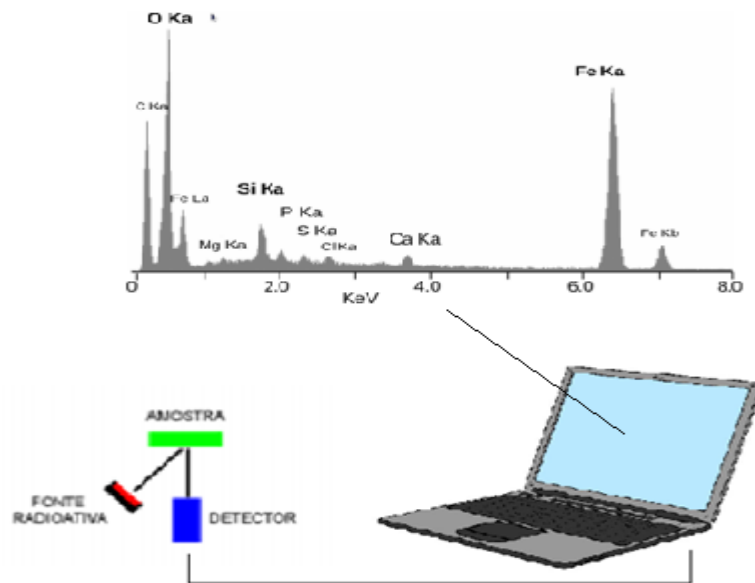


Fonte: DOS ANJOS; OLIVEIRA; NASCIMENTO DIAS, 2017.

A base da espectroscopia de fluorescência de raios X é a caracterização de elementos químicos através de sua emissão característica de fótons de raios X quando são excitados com energias apropriadas. Esse projeto utilizou dos tipos de espectrômetros de fluorescência de raio X para a caracterização de amostras. A figura 12 mostra um exemplo de um esquema de espectrômetro acoplado a um computador para gerar um resultado (espectro).



Figura 12 – Exemplo de esquema de um conjunto  
Espectrômetro + computador



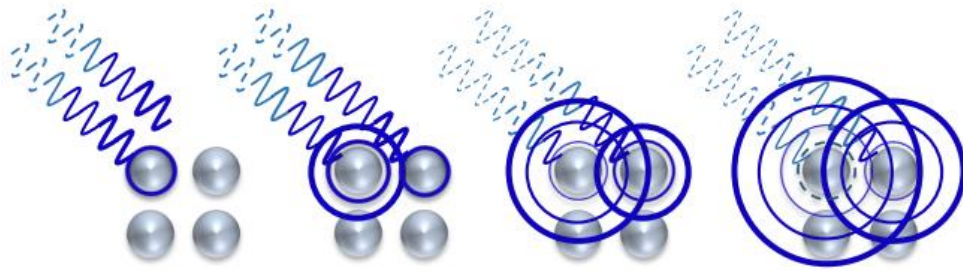
Fonte: O autor, 2019.

## 2.5 Difração de Raio X

A difração de raio X é a principal técnica para determinação da estrutura cristalina de materiais de engenharia. Essa técnica consiste em caracterizar a microestrutura de materiais cristalinos identificando estrutura principal da mistura de seus compostos. Sua aplicação tem extrema importância no campo de ciência dos materiais, metalurgia, química dos materiais e etc.

Os raios X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo, conhecido como espalhamento coerente (espalhamento Rayleigh). O fóton de raio X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida: cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raio X, como podemos ver na figura 13. (CULLITY, 1956 – adaptado)

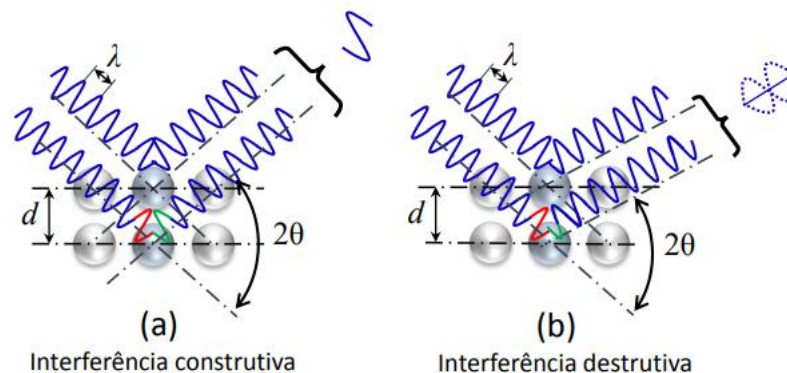
Figura 13 – Fenômeno de difração de raio X em um material cristalino



Fonte: DHANJAL; YOUNG; STORER, 2006.

Sabemos que a maioria dos materiais possuem um arranjo cristalino periódico em sua estrutura, com isso seus átomos estão dispostos em um padrão onde apresentam distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente verificando uma relação de fase entre os espalhamentos. Essa relação é periódica e torna a difração de raio X possível de ser observada em vários ângulos.

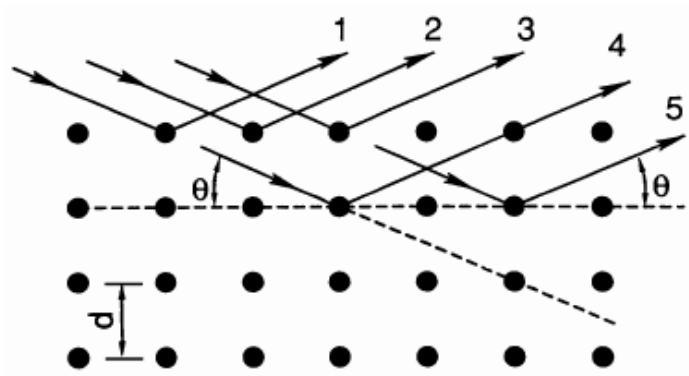
Figura 14 - Fenômeno de interferência em raios X



Fonte: DHANJAL; YOUNG; STORER, 2006.

Tomando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina então é possível entender que haverá difração de raio X quando as reflexões produzem interferências construtivas (figura 14a) ou de mesma fase formando assim os feixes difratados. Outro fator importante é o comprimento de onda da radiação incidente e a diferença de caminho percorrido pelo raio X. William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X.

Figura 15 – Representação da lei de Bragg.



**Equação da Lei de Bragg**

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

FONTE: Adaptado de PADILHA, 2000.

Como podemos ver na equação da figura 15 o  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) para dada estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X (que é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) e  $n$  é um número inteiro referente a interferência construtiva.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo será apresentada a metodologia para a caracterização das amostras de materiais metálicos e seus resultados. Os ensaios de espectroscopia de fluorescência de raios X com o equipamento da AMPTEK foram realizados em uma bancada montada no Laboratório de Ensaios Físicos – LEFI, no Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura com EDS foram realizados Centro de Tecnologia Mineral - CETEM da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. E os ensaios de espectroscopia de fluorescência de raios X com o equipamento ARTAX 200 e Difração de raio X com o equipamento D2 PHASER foram realizados no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas - LIETA na Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ.

Foram utilizados 5 (cinco) amostras de aços padronizados pela norma NBS das mais variadas composições para nossa análises de caracterizações por técnicas de raio X.

#### 3.1 Caracterização dos aços

Para o nosso estudo utilizamos amostras de aços padronizadas certificadas pela *US Department of Commerce; Washington 25, D.C., National Bureau of Standards (NBS), Provisional Certificate of Analysis High-Temperature Alloy Standards for Optical Emission and X ray Fluorescence Analysis* para a análise através das técnicas de caracterização por raio X. As amostras NBS utilizadas foram: 1185, 1263, D 809B, 1106 e D 837 (figura 16). Suas características variavam desde aços carbono, baixa liga, aço ferramenta e liga não ferrosa. Todas elas possuíam dimensões que variavam entre 30 e 33 mm de diâmetro.

Figura 16 – Amostras dos aços padronizados NBS



Fonte: O autor, 2019.

As amostras padronizadas possuem suas composições tabeladas de acordo com a norma NBS. A tabela 2 resume a composição dos elementos constituintes das amostras utilizadas nesse projeto.

Tabela 2 – Composição das amostras padronizadas segundo norma NBS

Tipo do Aço	Aço inoxidável	Aço baixa liga	Aço baixa liga	Liga Base de Cobre	Aço ferramenta
Elemento	NBS 1185 %	NBS 1263 %	NBS D 809B %	NBS 1106 %	NBS D 837 %
C	0,11	0,62	--	--	--
Si	0,4	0,74	0,27	--	0,53
P	0,019	0,02	--	--	--
S	0,016	0,008	--	--	--
V	--	--	0,002	--	3,04
Cr	17,09	1,31	0,072		7,79
Mn	1,22	1,5	0,46	.005	0,48
Fe	65,8	95,3	95,7	0,004	80,9
Co	--	--	0,025	--	2,9
Ni	13,18	0,32	3,29	0,025	--
Cu	0,067	0,09	0,104	59,08	--
Zn	--	--	--	40,08	--
Mo	2,01	--	0,009	--	1,5
Sn	--	--	0,012	0,74	--
W	--	--	--	--	2,8
Pb	--	--	--	0,032	--

Fonte: O autor, 2019.

Todas amostras foram preparadas em um processo de tratamento superficial a partir de lixamento e polimento de suas superfícies para a limpeza de óxidos e uniformidade. Após o tratamento os materiais foram caracterizados pelos quatro métodos descritos nesse projeto que envolvem a técnica. O intuito é averiguar a eficiência da caracterização afim de se determinar se é possível o uso desses equipamentos em campo, claro levando em conta a sua portabilidade.

### 3.1.1 Caracterização por MEV/EDS

O equipamento utilizado para a caracterização foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) acoplado em seu sistema HITACHI, modelo TM3000.

Figura 17 – Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI modelo TM3000



FONTE: O autor.

A caracterização por EDS nos aços foi executada colocando o material na câmara de amostras do equipamento e caracterizando o material em pontos diferentes de sua superfície. O MEV/EDS opera em vácuo eliminando as partículas que ficam suspensas no ar no momento da caracterização. O tempo necessário para o início da caracterização é o tempo

em que o equipamento forma o vácuo em seu sistema. Como resultado o equipamento nos fornece imagens com aproximação dos pontos de medição e o espectro produzido pelo EDS com a composição do material metálico em questão, associando os picos de energia com os elementos de sua composição. As especificações do equipamento são apresentadas na figura 18.

Os resultados obtidos em uma análise de MEV/EDS mostra o local selecionado para a medição e obtenção do espectro. A contagem do número de fóton detectados associando a porcentagem de cada composto do material analisado é resultado do espectro obtido.

Figura 18 – Especificações do MEV TM3000 - HITACHI.

■ Specifications	
Items	Description
Magnification	15 to 30,000x (digital zoom: 2x, 4x)
Observation condition	5kV/15kV/Analysis
Observation mode	Standard mode Charge-up reduction mode
Image mode	COMPO/Shadow 1/Shadow 2/TOPO
Sample stage traverse	X: ±17,5mm, Y: ±17,5mm
Maximum sample size	70mm in diameter
Maximum sample height	50mm
Electron gun	Pre-centered cartridge filament
Signal detection system	High-Sensitivity semiconductor BSE detector
Auto image adjustment function	Auto start, Auto focus, Auto brightness/contrast
Operation help functions	Raster rotation, Magnification preset (two steps) Image shift (±50µm @ D*=4,5)
Frame memory	640 × 480 pixels, 1,280 × 960 pixels
Image data memory	HDD of PC and other removal media
Image format	BMP, TIFF, JPEG
Data display	Micron marker, micron value, date and time, image number and comments, Image mode, Observation condition, D* (Distance), Observation mode
Evacuation system (vacuum pump)	Turbomolecular pump: 30ℓ/s × 1 unit, Diaphragm pump: 1m <sup>3</sup> /h × 1 unit
Safety device	Over-current protection function, built-in ELCB

FONTE: Catálogo HITACHI

Para a análise de EDS o TM3000 tem em seu sistema o Quantax70, que faz análise da fluorescência de raios X das amostras e gera espectros como resultados. A figura 19 fornece as especificações do detector do Quantax70 como tipo de detector, área de detecção, energia de resolução e limitação de detecção de elementos.

Figura 19 – Especificações do detector do Quantax 70.

■ Detector	
Items	Description
Detector type	Silicon drift detector (SDD)
Detection area	30mm <sup>2</sup>
Energy resolution	154eV (CuK $\alpha$ ) (equivalent to 137eV with Mn-K $\alpha$ )
X-ray window	For light element detection
Detection element	B <sub>s</sub> ~Am <sub>18</sub>
Thermal cycle	Detector cool down on demand.
Cooling method	2 stage Peltier cooling (No fan, No liquid nitrogen needed) Cooling temperature about -25°C Cooling is not needed when not in use. No detector warm-up needed during venting or sample changing. After power supply is turned on and cooling starts, it can be used in two minutes.

FONTE: Catálogo HITACHI

### 3.1.2 Caracterização por espectroscopia de raio X – Mini X

O equipamento utilizado na caracterização é constituído de tubo de raio X e o detector de raio X (Silicon Drift Detector). O Mini-X consiste em um mini tubo de raio X com anodo de Ouro e um colimador de bronze com filtro de alumínio. O conjunto utilizado nos experiemtos pode ser visualizado na figura 20.

O equipamento conta com uma interface virtual onde podemos configurar a voltagem e a corrente desejadas além de controlar seu acionamento.

O detector de raio X é utilizado para captar os raios X característicos, transformar em sinal recebido para o software e obter espectros que caracterizam os materiais. A AMPTEK destaca os seguintes aspectos do equipamento: pequeno, de baixa potência, de alta performance e simples de operar.



Figura 20 – Conjunto emissor e detector da AMPTEK.

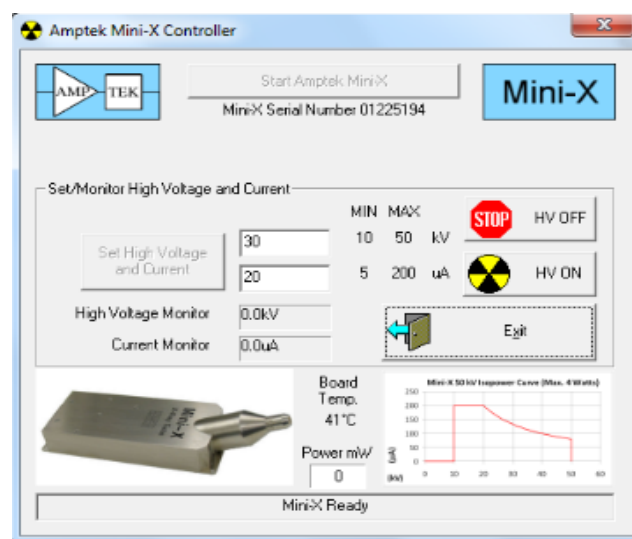


Fonte: O autor, 2019.

O equipamento acompanha o software DppMCA da AMPTEK que pode converter a escala de canais para energia (keV). A versão utilizada é a 1.0.0.14, que foi adquirido junto com o equipamento.

O procedimento para a obtenção do espectro de cada material ocorreu da seguinte forma: as amostras foram colocadas para o processo de caracterização três vezes em três pontos diferentes da amostra. O tempo de aquisição para cada ponto de cada amostra foi  $t = 600$  segundos (10 minutos). Os parâmetros de energia e intensidade para o experimento em todas as amostras foram colocados, respectivamente, em 30 keV e 20  $\mu\text{A}$ , como é mostrado na figura 21.

Figura 21 – Parâmetros de energia e intensidade estabelecidos na espectroscopia



Fonte: Amptek.

Após o “setup” dos parâmetros o equipamento é ligado e então começa o processo de contagem dentro do limite de aquisição estipulado anteriormente ( $t = 600$  s). Ao final do tempo o espectro é obtido e analisado através da ferramenta DppMCA, fornecido pela AMPTEK, de acordo com os picos de energia característicos referentes aos componentes do material.

### 3.1.3 Caracterização por fluorescência de raio X – ARTAX 200

O ARTAX 200 (figura 22) é um sistema comercial portátil da empresa BRUKER que realiza análises semi-quantitativas de vários tipos de amostras de materiais. Os componentes do equipamento são um tubo de raio X de foco fino com anodo de molibdênio com refrigeração a ar, um gerador para altas voltagens e um detector do tipo XFlash 301 do tipo SDD (Silicon Drift Detector). Esse detector é capaz de trabalhar com altas taxas de contagens sem que haja significativas distorções nos espectros e excelente resolução de energia. O software de análise dos espectros adquiridos é o SPECTRA 5.3, fornecido pelo próprio fabricante.

Figura 22 – Equipamento ARTAX 200.



FONTE: BRUKER.

O equipamento possui um laser no qual auxilia o posicionamento do ponto de medição entre o feixe incidente e o feixe de XRF que alcança o detector. Os parâmetros técnicos do aparelho podem ser vistos na figura 23.

Figura 23 – Parâmetros técnicos do ARTAX 200

ARTAX systems	200
<b>Basic system</b>	
Compact control unit with high voltage generator, 50 kV, 50 W	✓
Option for light element detection starting from Na Helium purging of the excitation and detection paths	optional
<b>Measuring head</b>	
Color CCD camera, 500 x 582 pixels, ca. 20 times magnification Dimmable white LED for sample illumination Laser spot for reproducible positioning of the measuring head	✓
<b>Detector</b>	
Peltier cooled XFlash® silicon drift detector, 10 mm <sup>2</sup> active area Energy resolution <150 eV for Mn-K $\alpha$ at 100 kcps Max. count rate >100 kcps, dead time <10 % at 40 kcps	✓
<b>Exchangeable excitation source</b>	
X-ray tube housing with precision lock for simple exchange Incl. electro-mechanical shutter, two absorption filters	✓
Air-cooled Mo X-ray fine focus tube*, max. 50 kV, 1 mA, 40 W Exchangeable collimator, 650 $\mu$ m	✓
Air-cooled Mo X-ray fine focus tube*, max. 50 kV, 1 mA, 30 W Polycapillary lens for micro excitation spot (intensity gain >1000) Lateral resolution <100 $\mu$ m, for excitation up to Sb K-line	—
<b>Mounting</b>	
Tripod for free positioning of the system, incl. rolling skates Free rotatable arm and variable height adjustment (500–1500 mm)	—
X-Y-Z stage with stepper motors, 50 mm range ARTAX 1D and 2D mapping software	—
Light-weight tripod, optimally suited for mobile use	✓
<b>Software</b>	
ARTAX Control semi-quantitative XRF software for hardware control and data evaluation	✓
ARTAX Quant standards-based software	✓
Notebook computer	✓

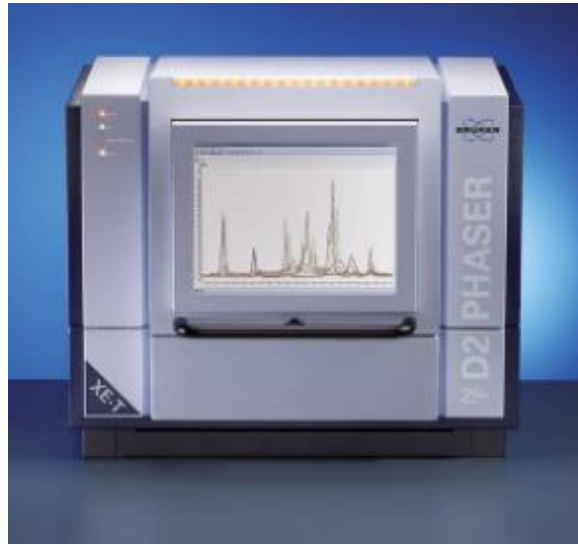
FONTE: BRUKER.

O procedimento para a obtenção de resultados é similar ao processo de fluorescência pelo equipamento Mini X. Porém o ARTAX 200 utiliza parâmetros de medida mais altos. Para o nosso experimento as amostras foram caracterizadas com um tempo  $t = 200$ s e energia de 40 keV e intensidade de 500  $\mu$ A. Também foram feitas três medidas em três regiões diferentes de cada amostra e obtido o espectro.

#### 3.1.4 Caracterização por Difração de raio X

O último ensaio realizado nas amostras foi o ensaio de difração de raio X. Esse ensaio utiliza um difratômetro de bancada D2 PHASER da empresa BRUKER (figura 24).

Figura 24 – Difratorômetro D2 PHASER



Fonte: BRUKER.

Segundo a própria empresa o equipamento é um difratômetro de pó de bancada que opera na geometria Bragg-Brentano. Está equipado com detector rápido linear (do tipo LYNXEYETM), monitor de tela plana integrado e software de análise (DIFFRAC.SUITE™). A fonte de raios-X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K $\alpha$ 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). Estágio padrão de amostra com ~51 mm de diâmetro (área de amostra a ser preenchida de ~25mm de diâmetro), com velocidade de rotação definida pelo usuário. O D2 PHASER possui alinhamento goniométrico automático, com precisão de  $\pm 0.02^\circ$  em toda a faixa angular,  $-3^\circ$  a  $160^\circ$  em  $2\theta$ , que permite a utilização tanto em técnicas de difração de Raios X de pó como para técnicas de SAXS. Os parâmetros de medição estão descritos na figura 25.

Figura 25 – Parâmetros do Difratorômetro de raio X D2  
PHASER da empresa BRUKER

Geometry	Bragg-Brentano
Detector	LynxEye™
Scan Type	Coupled Two Theta/Theta
Scan Mode	Continuous PSD Fast
Ceramic X-Ray Tube	KFL Cu-2K
Radiation	Cu-K $\alpha$
Generator	Current: 30 kV
	Voltage: 10 mA
Primary Divergence Slit	0.6mm
Axial Soller Slit	2.5°
Receiving Slit	3 mm
K $\beta$ -Filter	Nickel
Cooling Fluid	Innovate
Cooling Fluid Flow Rate	1.6 L/min

Fonte: BRUKER.

Esse equipamento realiza a varredura da superfície de interesse de cada amostra, sendo necessário a caracterização das amostras apenas uma vez. Como resultado o difratômetro nos mostra um espectro bem definido da composição dos materiais da amostra. Além disso ele nos fornece como resposta o tipo de estrutura predominante, caracterizando uma estrutura cristalina principal e não apenas seus compostos individualmente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MEV/EDS

O processo de caracterização por MEV/EDS envolve a preparação da amostra para uma melhor resolução microscópica e obtenção do espectro e dimensões restritas para que o material seja acomodado na câmara do equipamento. Usualmente os materiais analisados tem sua superfície atacada quimicamente para a remoção de óxidos e melhor visualização de sua estrutura através da microscopia eletrônica de varredura. Todas essas características restringem a aplicação desse equipamento para testes em laboratórios.

Os resultados obtidos pela análise com MEV/EDS estão demonstrados nas tabelas 4, 5, 6, 7 e 8.

#### a) Amostra NBS 1106

Tabela 3 – Resultado de EDS da amostra NBS 1106 referente a figura 33

Amostra 1106 (%C atômica)	Oxigênio	Alumínio	Cobre	Zinco
Região 1	24,1	9,6	43,4	22,9
Erro (%)	2,1	0,2	1,6	0,9
Região 2	20,9	11,3	41,5	26,3
Erro (%)	1,5	0,3	1,6	1,1

Na tabela 3 é mostrado o resultado das regiões analisadas da amostra do aço NBS 1106 constataram que a caracterização por MEV/EDS mostrou uma inconsistência quanto a discriminação dos compostos existentes na estrutura do material. De acordo com a análise do equipamento foi detectado traços de Alumínio (Al) na composição da amostra, contudo esse não é um composto de sua estrutura como foi observado na tabela 2 referente as composições das amostras padrão. Apesar disso a caracterização obteve sucesso em determinar a estrutura principal (quantidade maior de suas composições) da amostra 1106, que é uma liga não ferrosa a base de cobre (Cu) e Zinco (Zn).

b) *Amostra NBS 1185*

Tabela 4 – Resultado de EDS da amostra NBS 1185 referente a figura 34

Amostra 1185 (%C atômica)	Oxigênio	Enxofre	Cromo	Manganês	Ferro	Níquel
Região 1	-	0,8	18,8	0,2	70,3	10,0
Erro (%)	-	-	0,5	-	1,9	0,3
Região 2	-	1,1	16,8	1,3	68,5	12,4
Erro (%)	-	-	0,5	0,1	2,1	0,4
Região 3	20,3	2,2	19,5	6,9	43,3	7,8
Erro (%)	1,7	0,1	0,9	0,3	2,0	0,4

A análise das amostras 1185 foram bastante satisfatórias, como podemos ver na tabela 4. A caracterização detectou nos ensaios a estrutura principal de cromo, níquel e ferro (maior porcentagem atômica). Sua distribuição se mostrou um pouco variada de um ponto de análise para outro. Houve variação significativa em porcentagem atômica nos compostos Manganês, Ferro e Níquel. O pico referente ao  $K\alpha$  do manganês ( $K\alpha = 5,89$  keV) é muito próximo do pico  $K\beta$  do Cromo ( $K\beta = 5,94$ ). O que pode ocorrer um certo nível de incerteza quanto a porcentagem atômica de Mn e Cr disposto na amostra. A presença de oxigênio é detectada devido a camada de oxido presente na superfície do material em uma das superfícies da amostra. Existem pontos escuros onde podemos detectar zonas com oxidações e podem ser vistos nas áreas escolhidas para análise da figura 34 do apêndice A, subitem A.1.

c) *Amostra NBS 1263*

Tabela 5 – Resultado de EDS da amostra NBS 1263

Amostra 1263 (%C atômica)	Oxigênio	Enxofre	Cromo	Manganês	Ferro	Níquel
Região 1	1,7	-	1,1	2,6	93,1	1,4
Erro (%)	0,4	-	0,1	0,1	2,7	0,1
Região 2	-	-	1,5	2,3	95,9	0,3
Erro (%)	-	-	0,1	0,1	3,2	-
Região 3	-	-	1,6	1,9	96,1	0,4
Erro (%)	-	-	0,1	0,1	2,6	-

Com relação a amostra 1263 o resultado também foi bem satisfatório no que diz respeito de caracterizar seus elementos de ligas principais de sua estrutura. O resultado, visto na tabela 5, revelou a presença de Ferro (maior contagem em concentração de massa), manganês, níquel e cromo. Não houve grandes variações de um ponto de análise para outro. A presença de oxigênio em uma determinada região da amostra indica oxidação na superfície do material uma vez que esse elemento não é parte integrante da estrutura da amostra.

*d) Amostra NBS D 809b*

Tabela 6 – Resultado de EDS da amostra NBS D 809b

Amostra D 809b (%C atômica)	Carbono	Ferro	Níquel
Região 1	14,4	83,3	2,3
Erro (%)	1,9	2,4	0,1

A amostra D 809b obteve uma inconsistência em seu processo de caracterização (tabela 6). O resultado da análise encontrou carbono em sua estrutura quando na verdade essa amostra não possui esse elemento como vimos na tabela 2 referente as amostras padronizadas NBS. Apesar disso a caracterização acertou em determinar Ferro e Níquel na sua estrutura principal sendo ferro o elemento de maior concentração.

*e) Amostra NBS D 837*

Tabela 7 – Resultado obtido pelo EDS na amostra NBS D 837

Amostra D 837 (%C atômica)	Carbono	Silício	Vanádio	Cromo	Ferro	Tálio
Região 1	15,3	2,7	7,7	7,9	65,9	0,5
Erro (%)	0,8	0,1	0,2	0,2	2,1	0,1
Região 2	15,9	2,7	7,7	7,9	65,9	-
Erro (%)	0,9	0,1	0,2	0,2	2,1	-



A caracterização da amostra D 837 foi a que mais obteve resultados inconsistentes, de acordo com a tabela 7. A análise pelo MEV/EDS obteve como resultado elementos como carbono e tálio, em contagens pequenas referentes a concentração atômica da amostra. Porém esses elementos não constituem a estrutura da amostra. Além disso a análise não detectou traços de Cobalto ( $K\alpha = 6,93$  keV), elemento este que possui massa equivalente ao Tungstênio e Vanádio nos quais foi detectado na caracterização.

No que diz respeito aos resultados das análises obtidas pelo MEV/EDS podemos constatar que são bem completos. Nos fornecem imagem superficiais das amostras, espectros e estimativas da concentração de massa dos elementos obtido através do EDS. Esse último nos permitiu analisar, através da tabela 8, a diferença de concentração de massa entre o que é tabelado pela norma NBS e o que foi obtido na caracterização por EDS.

Tabela 8 – Comparação entre a concentração de massa dos elementos das amostras NBS

<b>COMPARAÇÃO ENTRE A TABELA NBS E O RESULTADO POR MEV/EDS</b>					
<b>AMOSTRA</b>	<i>NBS 1106</i>	<i>NBS 1185</i>	<i>NBS 1263</i>	<i>NBS D 809b</i>	<i>NBS D 837</i>
<i>%MASSA TABELA NBS</i>	59Cu / 40Zn	66Fe / 17Cr / 13Ni	95,3Fe / 1,5Mn / 1,3Cr	95,7Fe / 3,3Ni	81Fe / 7,8Cr / 3V
<i>%MÉDIO MASSA - EDS</i>	54Cu / 32Zn	64Fe / 18Cr / 11Ni	95,5Fe / 2,2Mn / 1,45Cr	93,8Fe / 2,7Ni	76Fe / 8,4Cr / 8V
<i>Desvio Padrão</i>	0,04 - Cu / 0,06 - Zn	0,01 - Fe / 0,01 - Cr / 0,01 - Ni	0,001 - Fe / 0,005 - Mn / 0,001 - Cr	0,01 - Fe / 0,004 - Ni	0,04 - Fe / 0,004 - Cr / 0,04 V

Em todas as amostras os experimentos demonstraram homogeneidade dos aços tanto na distribuição dos elementos de liga quanto nos espectros obtidos. É possível notar que de um ponto de análise da amostra para outro pode ocorrer variações quanto a porcentagem atômica de algum componente.

## 4.2 Espectroscopia - Mini X

O equipamento Mini X nos fornece como resultado o espectro com os compostos mais evidentes da estrutura da amostra caracterizada. Esses espectros gerados nos fornecem a contagem de fótons emitidos em determinada energia característica (camadas  $K\alpha$  e  $K\beta$ ) de um material. A técnica por fluorescência no Mini X é de caráter qualitativo, ou seja, apenas caracterizamos a presença dos elementos que compõem a amostra sem determinar a sua concentração de massa. Porém podemos entender que os elementos que apresentam maior contagem são os elementos que mais predominam (maior concentração em massa) no material em análise. As amostras não tiveram nenhum tipo de preparação especial para o processo de caracterização. Os resultados das amostras estão descritos nas tabelas 9, 10, 11, 12 e 13, respectivamente.

### *a) Resultado da amostra 1106*

A amostra NBS 1106, aço não-ferroso, teve como resultados os espectros mostrado nas figuras 38, 39 e 40 situados no subitem A.2 do Apêndice I. A tabela 9 simplifica os resultados obtidos nos espectros.

Tabela 9 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1106

NBS 1106 - ponto 1	pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 8,05	K $\alpha$ = 8,64	K $\beta$ = 8,91	K $\beta$ = 9,57
Contagem	81350	56741	11606	4397
Elemento	Cobre	Zinco	Cobre	Zinco
NBS 1106 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia	K $\alpha$ = 8,05	K $\alpha$ = 8,64	K $\beta$ = 8,91	K $\beta$ = 9,57
Contagem	79441	55668	11161	4275
Elemento	Cobre	Zinco	Cobre	Zinco
NBS 1106 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia	K $\alpha$ = 8,05	K $\alpha$ = 8,64	K $\beta$ = 8,91	K $\beta$ = 9,57
Contagem	82280	56948	11577	4467
Elemento	Cobre	Zinco	Cobre	Zinco

Como podemos foi caracterizado cada pico destacado nos espectros na ordem de ocorrência e foi denominado de pico 1, 2, 3, etc. Com isso podemos caracterizar os elementos presentes em sua composição, cobre e zinco em sua totalidade, e que está de acordo com a tabela 2 que determina os elementos presentes em cada material analisado nesse estudo. Elementos de liga com concentração de massa inferior a 1% não foram detectados. São os casos do manganês, níquel, ferro, estanho e chumbo.

A caracterização também nos mostra a notória homogeneidade da amostra uma vez que os picos possuem o mesmo perfil em 3 regiões diferentes do material.

#### *b) Resultado da amostra 1185*

O aço NBS 1185 apresentou 7 picos, como é mostrado nas figuras 41, 42 e 43 situados no subitem A.2 do Apêndice I. Os espectros nos indicam que o material bastante homogêneo, uma vez que mesmo em regiões diferentes os resultados são semelhantes. A tabela 10 demonstra os resultados obtidos na análise.

Esse aço possui uma mistura de muitos elementos de liga por ser um aço inoxidável. Os elementos com maior concentração de massa são o ferro, o níquel e o cromo. Mesmo assim o Mini X foi capaz de caracterizar traços de Manganês e Molibdênio (mesmo com uma contagem extremamente baixa), porém esses elementos possuem concentração de massa acima de 1%.

Tabela 10 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1185

NBS 1185 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,90$	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\alpha = 7,48$	$K\beta = 8,26$	$K\alpha = 17,47$
Contagem	23526	4658	65036	9205	8953	1489	613
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Níquel	Níquel	Molibdênio
NBS 1185 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,90$	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\alpha = 7,48$	$K\beta = 8,26$	$K\alpha = 17,47$
Contagem	24803	4618	66382	9282	9334	1496	603
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Níquel	Níquel	Molibdênio
NBS 1185 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,90$	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\alpha = 7,48$	$K\beta = 8,26$	$K\alpha = 17,47$
Contagem	21267	3850	57494	7969	8014	1259	513
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Níquel	Níquel	Molibdênio

O mesmo caso ocorreu para o aço 1185: elementos com massa inferior a 1% não foram detectados pela fluorescência como o fósforo (P), enxofre (S), cobre (Cu), Silício (Si) e Carbono (C).

*c) Resultado da amostra 1263*

A amostra de aço NBS 1263 teve como o resultado a fluorescência de 3 elementos, que são os seus principais em concentração de massa. São eles: Ferro (95%), Manganês (1,5%) e Cromo (1,3%). A tabela 11 mostra o resultado descrito nas figuras 44, 45 e 46.

Tabela 11 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS 1263

NBS 1263 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,89	K $\alpha$ = 6,4	K $\beta$ = 7,05
Contagem	2631	2259	113105	14870
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro
NBS 1263 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,89	K $\alpha$ = 6,4	K $\beta$ = 7,05
Contagem	2667	2431	114555	14997
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro
NBS 1263 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,89	K $\alpha$ = 6,4	K $\beta$ = 7,05
Contagem	2546	2151	111701	14814
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro

Os demais elementos não foram caracterizados por não possuírem concentração de massa significativa. Foram os casos dos elementos carbono, silício, fosforo, enxofre, cobre e níquel.

*d) Resultado da amostra D 809b*

O aço NBS D 809b também possui um número elevado de elementos de liga na sua composição porem só os elementos ferro e níquel foram detectados pela técnica de fluorescência. Esses dois compõem cerca de 99% da massa do aço D 809b. os demais elementos juntos possuem 1% da massa restante da amostra e por isso fica evidente o motivo de não serem detectados no experimento. A tabela 12 representa o resultado dos testes realizados na amostra.

Tabela 12 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS D 809b referente as figuras 47, 48 e 49 situados no subitem A.2 do Apêndice I

NBS D 809b- ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Energia (keV)	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\beta = 7,48$
Contagem	120727	16655	2017
Elemento	Ferro	Ferro	Níquel
NBS D 809b- ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Energia (keV)	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\beta = 7,48$
Contagem	120000	16191	2006
Elemento	Ferro	Ferro	Níquel
NBS D 809b- ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Energia (keV)	$K\alpha = 6,40$	$K\beta = 7,05$	$K\beta = 7,48$
Contagem	115898	16036	1918
Elemento	Ferro	Ferro	Níquel

e) *Resultado da amostra D 837*

A caracterização por fluorescência do aço D 837 não fugiu da característica das demais amostras. A fluorescência ocorreu nos elementos com massa superior a 1% (manganês e silício). Mesmo a contagem de fótons ficando extremamente baixa em comparação aos outros elementos, no caso do molibdênio, esse composto foi detectado pelo espectrômetro. A tabela 13 detalha os experimentos feitos na amostra NBS D 837.

Tabela 13 – Resultado da fluorescência por mini X no aço NBS D 837 referente as figuras 50, 51 e 52 situados no subitem A.2 do Apêndice I

NBS D 837 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,90	K $\alpha$ = 6,40	K $\beta$ = 7,05	K $\alpha$ = 17,47
Contagem	3998	12661	2087	82343	11764	425
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Molibdênio
NBS D 837 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,90	K $\alpha$ = 6,40	K $\beta$ = 7,05	K $\alpha$ = 17,47
Contagem	3967	12561	2063	81794	12178	468
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Molibdênio
NBS D 837 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,90	K $\alpha$ = 6,40	K $\beta$ = 7,05	K $\alpha$ = 17,47
Contagem	3868	12358	2056	82400	12073	474
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Ferro	Molibdênio

Todas amostras produziram resultados satisfatórios que no que diz respeito a caracterização dos principais elementos que compõem seus aços. E fica evidente que a uma limitação quanto a porcentagem mínima de massa para que um elemento seja detectado pela caracterização por fluorescência de raio X pelo equipamento Mini X, além da restrição em detectar elementos com energias características muito baixas.

Todos os resultados da análise por fluorescência pelo Mini X apresentam os picos mais característicos do material. O programa DppMCA da AMPTEK não identifica automaticamente os picos relevantes dos espectros obtidos. Esse trabalho fica a cargo de quem opera o equipamento.

Os espectros obtidos de todas as amostras demonstraram uma homogeneidade dos materiais. Em qualquer ponto em que foi utilizado o processo de caracterização os espectros obtidos eram praticamente semelhantes, não apresentando variações significativas na contagem de fótons (picos).

Um ponto extremamente positivo é a versatilidade com que esse equipamento pode ser utilizado. Por ter equipamentos pequenos e de fácil mobilidade é possível desenvolver uma configuração que atenda tanto uma bancada de laboratório quanto uma área

industrial. Sua adaptação para o processo de caracterização é muito abrangente, visto que são aparelhos que cabem na palma da mão.

### **4.3 Espectroscopia - ARTAX 200**

A análise obtida do ARTAX 200 nos fornece o espectro detalhado com os compostos principais da estrutura da amostra caracterizada. Para a caracterização não houve a necessidade de nenhuma preparação especial da peça além dela possuir uma superfície plana e uniforme. Assim como o mini X, os espectros do ARTAX 200 foram satisfatórios em detectar os elementos de maior concentração de massa. A sua caracterização também é de caráter qualitativo. As tabelas 14, 15, 16, 17 e 18 mostram respectivamente o resultado do experimento realizado

#### *a) Resultado da amostra 1106*

A amostra 1106 nos fornece como resultado (tabela 14) os picos característicos de cobre (Cu) e zinco (Zn), condizente com a estrutura principal do material. As figuras 53, 54 e 55 representam a obtenção dos espectros em 3 pontos diferentes da amostra. E todas elas demonstram o resultado contundente de uma liga de Cobre/Zinco que está de acordo com a norma NBS da amostra. Esse resultado demonstra a homogeneidade da amostra. A análise detectou traço fraco da presença de estanho (Sn), que também é compatível com a composição do aço 1106. O ARTAX 200 não captou os outros elementos de liga com concentração de massa inferior a 1%. Elementos como chumbo, ferro, níquel e manganês não foram caracterizados embora façam sejam elementos de liga da amostra.



Tabela 14 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1106

NBS 1106 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 8,04	K $\alpha$ = 8,63	K $\alpha$ = 25,27	L $\alpha$ = 3,44
Contagem	1322770	994433	675	525
Elemento	Cobre	Zinco	Estanho	Estanho
NBS 1106 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 8,04	K $\alpha$ = 8,63	K $\alpha$ = 25,27	L $\alpha$ = 3,44
Contagem	1355718	1021255	628	805
Elemento	Cobre	Zinco	Estanho	Estanho
NBS 1106 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	K $\alpha$ = 8,04	K $\alpha$ = 8,63	K $\alpha$ = 25,27	L $\alpha$ = 3,44
Contagem	1313350	991832	628	558
Elemento	Cobre	Zinco	Estanho	Estanho

## b) Resultado da amostra 1185

Tabela 15 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1185

NBS 1185 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29
Contagem	251467	15564	740969	100653	16211	261
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Níquel	Molibdênio	Molibdênio
NBS 1105 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29
Contagem	252096	15077	743151	101863	18688	162
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Níquel	Molibdênio	Molibdênio
NBS 1185 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
Energia (keV)	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29
Contagem	248431	15351	731621	100213	14773	176
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Níquel	Molibdênio	Molibdênio

A caracterização da amostra 1185 foi satisfatória pois detectou todas os elementos principais da estrutura dessa amostra que é um aço inoxidável. Os espectros obtidos

mostraram picos sólidos de Ferro (Fe), Cromo (Cr), Níquel (Ni), manganês (Mn) e Molibdênio (Mo). A detecção de traços de Molibdênio onde sua concentração em massa é de apenas 2%, segundo a norma NBS, pode ser explicado em parte pela concentração desse elemento na amostra e também porque o anodo do equipamento é de molibdênio. Todos os compostos detectados o percentual de massa era superior a 10%. Para os demais elementos de liga que estão presentes na composição da amostra 1185, suas concentrações em massa são muito pequenas e por sua vez não conseguem ser detectadas pela fluorescência. Na tabela 15 estão os resultados obtidos.

c) *Resultado da amostra 1263*

Tabela 16 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS 1263

NBS 1263 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,9$	$K\alpha = 6,4$	$K\alpha = 8,04$
Contagem	26621	23737	1413539	1336
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Cobre
NBS 1263 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,9$	$K\alpha = 6,4$	$K\alpha = 8,04$
Contagem	27260	23989	1443637	1374
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Cobre
NBS 1263 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Energia (keV)	$K\alpha = 5,41$	$K\alpha = 5,9$	$K\alpha = 6,4$	$K\alpha = 8,04$
Contagem	26981	24354	1432048	1248
Elemento	Cromo	Manganês	Ferro	Cobre

O aço de baixa liga NBS 1263 obteve o resultado (tabela 16) de uma contagem alta do composto Ferro como se era esperado uma vez que a sua concentração em massa desse elemento é de aproximadamente 95%. Os elementos Cr, Cu, Mn e V foram detectados mesmo tendo cada uma porcentagem mássica inferiores a 2%. Outro ponto a ser analisado é o fato de

que essa amostra 1263 seja uma liga denominada pela NBS como uma liga de Cromo-Vanádio. Porém em sua tabela não nos mostra a quantidade de vanádio em porcentagem de massa contida no material.

d) *Resultado da amostra D 809b*

Tabela 17 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS D 809b

NBS D 809b - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	652	1581	1503772	13516	5526	73	4499	52
Elemento	Vanádio	Cromo	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio
NBS D 809b - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	687	1617	1522227	13131	5674	94	4506	78
Elemento	Vanádio	Cromo	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio
NBS D 809b - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	397	1613	1487516	12698	5317	67	4515	30
Elemento	Vanádio	Cromo	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio

A amostra de aço baixa liga NBS D 809b os resultados foram satisfatórios. Esse aço é denominado um aço baixa liga de níquel e os espectros obtidos foram simplificados na tabela 17 onde é possível ver os picos com contagem mais significativas para o Fe (95% de massa) e o Ni (3% de massa). Além disso a caracterização mostrou a presença de cromo, manganês, vanádio, molibdênio (parte proveniente do anodo do equipamento) e cobalto, elementos presentes na amostra, mas cada um deles com um percentual mássico abaixo de 1%.

e) Resultado da amostra D 837

O aço ferramenta NBS D 837 nos mostrou exatamente os elementos destacados em sua classificação. Ele é classificado como um aço especial de Cr8-Mo2-W3-Co3. Na caracterização por fluorescência por ARTAX 200 os elementos destacados foram determinados no experimento onde a contagem de ferro e cromo permaneceram maiores por se tratarem dos elementos com maior concentração mássica do material. Os traços de cromo, tungstênio, molibdênio e cobalto foram detectados em contagens significativas como mostrado na tabela 18. E além disso o experimento detectou vanádio que também é um elemento presente na composição desse aço com porcentagem atômica semelhante ao dos elementos tungstênio e cobalto.

Assim como nas demais amostras, elementos de liga inferior a 1% em massa não foram detectados com silício e manganês.

Tabela 18 – Resultado da fluorescência por ARTAX 200 no aço NBS D 837

NBS D 837 - ponto 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8	Pico 9
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	38963	122729	6058	950664	38050	14063	105	11859	193
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio
NBS D 837 - ponto 2	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8	Pico 9
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	38521	120373	5836	936849	37585	13959	124	11666	75
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio
NBS D 837 - ponto 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	Pico 8	Pico 9
Energia (keV)	K $\alpha$ = 4,95	K $\alpha$ = 5,41	K $\alpha$ = 5,9	K $\alpha$ = 6,4	K $\alpha$ = 6,93	K $\alpha$ = 17,48	L $\alpha$ = 2,29	L $\alpha$ = 8,39	M $\alpha$ = 1,77
Contagem	38467	120768	5916	928908	37051	13795	166	11816	78
Elemento	Vanádio	Cromo	Manganês	Ferro	Cobalto	Molibdênio	Molibdênio	Tungstênio	Tungstênio

Foi observado a homogeneidade das amostras uma vez que a medida de 3 regiões diferentes foi praticamente igual. Em contrapartida o ARTAX 200 automaticamente já identifica os elementos de acordo com a intensidade e energia obtidas nos espectros, através

do seu software SPECTRA 5.3, o que de fato agiliza o processo de caracterização. Além disso esse equipamento consegue detectar camadas mais internas (camada L e M) das moléculas dos elementos, o que indica uma maior precisão na caracterização.

O ARTAX 200 possui mais limitações para adaptar seu conjunto de equipamentos do que o Mini X. Apesar de ser possível poder utilizar esse equipamento em áreas industrial sua montagem não será uma tarefa das mais fáceis. O tubo de raios X está conectado em um braço mecânico que por sua vez é apoiado em um tripé. O gerador é independente desse sistema apenas ligado ao tubo por cabos elétricos. Mesmo em um ambiente de laboratório o ARTAX 200 necessita de um espaço generoso para que a configuração do equipamento fique acomodado. Para um ambiente industrial muitas vezes não existe essa facilidade.

Em todos os experimentos foi demonstrado que os elementos de liga de baixa porcentagem de massa das amostras caracterizadas não são captados pelo ARTAX 200.

Outra limitação é a detecção de material menores que o número atômico do Magnésio e maiores que o número atômico do Urânio, ou seja,  $12 \leq Z \leq 92$ . (BATISTA, 2012)

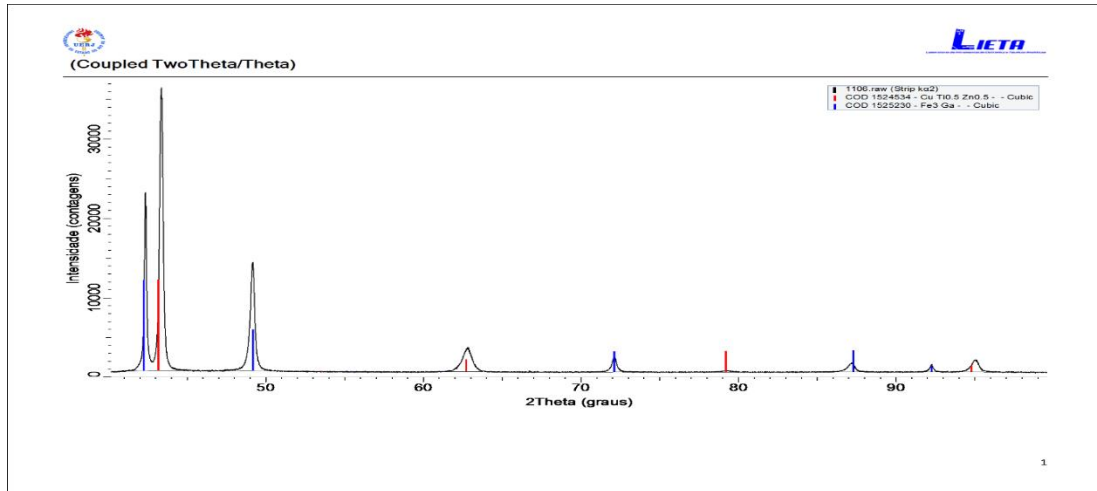
#### **4.4 Difração de Raio X**

A técnica de caracterização por difração de raio X tem como principal característica a obtenção de espectro e a análise da estrutura cristalina principal do material averiguado. A maioria dos materiais metálicos possuem inúmeras substâncias em sua composição final para a formação de um aço resistente e com inúmeras características físico-químicas que melhoram e definem a sua melhor aplicabilidade.

O equipamento é de uso exclusivo para laboratório por ser desenvolvido para bancadas com uma câmara que só permite dimensões de amostras pequenas, comumente utilizadas em pó. Por esse motivo o D2 PHASER fica limitado a desenvolver trabalhos somente em um ambiente de laboratório. Para esse trabalho essas amostras, além de manter suas superfícies limpas e uniformes, precisaram ser cortadas ao meio afim de diminuir sua espessura para que os mesmos pudessem se adequar na câmara do equipamento e iniciar o processo experimental. Os resultados da análise de todas as amostras pelo difratômetro estão representados nas figuras 26, 28, 29, 30 e 31.

a) Resultado da amostra 1106

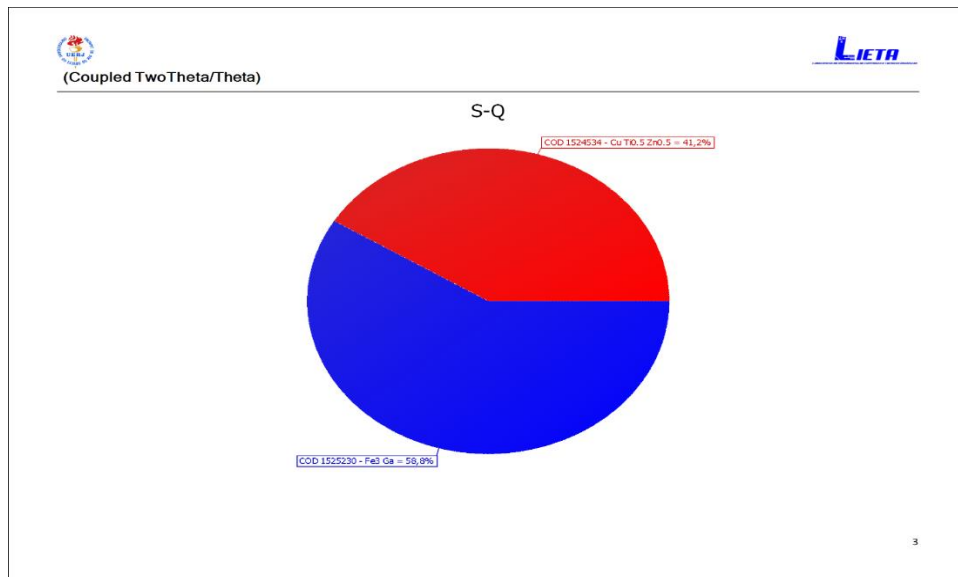
Figura 26 – Resultado de caracterização por difração de raio X da amostra 1106



Fonte: O autor, 2019.

A amostra NBS 1106 obteve um resultado um tanto quanto inconsistente. Esse material é uma liga não ferrosa a base de cobre e zinco, como podemos ver na tabela 2. Contudo o produto do experimento por difração de raio X demonstrado nas figuras 26 indicam outro resultado. Obtivemos picos onde o produto obtido sugere que a estrutura não tenha uma clareza no resultado. Alguns picos indicam uma estrutura cristalina cúbica de CuTi 0,5; Zn 0,5 e outros picos indicaram uma estrutura cristalina cúbica de Fe<sub>3</sub>Ga. A figura 27 abaixo mostra a probabilidade de as estruturas encontradas serem a correta da amostra NBS 1106.

Figura 27 – Análise da estrutura cristalina da amostra 1106 obtida pela caracterização por difração de raio X



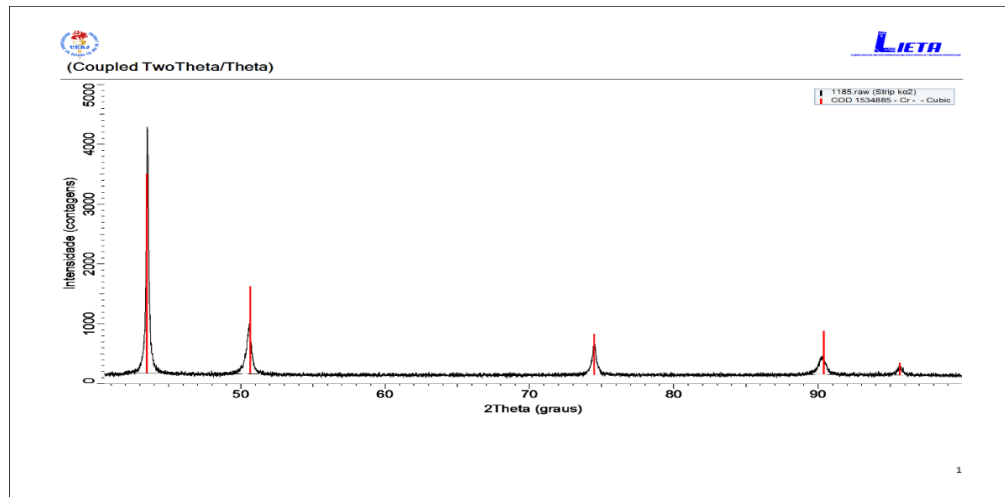
Fonte: O autor, 2019.

De acordo com a tabela 2 de composição das amostras NBS o material NBS 1106 não possui traços dos elementos Ga (gálio) e Ti (titânio) na sua composição.

*b) Resultado da amostra 1185*

O resultado da análise (figura 28) do difratômetro na amostra NBS 1185, que é um aço inoxidável, detectou que todos os picos do espectro são provenientes de uma estrutura cúbica predominante de Cromo. Os picos representados na figura 60 foram detectados nos pontos  $2\theta$  em graus, numa escala de intensidade decrescente: 17,5°, 50,6°, 74,5°, 90,5° e 94,7° aproximadamente.

Figura 28 – Resultado de caracterização por difração de raio X da amostra 1185

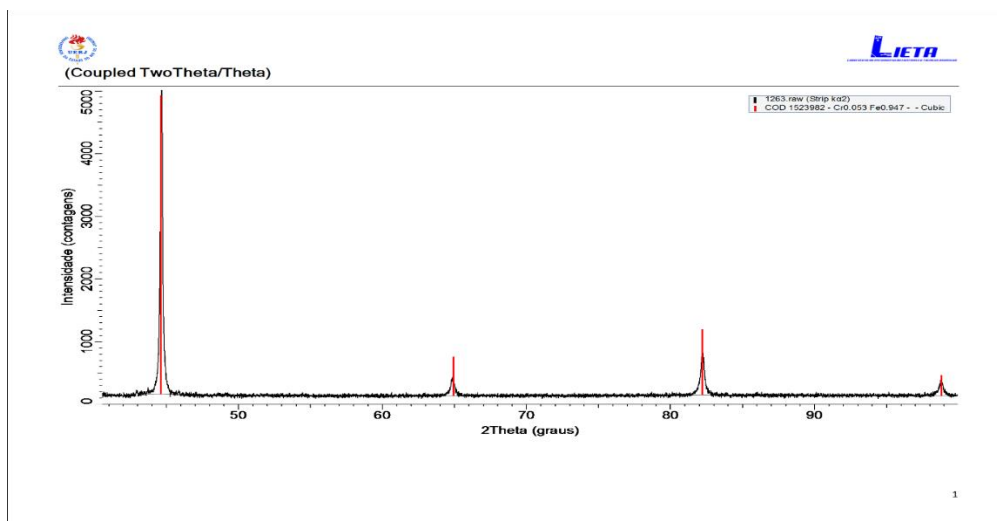


Fonte: O autor, 2019.

c) *Resultado da amostra 1263*

O resultado do aço de baixa liga NBS 1263 possui um espectro na figura 29 que condiz com uma estrutura cubica de Ferro em quase sua totalidade com um traço de Cromo. Os pontos  $2\theta$  em graus detectados, numa escala de intensidade decrescente, foram:  $22,5^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $82,1^\circ$  e  $98,8^\circ$  aproximadamente.

Figura 29 – Resultado de caracterização por difração de raio X da amostra 1263

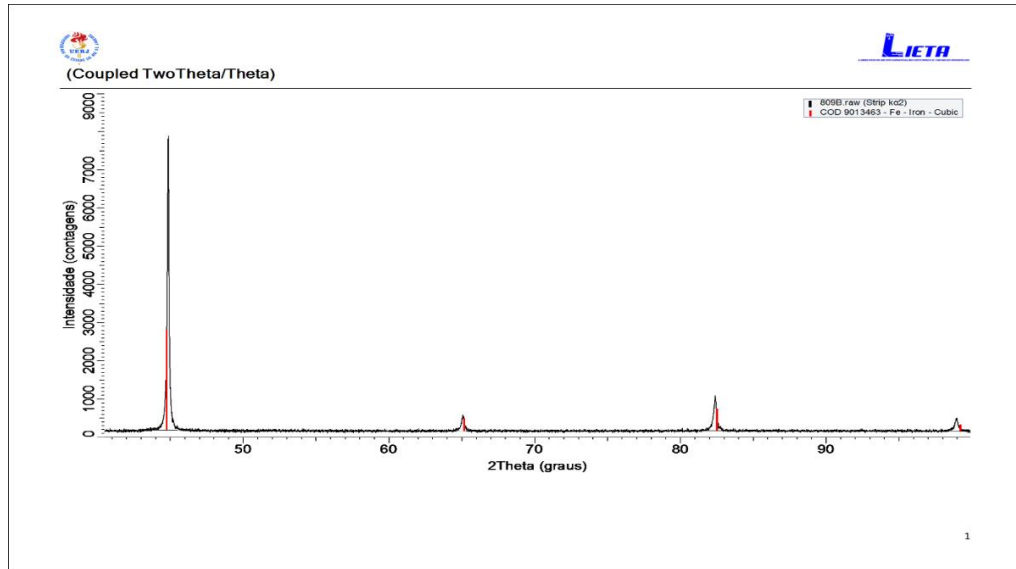


Fonte: O autor, 2019.



d) Resultado da amostra D 809b

Figura 30 – Resultado de caracterização por difração de raio X da amostra D 809b

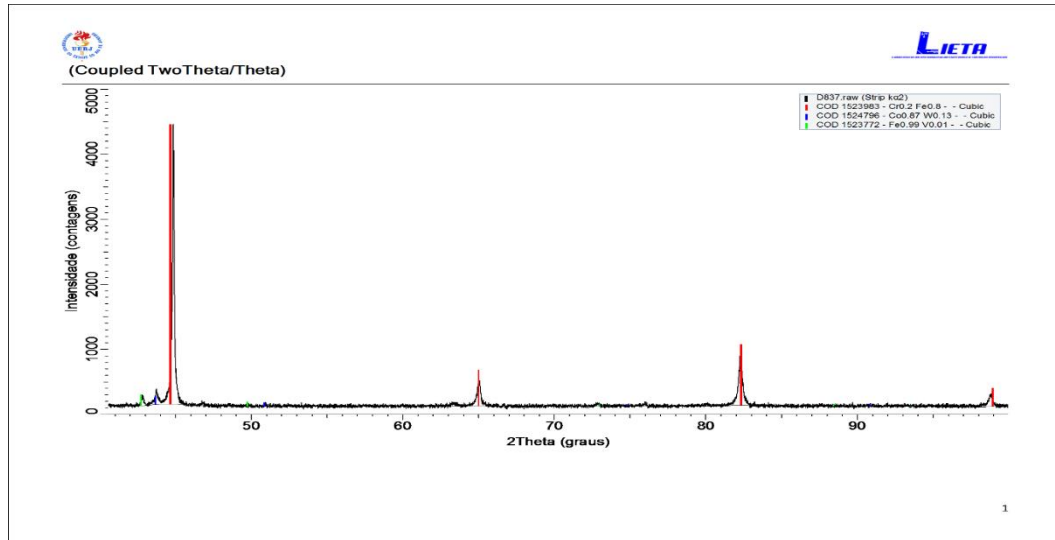


Fonte: O autor, 2019.

Na amostra NBS D 809b o resultado detectou picos nos pontos  $2\Theta$ , em ordem decrescente de nível de intensidade nos pontos:  $24,8^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $82,5^\circ$  e  $99,3^\circ$ , aproximadamente como podemos ver na figura 30. Esse resultado constatou uma estrutura cubica de ferro condizente com a tabela NBS no qual constata que esse material é um aço baixa liga composto de 95% de Fe em sua composição.

e) Resultado da amostra D 837

Figura 31 – Resultado de caracterização por difração de raio X da amostra D 837

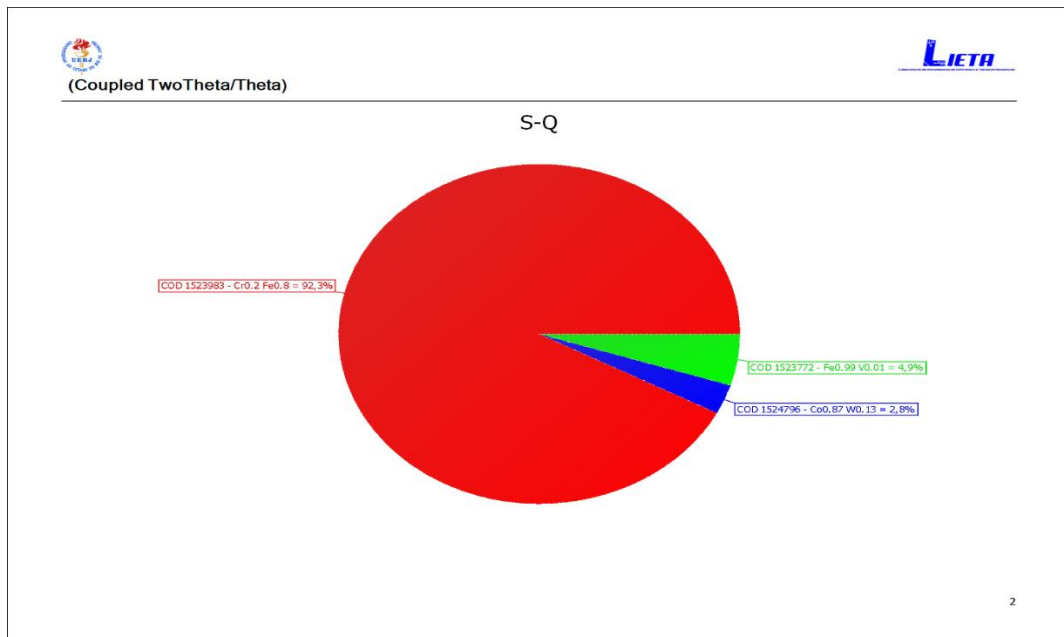


Fonte: O autor, 2019.

A amostra D 837 mostrou alguma discrepância, embora não muito significativa, quanto a caracterização por difração de raio X. Em seu resultado experimental obtivemos picos associados a 3 tipos de estruturas cristalinas, como podemos ver na figura 31. Dois picos de pequena intensidade, pontos  $2\theta$  de  $13,3^\circ$  e  $18,2^\circ$  aproximadamente, indicaram estruturas cristalinas cúbicas de  $\text{Fe}(0,99\%)\text{V}(0,01\%)$  e  $\text{Co}(0,87\%)\text{W}(0,13\%)$ , respectivamente. Os demais picos estão associados a uma estrutura cristalina de  $\text{Cr}(0,2\%)\text{Fe}(0,8\%)$ . O difratômetro obteve a análise de probabilidade de qual estrutura é a estrutura cristalina do aço NBS D 837. A figura 31 mostra qual é a estrutura com maior probabilidade de ser a correta do aço D 837.

A estrutura  $\text{Cr}20\%\text{Fe}80\%$  é a que melhor se encaixa na amostra do aço ferramenta analisado em questão. Se faz necessário lembrar que os elementos cobalto (Co), tungstênio (W) e vanádio (V) são parte da composição do aço D 837.

Figura 32 – Análise da estrutura cristalina da amostra D 837 obtida pela caracterização por difração de raio X



Fonte: O autor, 2019.

Como podemos ver a estrutura Cr20%Fe80% é a que melhor se encaixa na amostra do aço ferramenta analisado em questão. Se faz necessário lembrar que os elementos cobalto (Co), tungstênio (W) e vanádio (V) são parte da composição do aço D 837.

As caracterizações provenientes do difratômetro obtiveram resultados satisfatórios em obter um espectro com o composto principal e determinar a geometria estrutura cristalina principal das amostras. Apenas a amostra NBS 1106 apresentou um resultado diferente do esperado. Nas demais amostras analisadas o resultado de caracterização não ocorreu nenhum tipo de dúvidas.

## CONCLUSÃO

A utilização da caracterização por raios X através de quatro equipamentos diferentes nos permite aumentar o potencial de análise das estruturas das amostras. Cada tipo de técnica, ainda que tenha o mesmo princípio fundamental de utilização de raios X, produz cenários diferentes para averiguar melhor a estrutura cristalina, a composição, a distribuição (homogênea ou não) de um determinado material.

Todas as técnicas utilizadas foram para observar o caráter qualitativo das amostras padronizadas, embora a técnica de MEV/EDS nos forneça estimativas aproximadas sobre a concentração atômica dos elementos detectados, como podemos ver na tabela 8.

A técnica utilizando MEV/EDS nos fornece imagem da peça (zona escolhida para detecção) e possui uma caracterização por dispersão de energia através da obtenção de um espectro e tabela com as concentrações dos compostos nas amostras. O padrão da caracterização é bom para determinar os elementos, porém o equipamento caracterizou elementos que não estavam contidos nas amostras como foi o caso das amostras NBS 1106, D 809b e D 837. Ao que tudo indica o processo de caracterização dessas amostras precisa ser refeita para que possamos comparar com a caracterização aqui descrita. Além disso o equipamento produz uma contagem de fótons muito baixa, visto que o tempo de caracterização é significativamente pequeno em relação aos demais equipamentos aqui analisados.

Outro fator é a dimensão da peça para se analisar amostras no MEV/EDS. O equipamento só consegue analisar dimensões pequenas de peças, pois o compartimento para depositar amostras é pequeno, o que torna inviável a análise de estruturas de maior porte em campo, como uma junta de união soldada, por exemplo. A técnica MEV/EDS é o mais indicado para experimentos em laboratório, não sendo recomendado para campo.

O ensaio por espectroscopia de raios X pelo equipamento mini X talvez seja o mais versátil e com maior custo benefício entre os quatro ensaios apresentados nesse projeto. O conjunto pode ser adaptado tanto para testes de bancada quanto para caracterização em campo. Seus resultados são satisfatórios para a caracterização dos principais componentes de um aço ou liga e tem rapidez para obter uma análise dos espectros. Contudo vale lembrar da limitação de detectar elementos com concentração em massa ou nível de energia característico muito baixos.

O equipamento ARTAX 200 tem o mesmo princípio de funcionamento do mini X, porém é um equipamento mais robusto que dificulta um pouco mais a sua adaptação para a área de trabalho. Por isso é mais indicado para testes em bancadas com amostras, o que não o limita para uma possível adaptação para campo, apesar de uma maior dificuldade. Dito isso o ARTAX 200 tem um resultado mais preciso, alcança camadas mais externas (L e M) dos elementos e imediata detecção dos elementos assim que obtivemos o espectro.

A técnica envolvendo difração de raio X nos fornece informações sobre a estrutura cristalina do material, determinando quais elementos são predominantes dessa estrutura, ou seja, quais elementos são a base da estrutura do aço. Nesse trabalho a análise por difração acusou um nível de incerteza em uma das amostras. O aço NBS 1106, aço não-ferroso, foi erroneamente caracterizado, como pode ser observado nas figuras 25 e 26, uma vez que sua estrutura base é de Cu e Zn, como descrito na tabela 2. É necessário que se faça nova análise com essa amostra no difratômetro e comparação com o resultado aqui obtido para que possamos avaliar o motivo da inconsistência.

Todas as técnicas obtiveram, no geral, sucesso em detectar os principais elementos presentes nas ligas caracterizadas o que demonstra uma acurácia alta, mas não perfeita. Mesmo os principais elementos sendo caracterizados é importante entender que o fato de não conseguir caracterizar todos os elementos nos limita uma vez que todos os elementos têm um papel fundamental para dar uma determinada característica física ou química em uma estrutura de um aço.

O ideal para que uma caracterização nos permita analisar com mais dados a composição e estrutura das amostras é a combinação de duas ou mais técnicas aqui descritas. O resultado a partir da combinação de um espectrômetro e do difratômetro aumenta muito a acurácia de obtermos análises sólidas para diminuir ou eliminar inconsistências de um processo de caracterização por raio X.

Para a sugestão de trabalhos futuros seria a utilização dessas amostras para uma simulação com método Monte Carlo afim de obter um espectro coerente com o de uma fluorescência e comparar com os resultados aqui obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREUCCI, R. *Radiologia Industrial*. Assessoria e Serviços Técnicos Ltda. Ed. Jul/2014.
- ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. Cengage Learning. 2008. Cap. 3.
- ASSIS, J. T; MONIN, V; PERREIRA, J. R; FILLIPOV, S. *Difratômetro de Raio X Portátil para Análise de Tensões em Condições de Campo*. 2003. 111 Pan American Conference for Non Destructive Testing – Rio de Janeiro.
- BATISTA, R. T. Caracterização de um Sistema de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia para Análise quantitativa de Ligas Metálicas. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. UERJ. 2012.
- CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002. 623 p.
- COL, J. A. *Avaliação rápida direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por Fluorescência de raio X por Dispersão de Energia*. 2013. 217 f. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas, UNICAMP. 2013.
- COSTA, E. S. *Avaliação de Tensões Residuais em Soldas GMAW e GMAW-CW por Birrefringência Acústica e Difração de raio X*. 2017. 235 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará. Belém. 2017.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956. Cap. 1.
- CUNHA, D. F. *Caracterização de aços inox através de espectroscopia por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)*. 2016. 39 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica). Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2016.
- DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparações de amostras*. Edição do Centro de Microscopia e Eletrônica e Microanálise (CEMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS. 2007.
- DHANJAL, S.K.; YOUNG, L. & STORER, P. Automatic Control of Cement Quality Using On-Line XRD, 2006.
- EINSTEIN, A. *Annalen der Physik* (Leipzig), v. 17, p 132-148, 1905.
- FERNANDES, F. F. *Medidas de Seção de Choque Total de Produção de Raios X Característicos da Camada K Induzidos por Íons Pesados*. 2017. 121 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.

- FERRETI, M. *Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais*. Revista CPC, São Paulo, n. 7, pp. 74-98, nov. 2008/abr. 2009
- KLAUSS, P. *Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Microanálise por Energia Dispersiva*. 2003. 27 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.
- MANTUANO, A; *Desenvolvimento de um Sistema de Espectrometria Compacto por Fluorescência de raio X*. 2010. 52 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Instituto Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2009.
- MISHCHENKO, A; OLIVEIRA, B. J; SCOTTI, A. *Preparação de Superfície para Medição de Tensões Residuais em Soldagem por DRX*. Artigo Técnico. Universidade Federal de Uberlândia. Soldagem & Inspeção. 2016.
- MORELHÃO, S. L. *Fundamentos da Física de Raios X*. Editora Blucher. 2014. 342 p.
- NASCIMENTO DIAS, B. L; OLIVEIRA, D. F; DOS ANJOS, M. J. *A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X*. Rev. Bras. Ensino Fís. vol.39 no.4 São Paulo 2017 Epub May 29, 2017.
- NASCIMENTO FILHO, V. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*. 1999. 25 f. Laboratório de Instrumentação Nuclear da CENA, 1999. 25 p. Material Didático.
- PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. Editora Hemus. 2000. 343 p.
- PARREIRA, P. S. *Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil*. 1ª Ed. Londrina. UEL. LFNATEC. 2006. v. 10.
- PEREZ, R. J. M. *Caracterização de Carbonetos por Difração de raios X em Aços Baixo Cr-Mo para uso em Altas Temperaturas*. 2005. 84 f. Pós-graduação (Mestrado). Departamento de Metalurgia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.
- RODRIGUES, B. H. G. *Caracterização dos Detectores de Raio X e do Sistema Imageador do Experimento MIRAX*. 121 f. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Astrofísica, Instituto Nacional de Pesquisas Especiais - INPE. 2013.
- SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos materiais – 6ª Edição; tradução Daniel Vieira; revisão técnica Dr. Nilson C. Cruz*. – São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- TASCH, P; DAMIANI, F. *Técnicas de Análises e Caracterização de Materiais: X ray Fluorescence Spectroscopy*. 2000. 25 f. Material Didático.
- THOMPSON, A; ATTWOOD, D; GULLIKSON, E; HOWELLS; M; KIM, K. J; KIRZ, J; KORTRIGHT, J; LINDAU, I; LIU, Y; PIANETTA, P; ROBINSON, A; SCOFIELD, J; UNDERWOOD, J; WILLIAMS, G; WINICK, H. *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National laboratory. University of California. 2009.

VAN VLACK, L. H. *Princípio de Ciência dos Materiais*. Editora Blucher, 1970. 13ª impressão, 2000.

ZARBIN, A. J. G.; *Química dos (Nano)materiais*. Química Nova. 2007. Vol. 30, No. 6, 1469-1479.

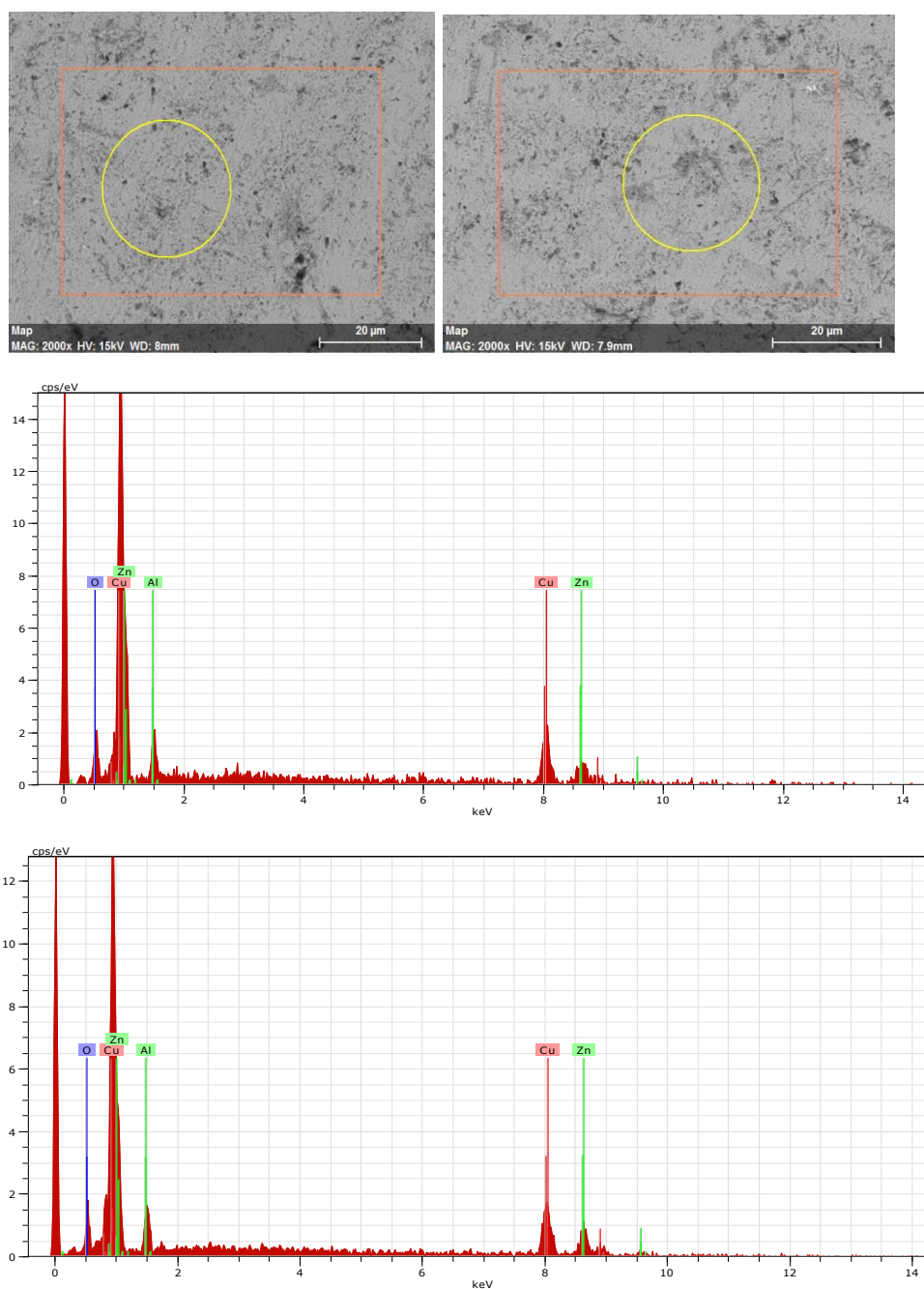


## APÊNDICE – Resultados obtidos nos ensaios

### A.1 – Resultado obtidos no ensaio de MEV/EDS

#### a) Resultado da amostra 1106

Figura 33 – Imagens das regiões escolhidas da amostra 1106 e espectros obtidos da EDS



Fonte: O autor, 2019.

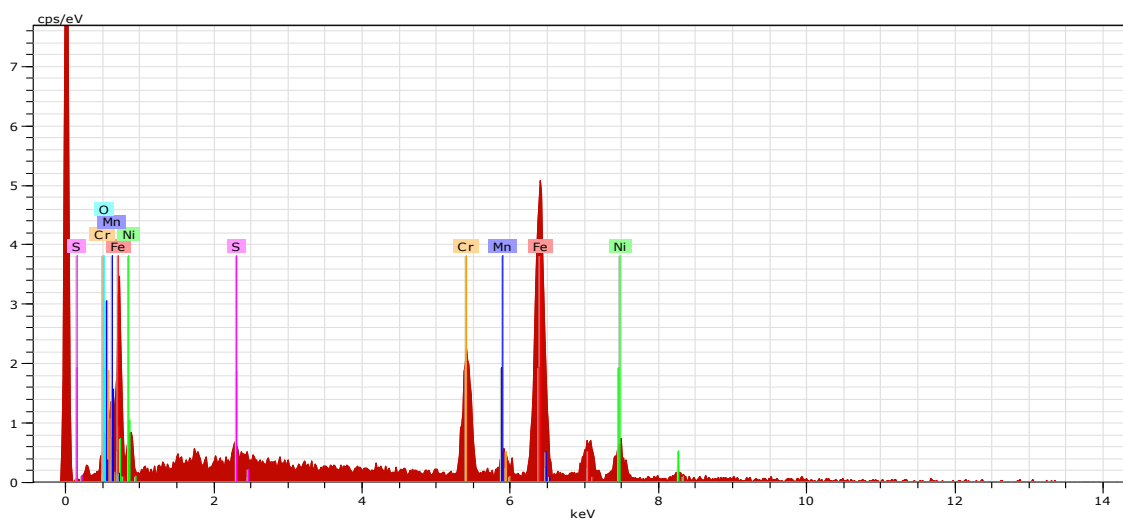
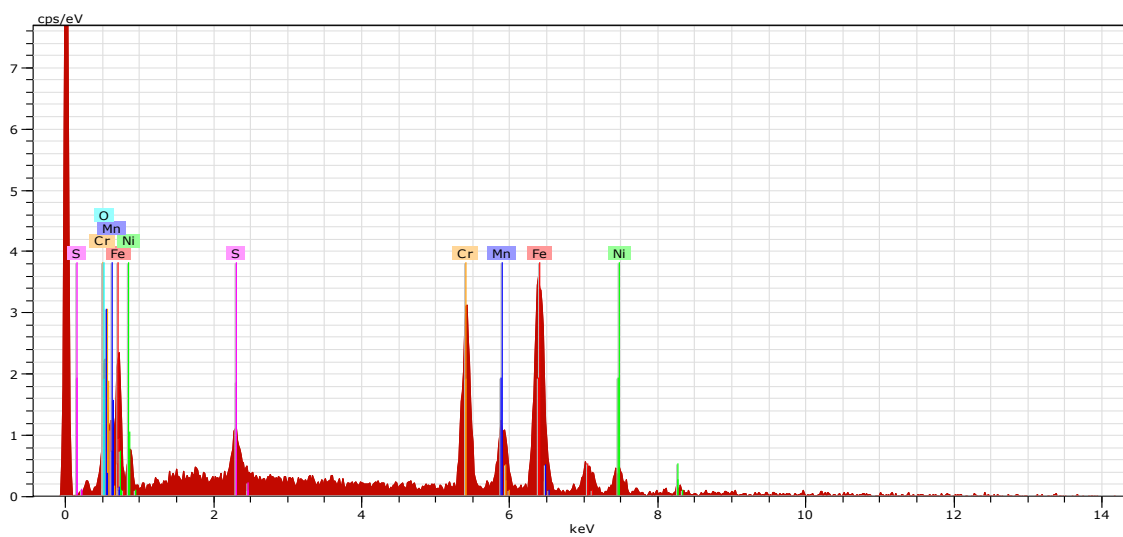
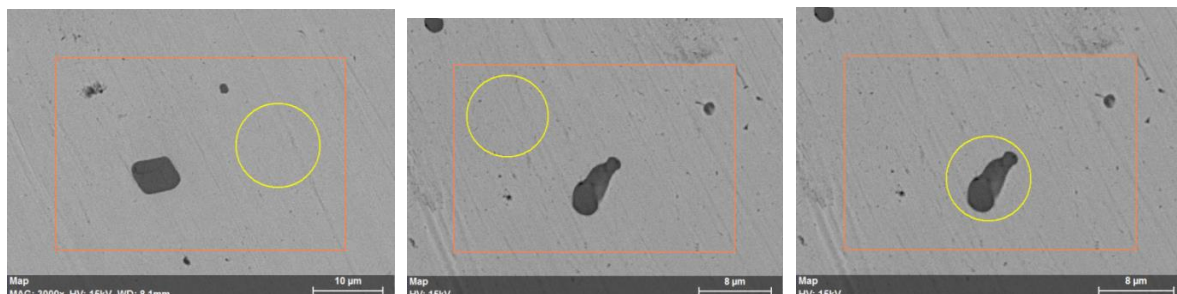
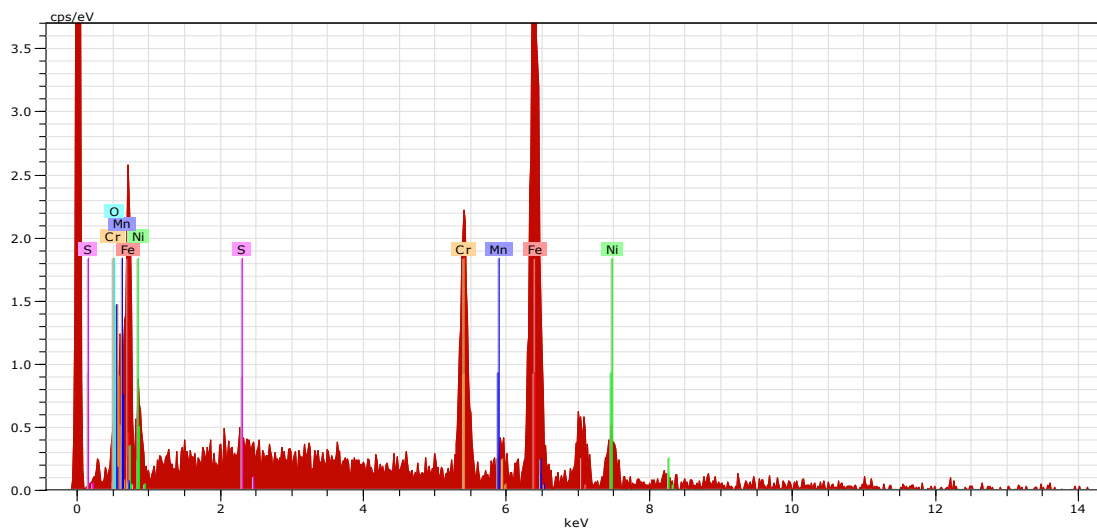
b) *Resultado da Amostra 1185*Figura 34 – Imagens das regiões analisadas da amostra 1185 e espectros obtidos da EDS  
(continua)

Figura 34 – Imagens das regiões analisadas da amostra 1185 e espectros obtidos da EDS  
(conclusão)



Fonte: O autor, 2019.

c) *Resultado da amostra 1263*

Figura 35 – Imagens das regiões analisadas da amostra 1263 e espectros obtidos da EDS  
(continua)

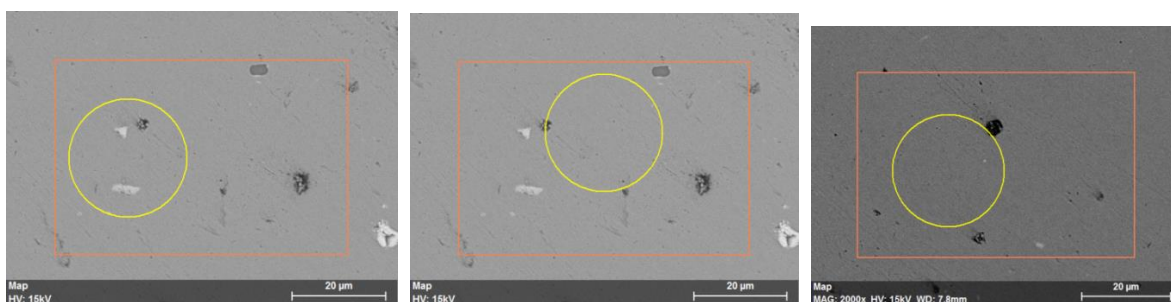
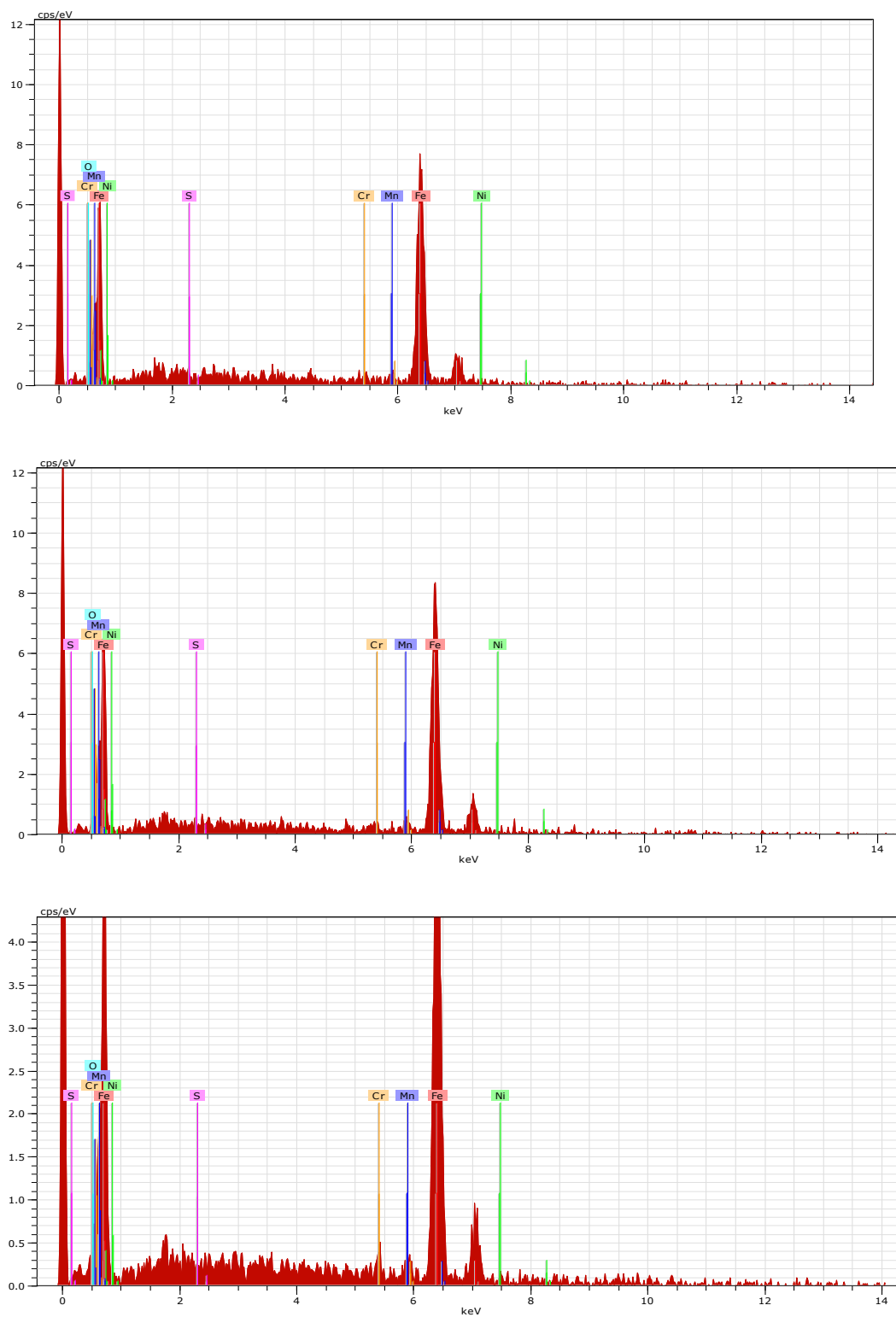


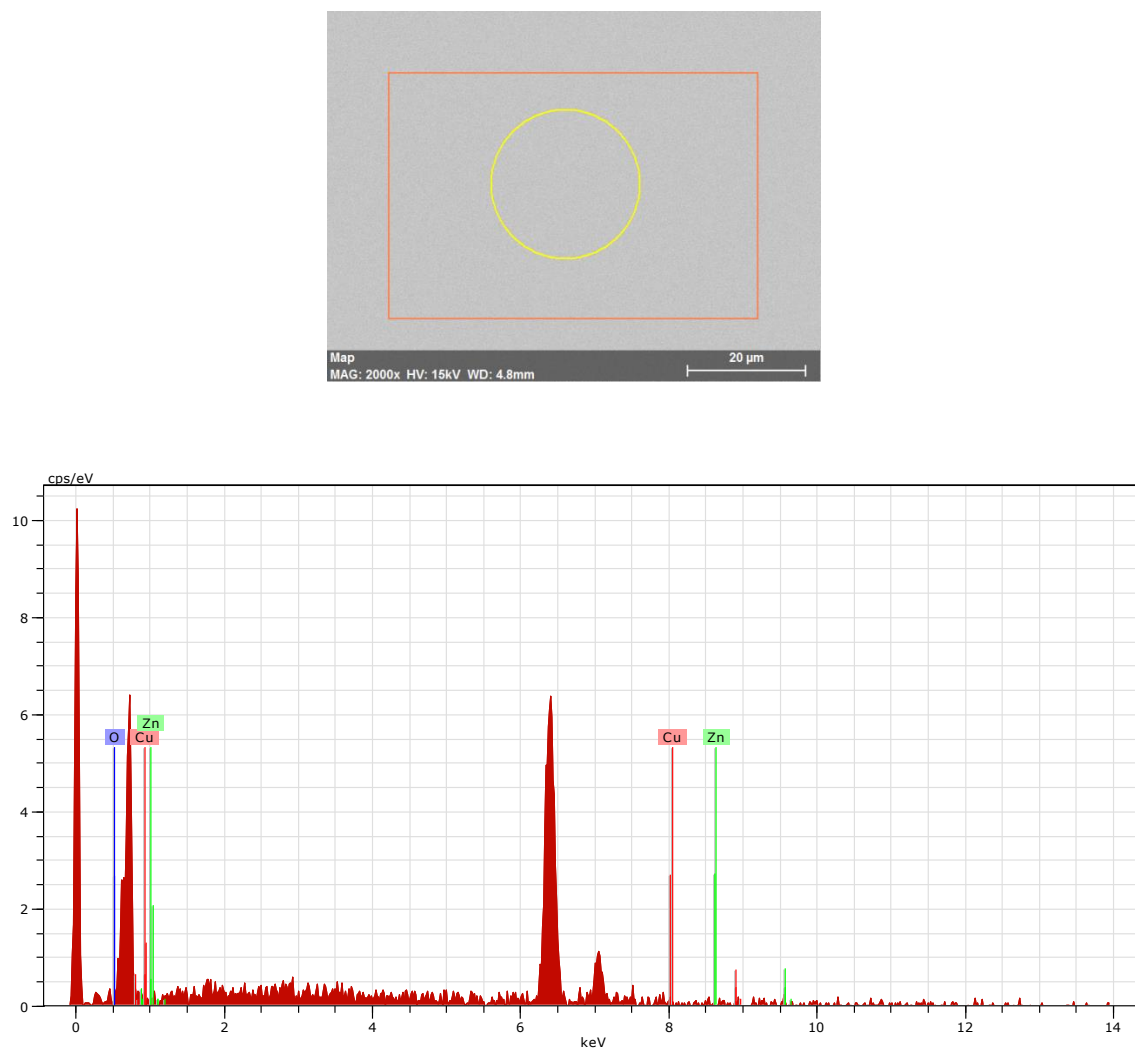
Figura 35 – Imagens das regiões analisadas da amostra 1263 e espectros obtidos da EDS  
(conclusão)



Fonte: O autor, 2019.

d) *Resultado da amostra D 809B*

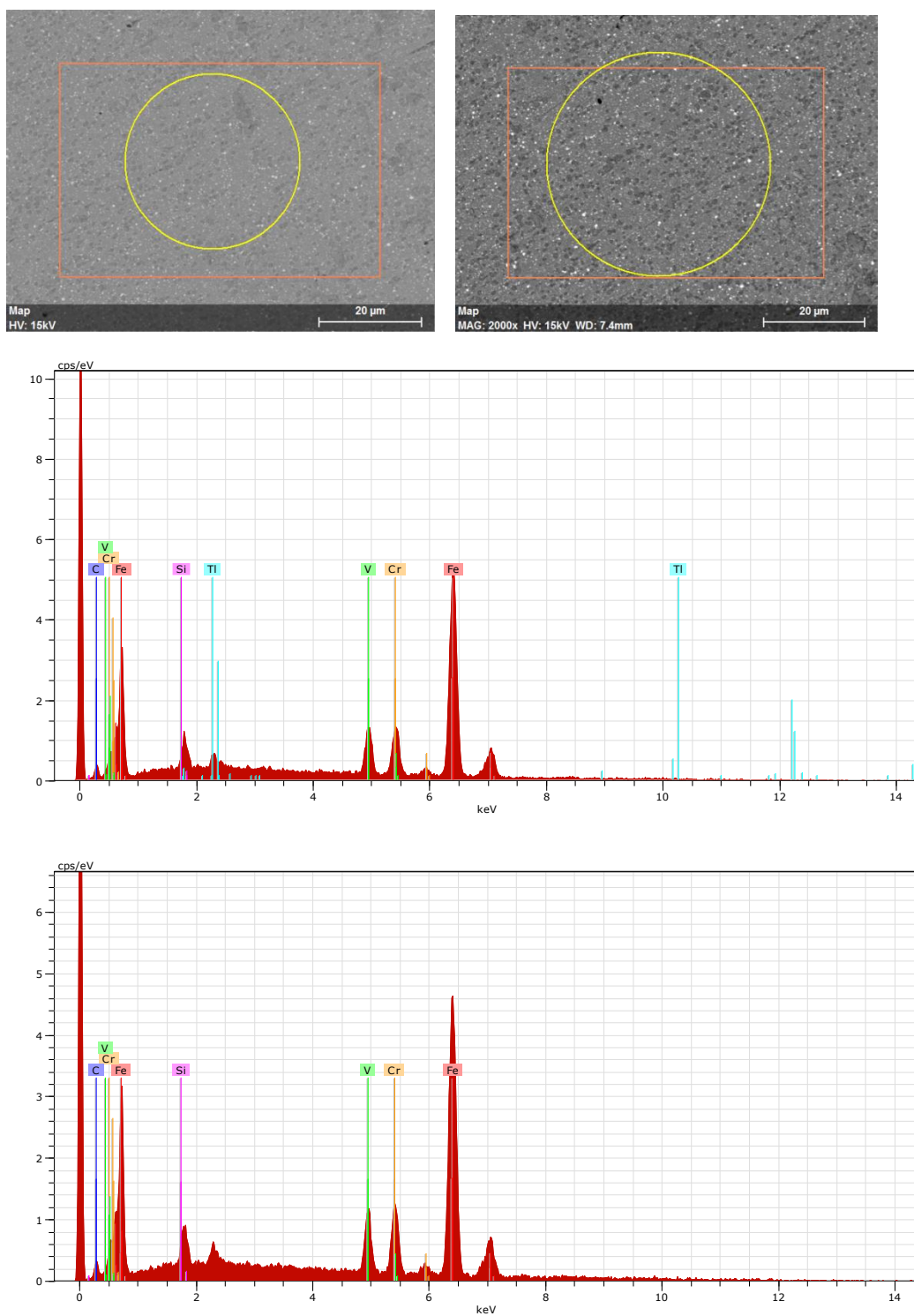
Figura 36 – Imagens das regiões analisadas da amostra D 809b e espectros obtidos da EDS



Fonte: O autor, 2019.

e) Resultado da amostra D 837

Figura 37 – Resultado de caracterização por MEV/EDS. Imagens das regiões da amostra D 837 e espectros obtidos da EDS

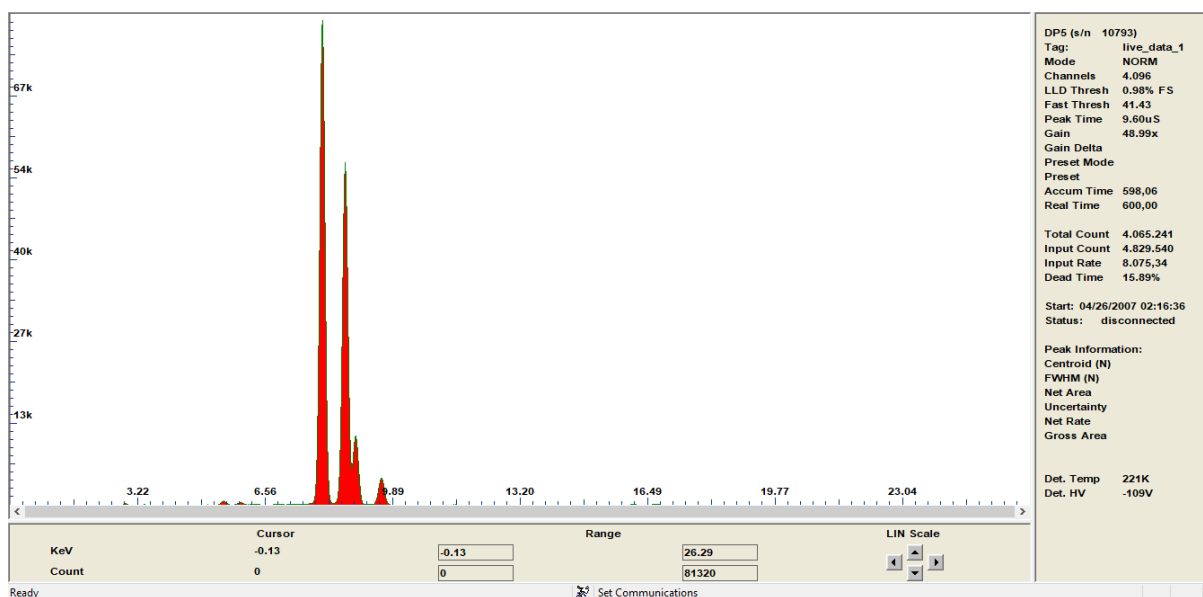


Fonte: O autor, 2019.

## A.2 - Resultado obtidos pelo Mini X

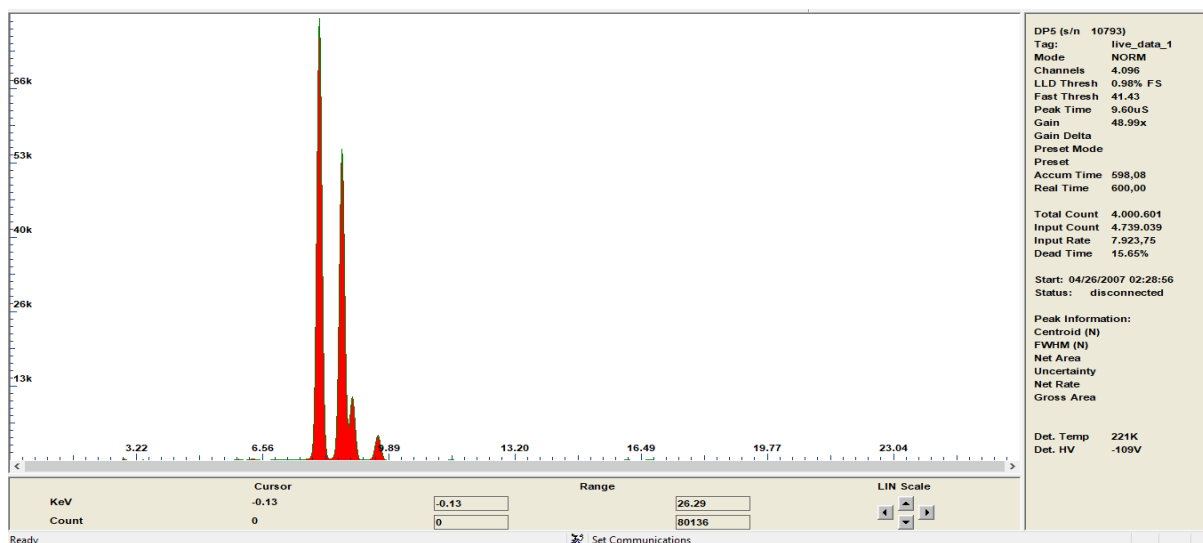
### a) Resultado da amostra 1106

Figura 38 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1106



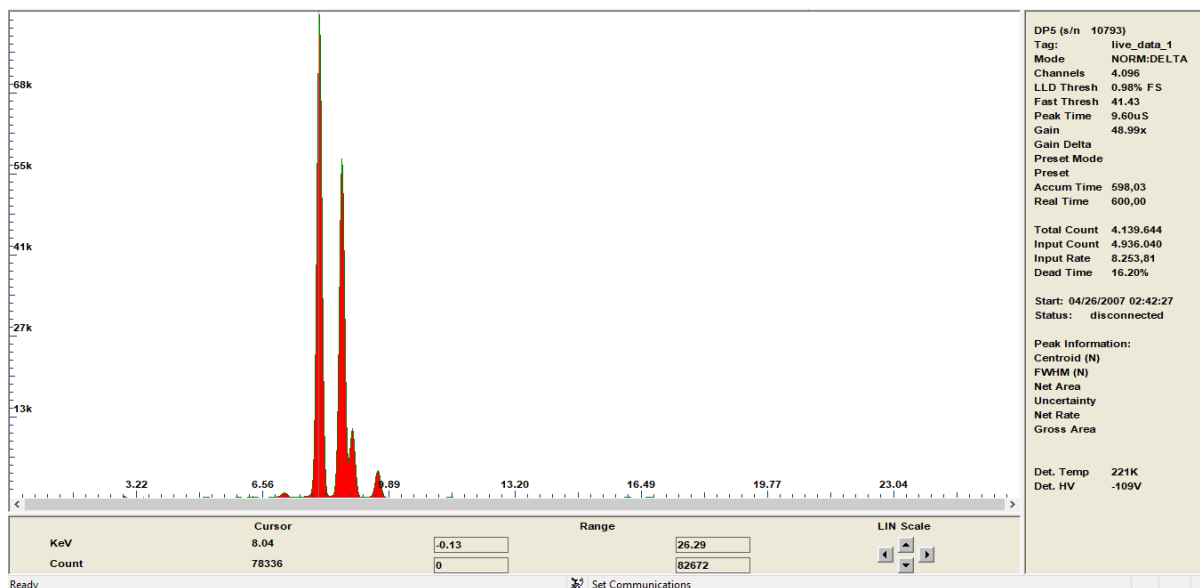
Fonte: O autor, 2019.

Figura 39 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1106



Fonte: O autor, 2019.

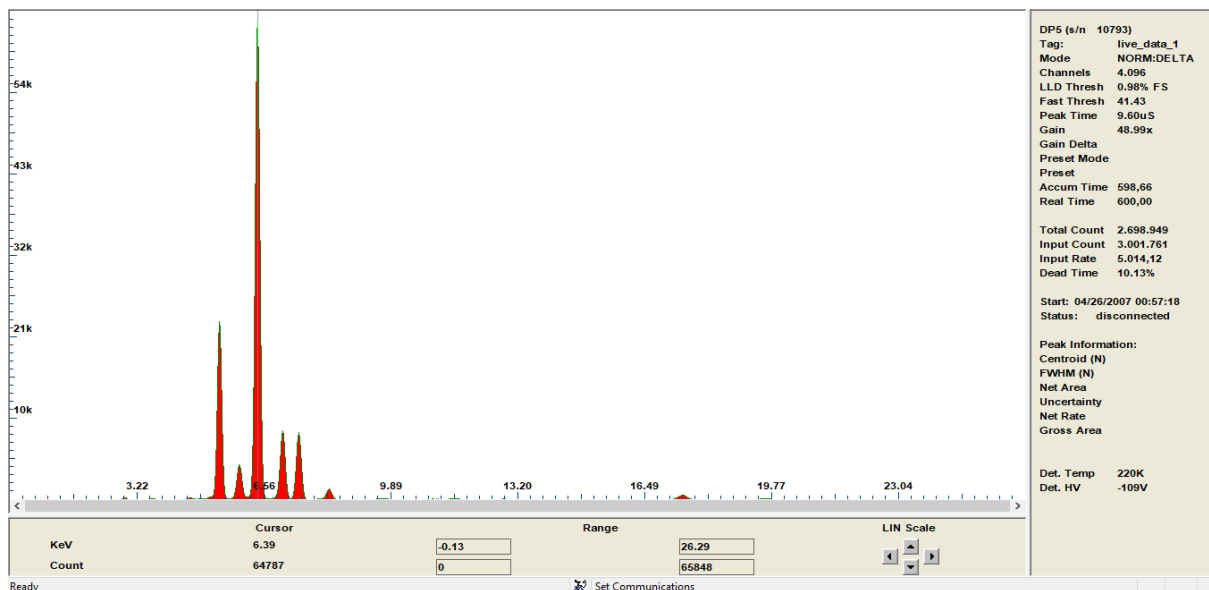
Figura 40 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1106



Fonte: O autor, 2019.

*b) Resultado da amostra 1185*

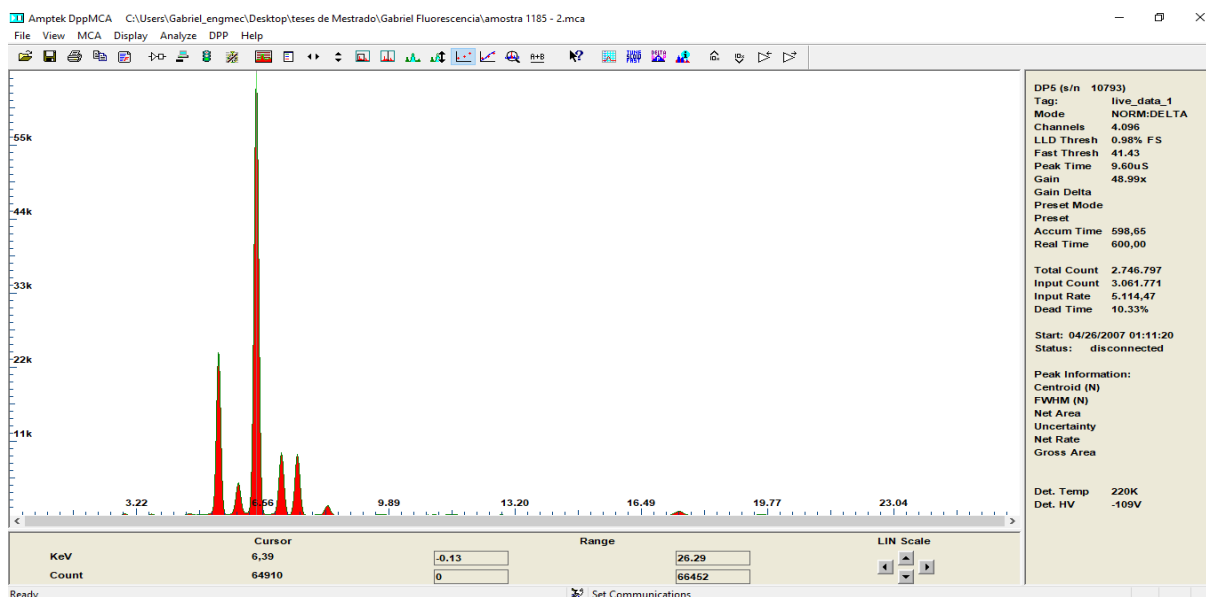
Figura 41 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.

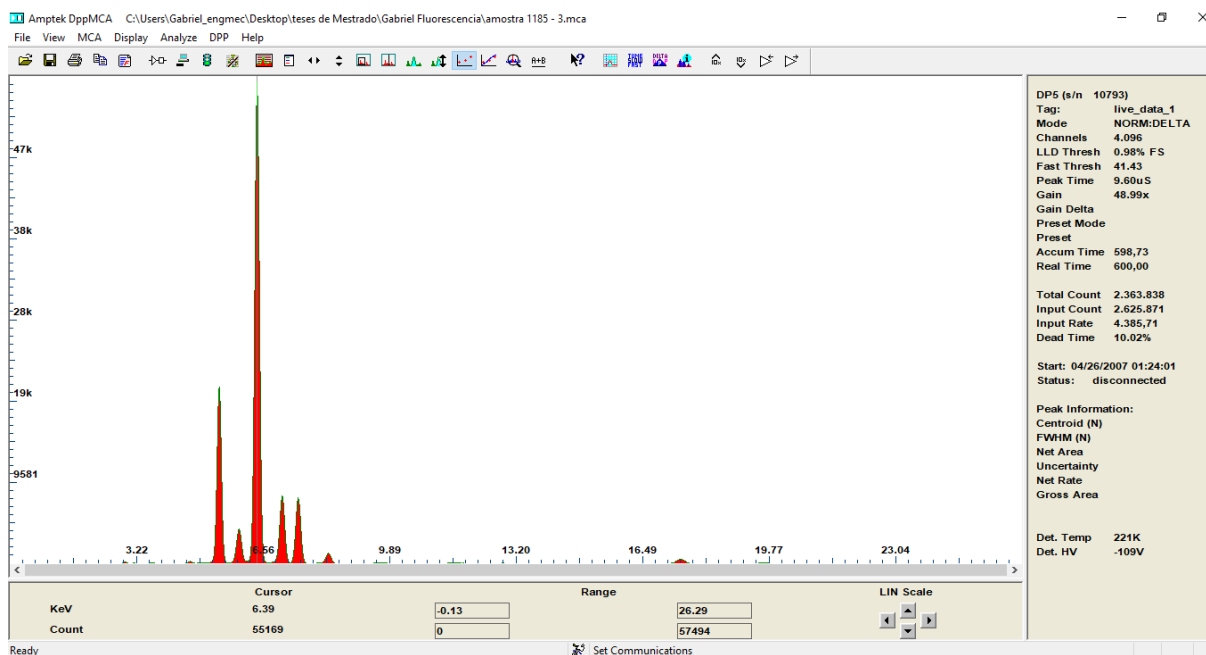


Figura 42 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.

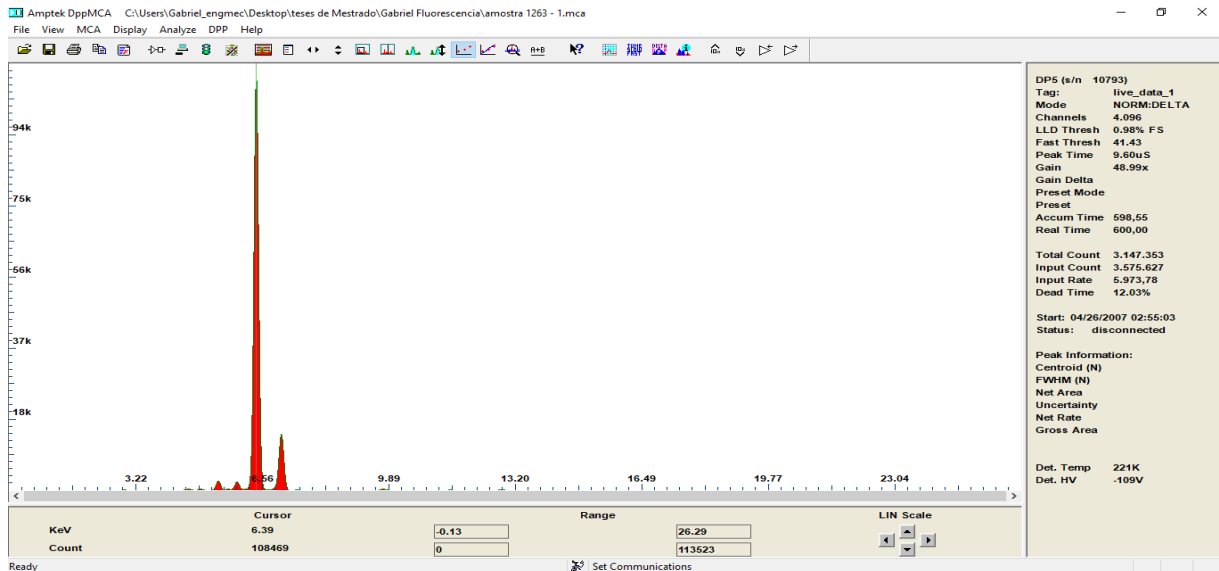
Figura 43 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.

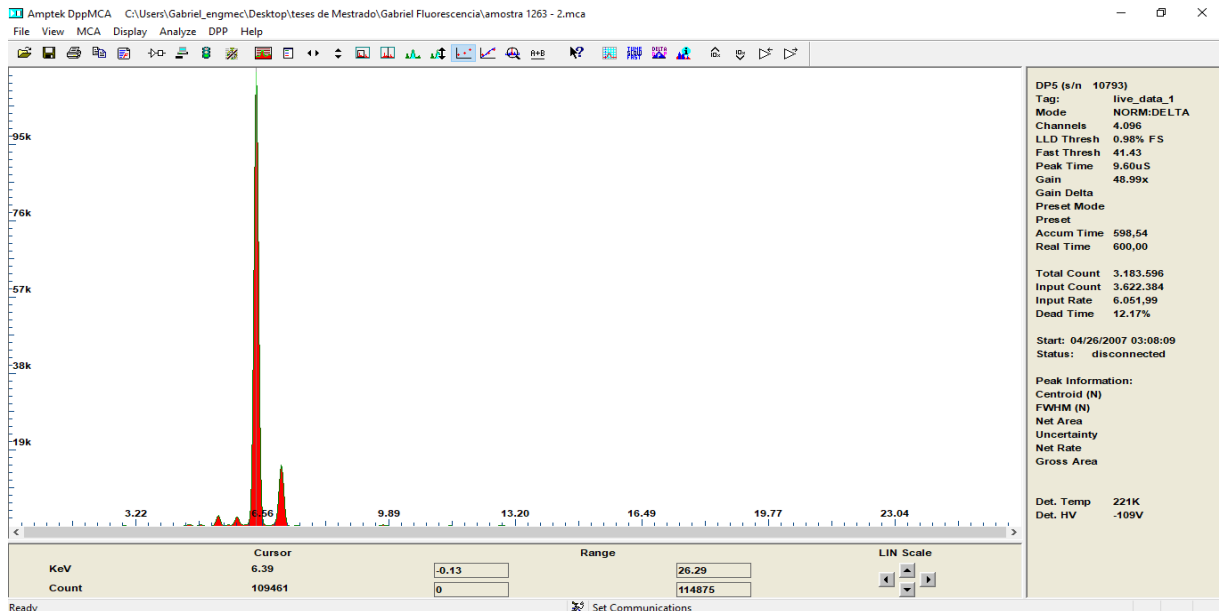
c) Resultado da amostra 1263

Figura 44 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra 1263



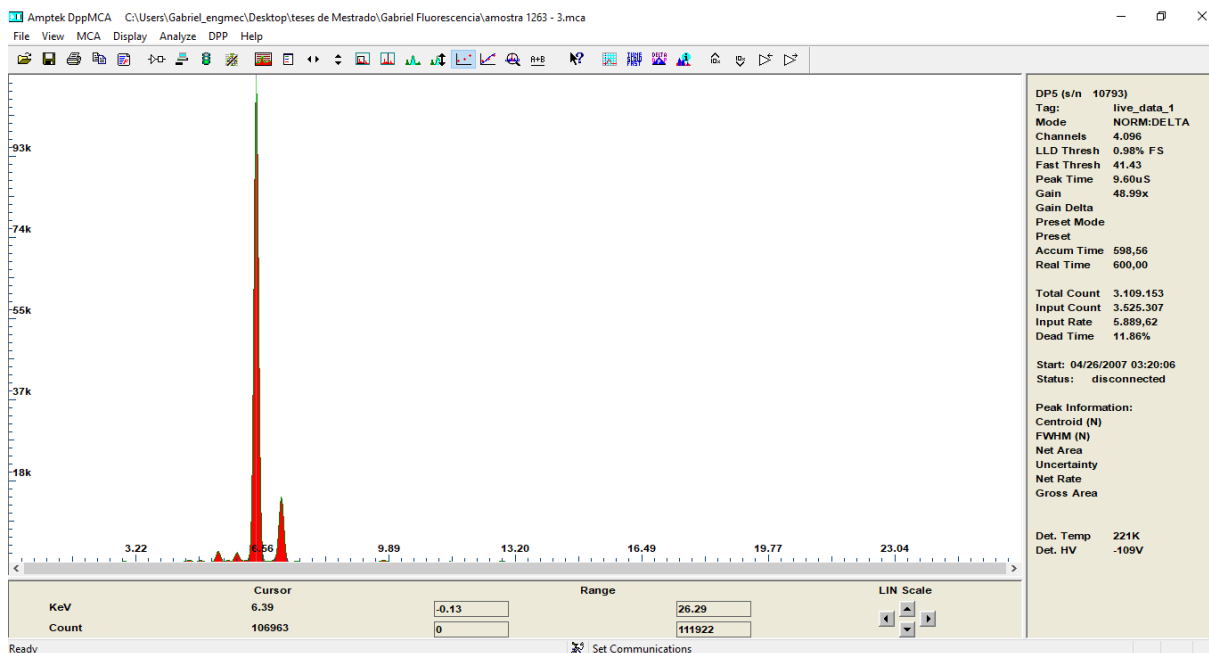
Fonte: O autor, 2019.

Figura 45 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra 1263



Fonte: O autor, 2019.

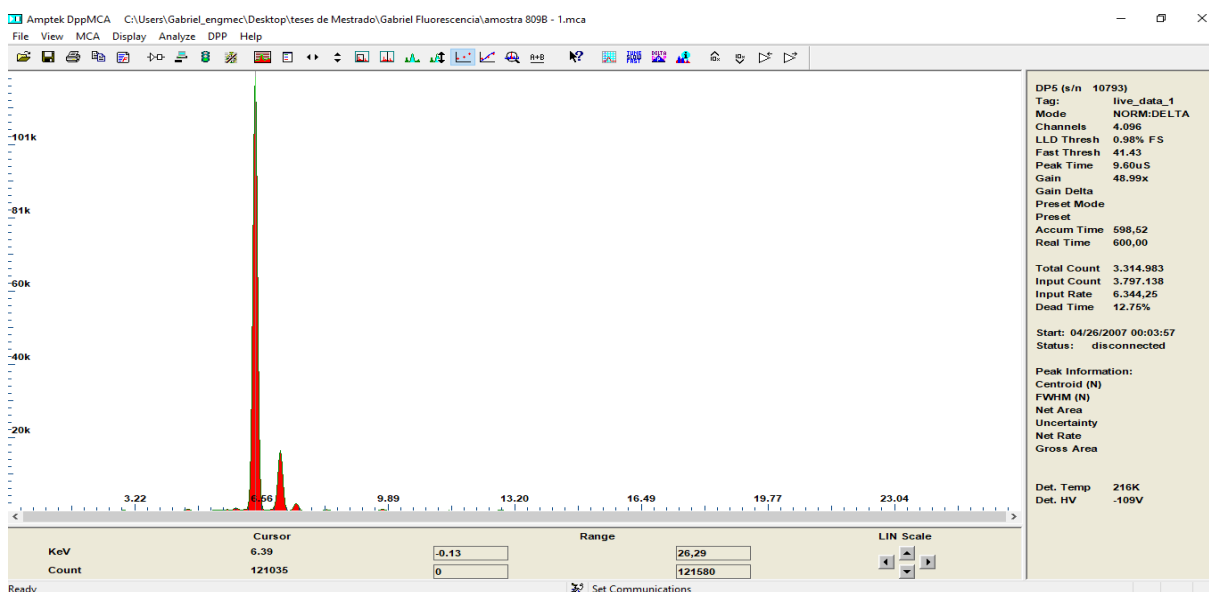
Figura 46 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra 1263



Fonte: O autor, 2019.

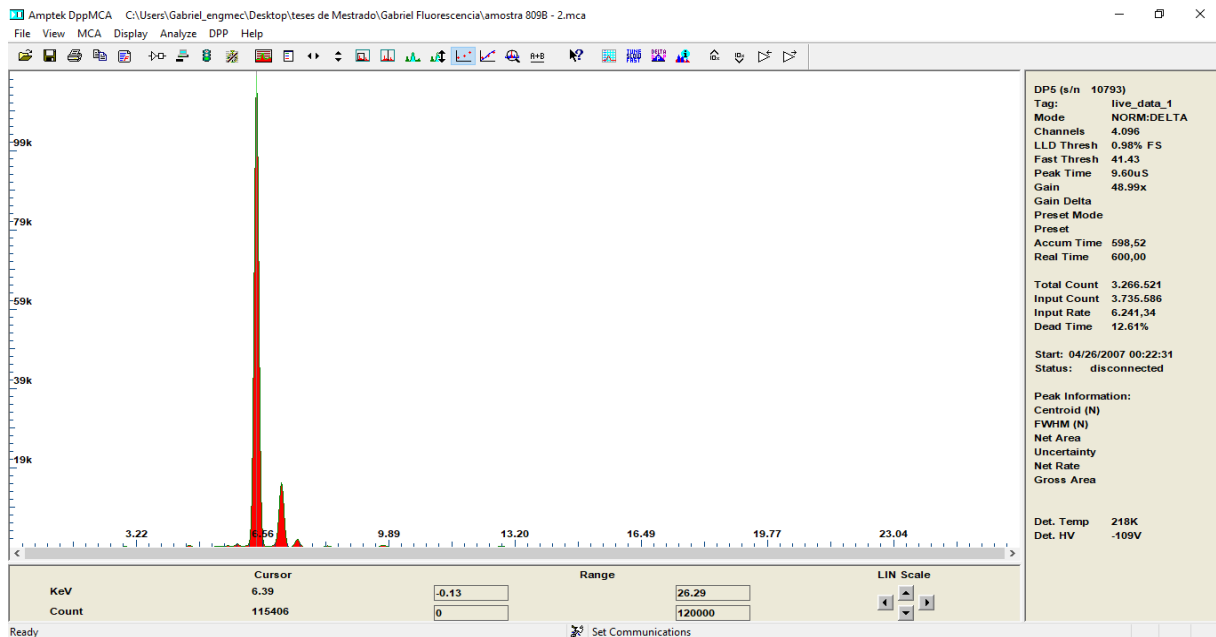
*d) Resultado da amostra D 809b*

Figura 47 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra D 908b



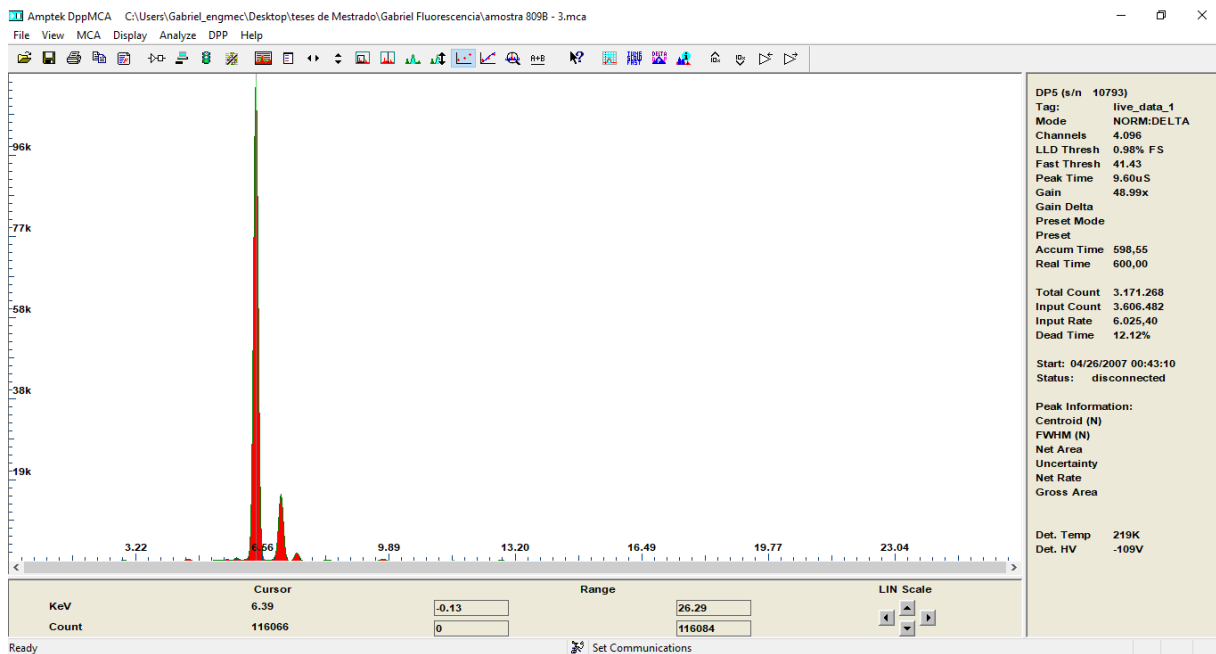
Fonte: O autor, 2019.

Figura 48 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra D 908b



Fonte: O autor, 2019.

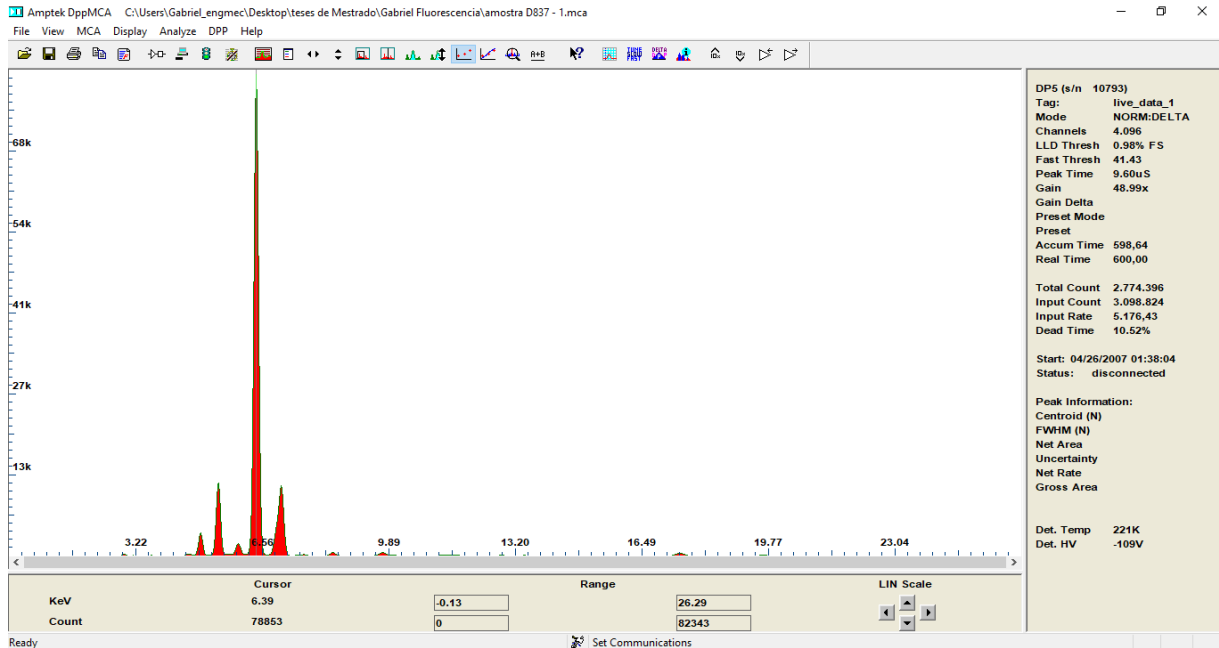
Figura 49 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra D 908b



Fonte: O autor, 2019.

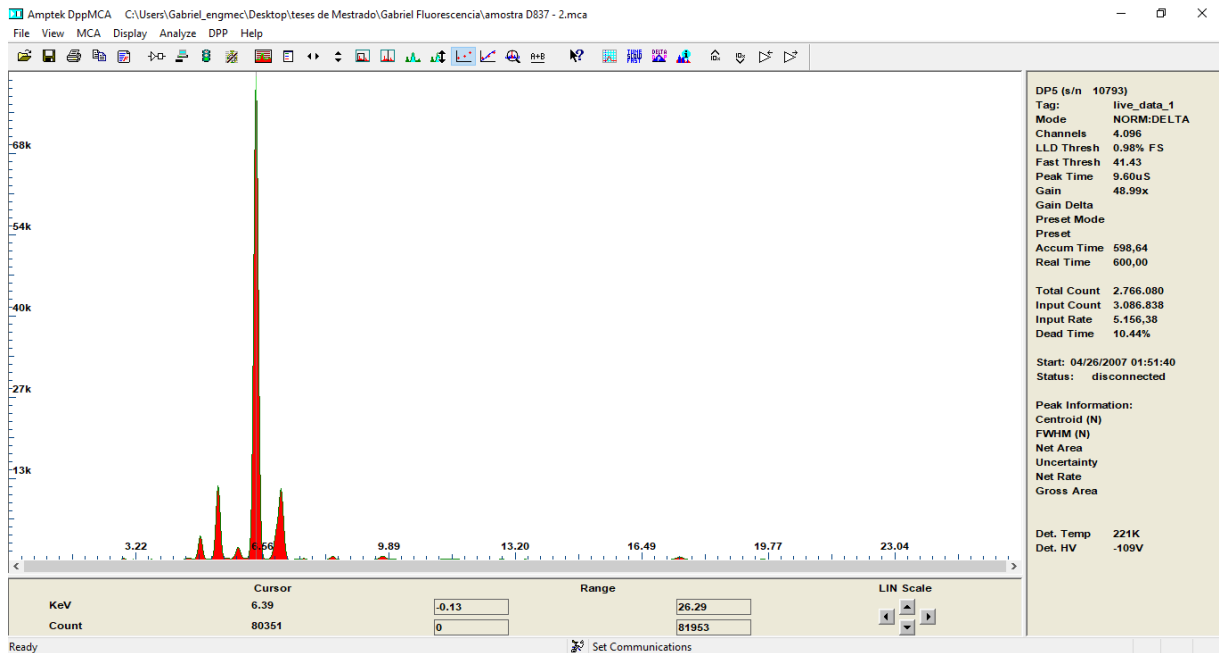
e) Resultado da amostra D837

Figura 50 –Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 1 da amostra D 837



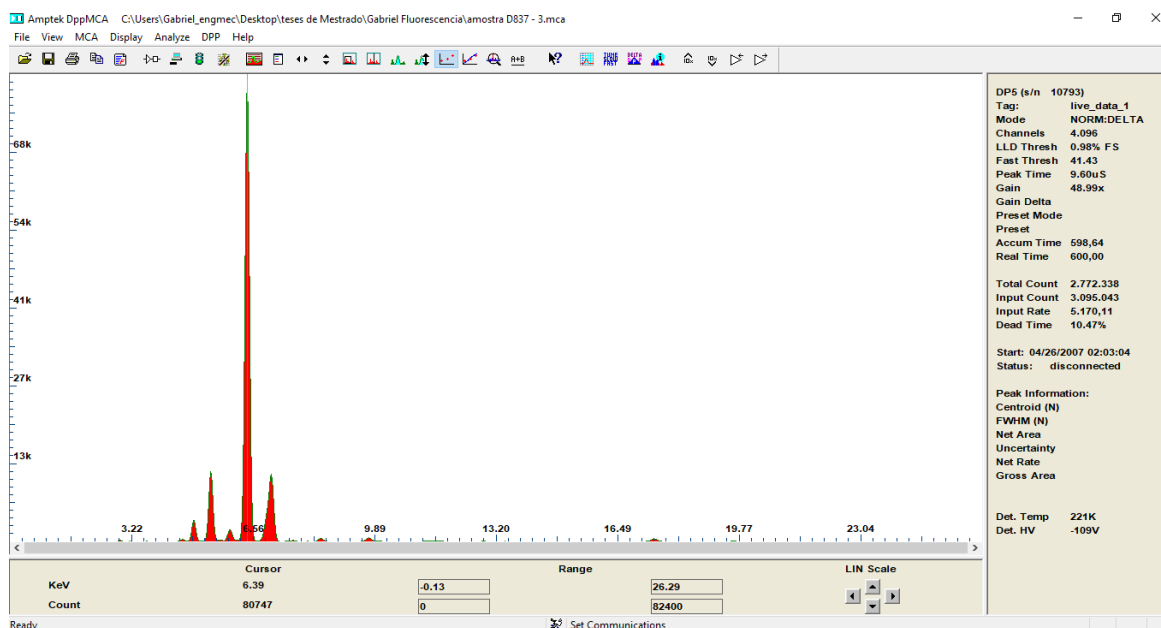
Fonte: O autor, 2019.

Figura 51 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 2 da amostra D 837



Fonte: O autor, 2019.

Figura 52 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por Mini X da região 3 da amostra D 837

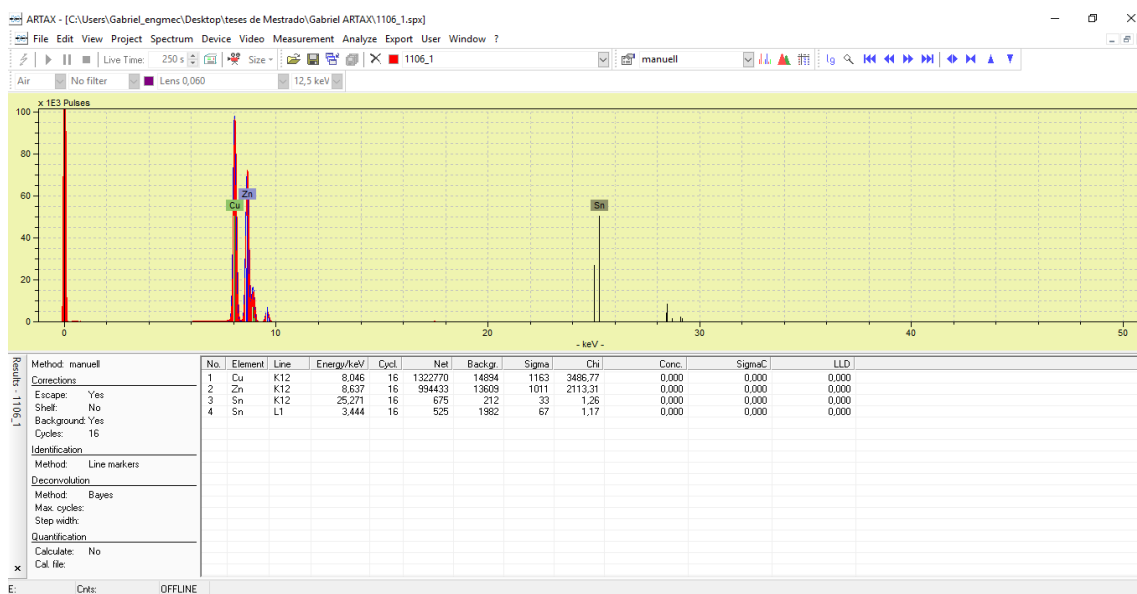


Fonte: O autor, 2019.

### A.3 - Resultado obtidos pelo ARTAX 200

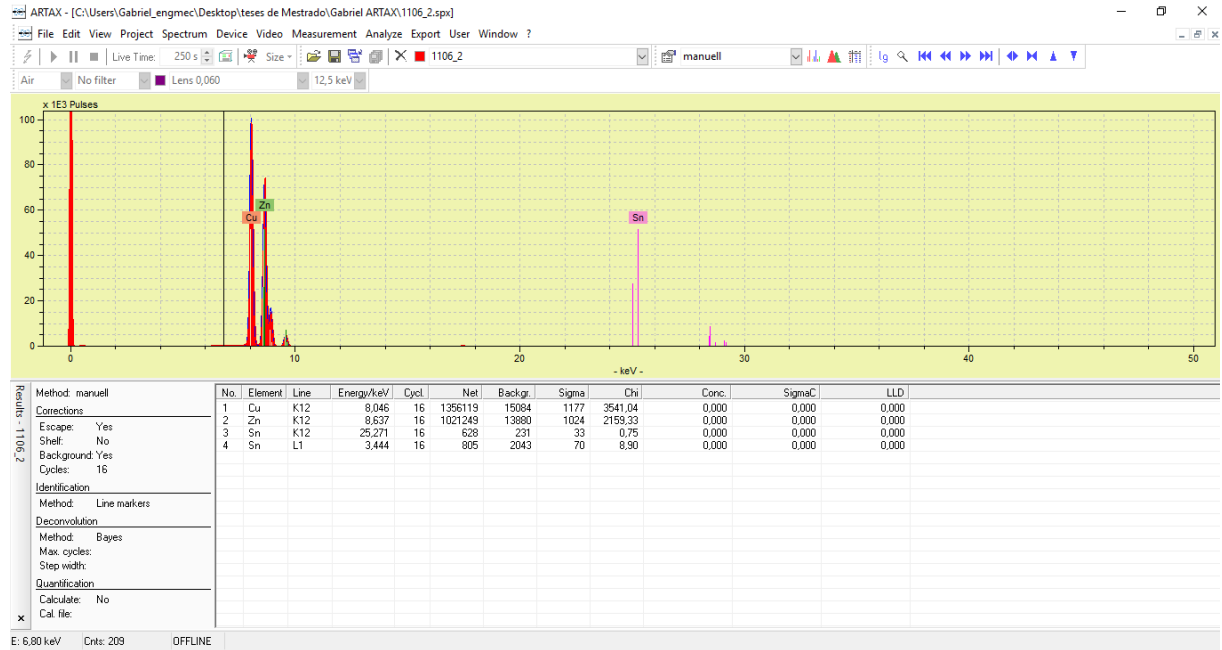
#### a) Resultado da amostra 1106

Figura 53 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1106



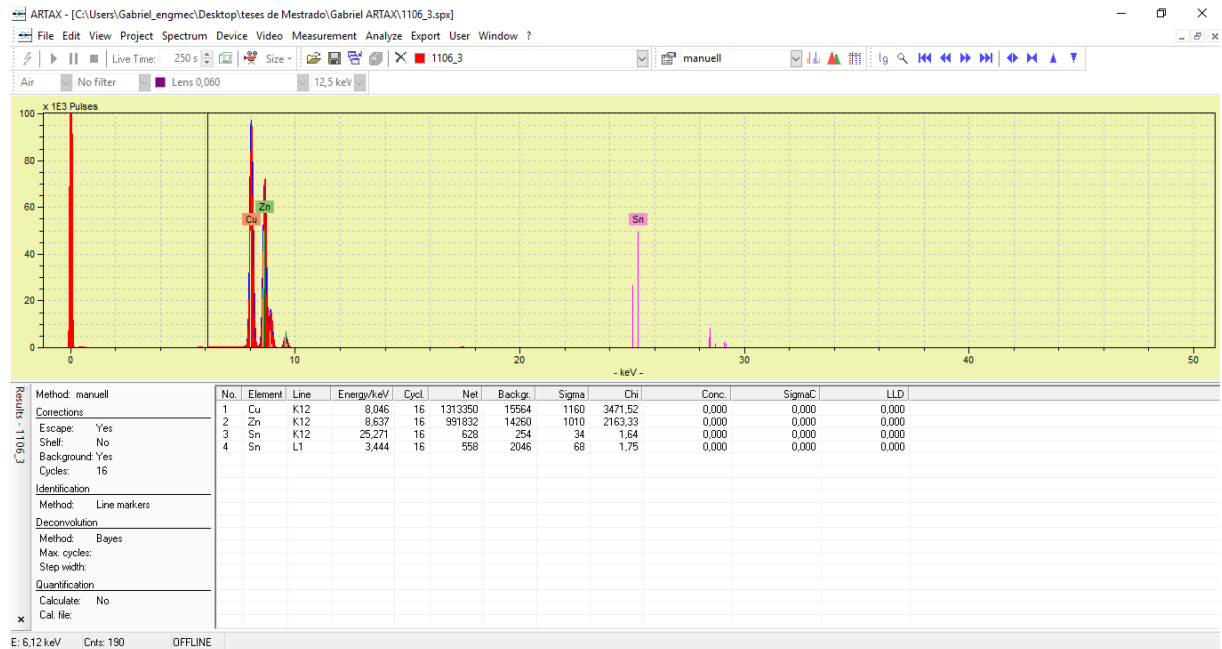
Fonte: O autor, 2019.

Figura 54 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1106



Fonte: O autor, 2019.

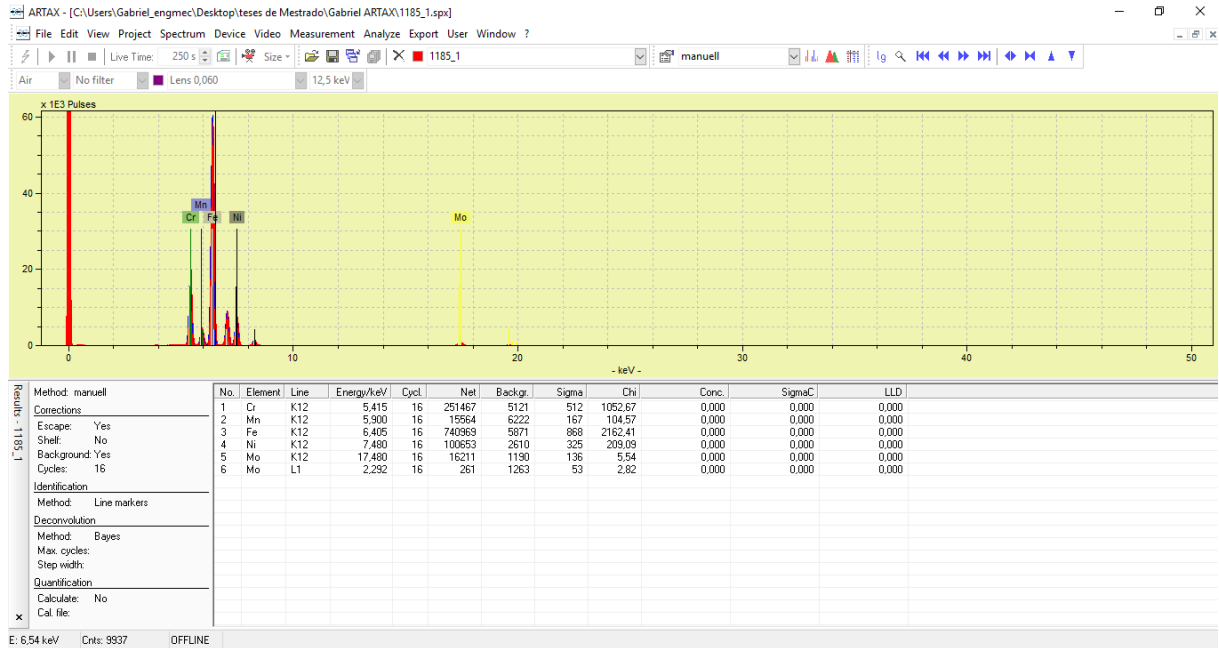
Figura 55 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1106



Fonte: O autor, 2019.

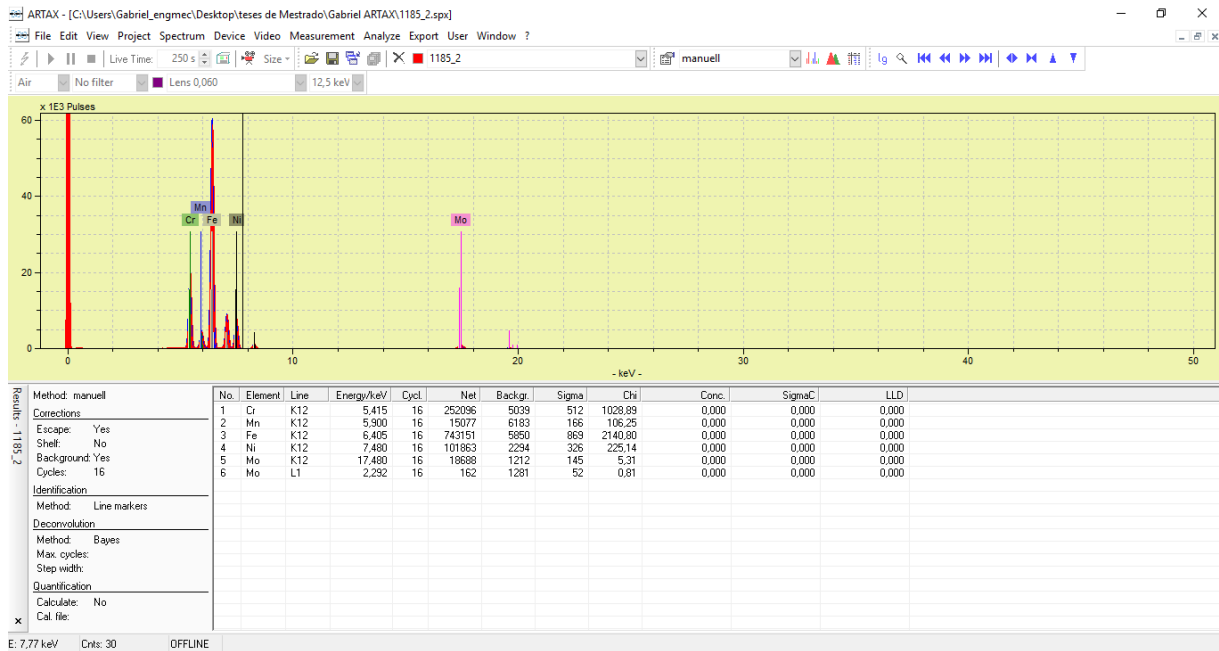
b) Resultado da amostra 1185

Figura 56 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.

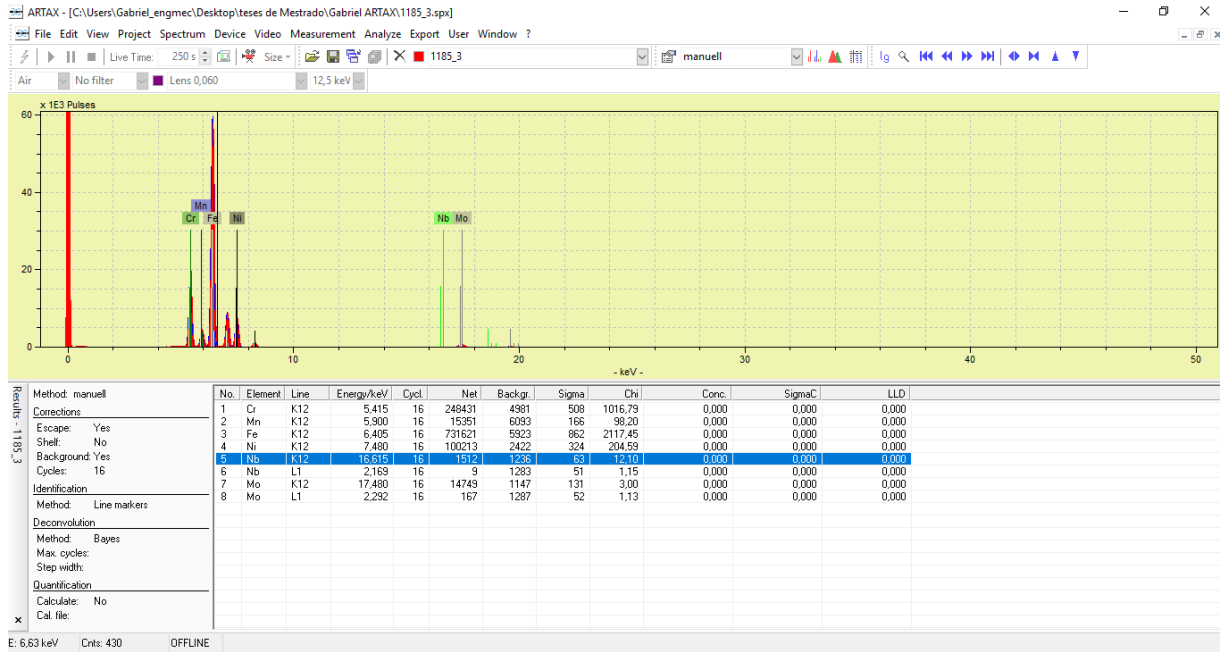
Figura 57 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.



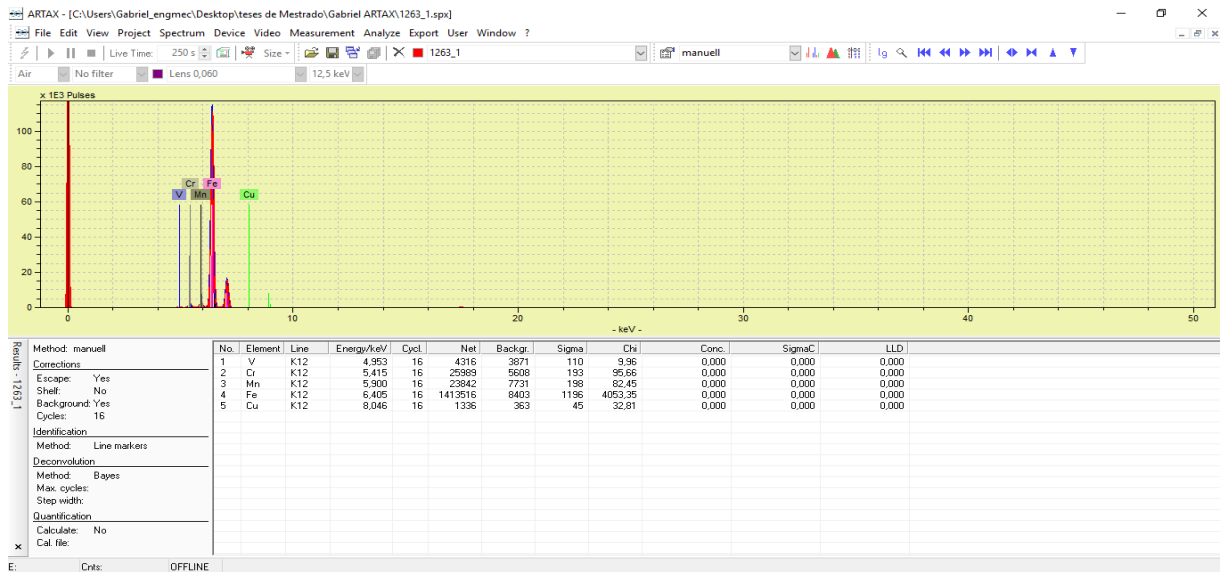
Figura 58 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1185



Fonte: O autor, 2019.

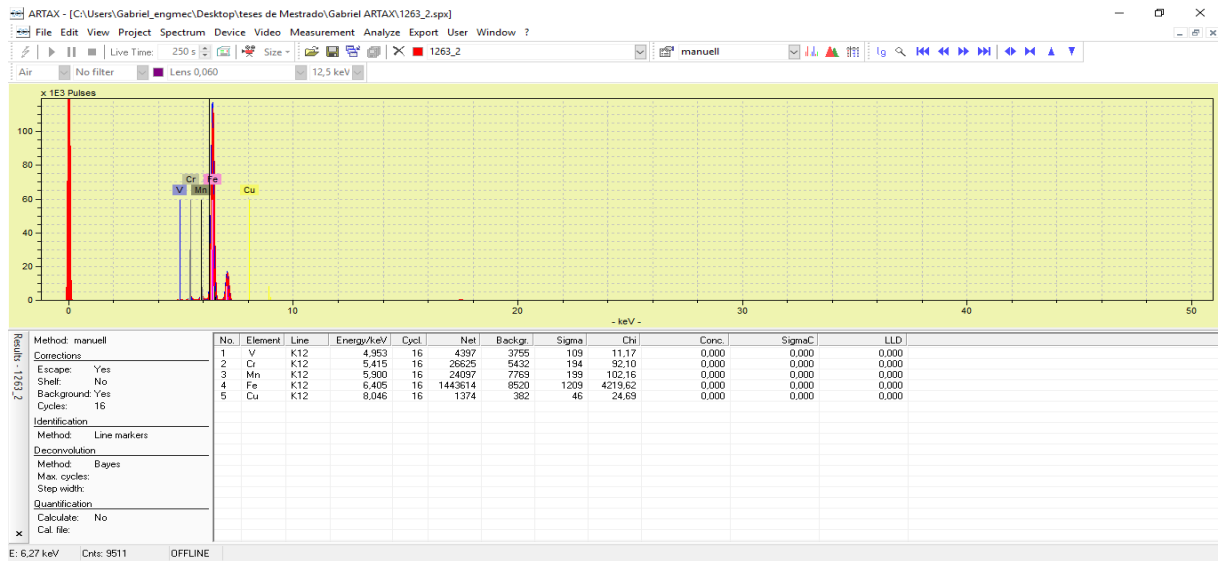
c) Resultado da amostra 1263

Figura 59 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra 1263



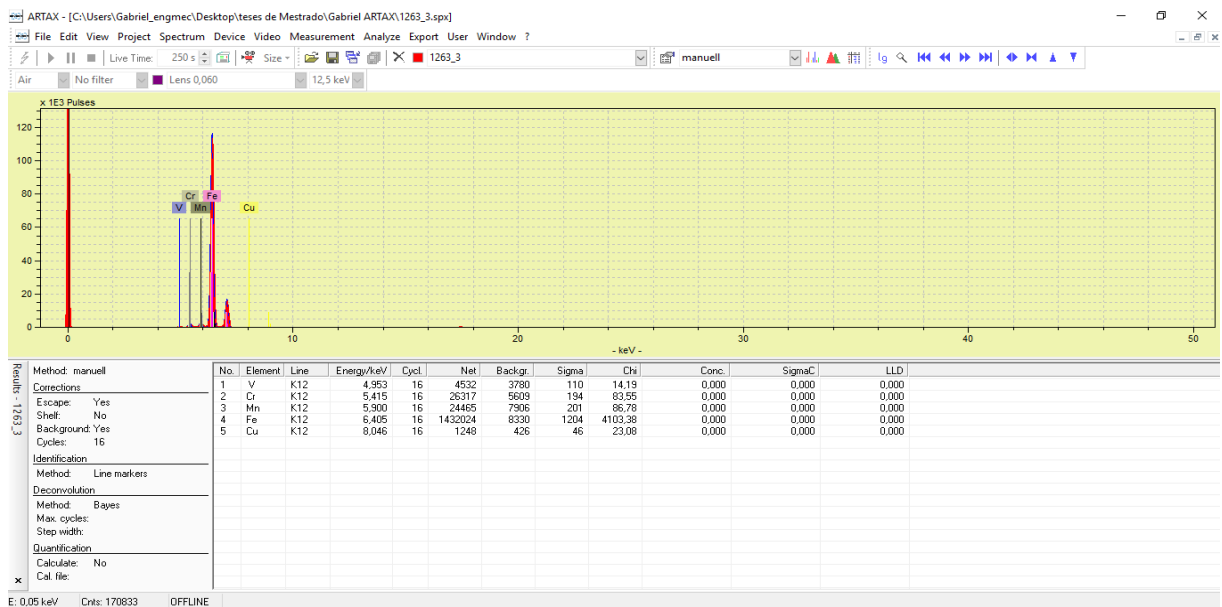
Fonte: O autor, 2019.

Figura 60 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra 1263



Fonte: O autor, 2019.

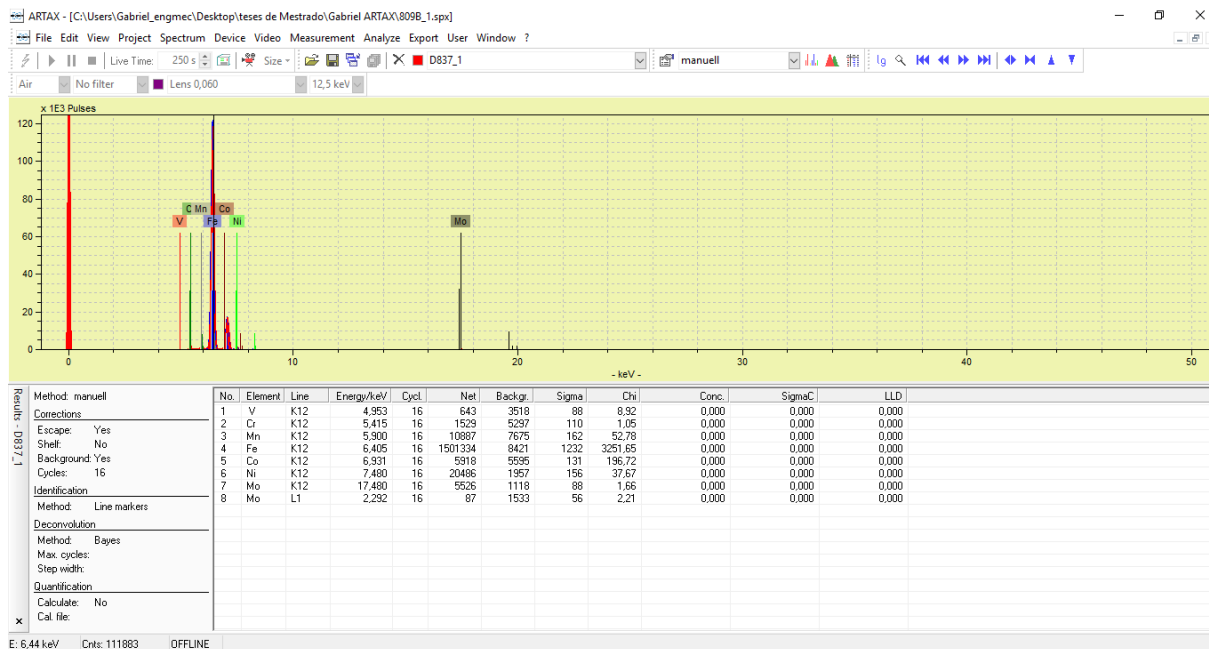
Figura 61 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra 1263



Fonte: O autor, 2019.

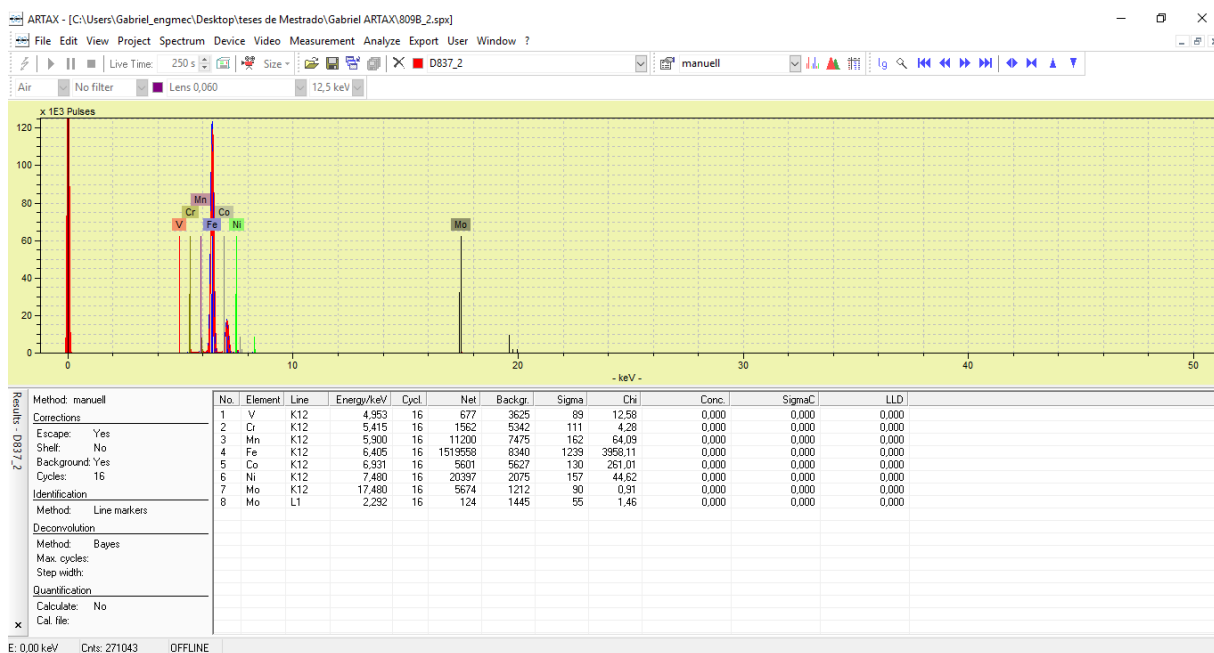
d) Resultado da amostra D 809b

Figura 62 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra D 809b



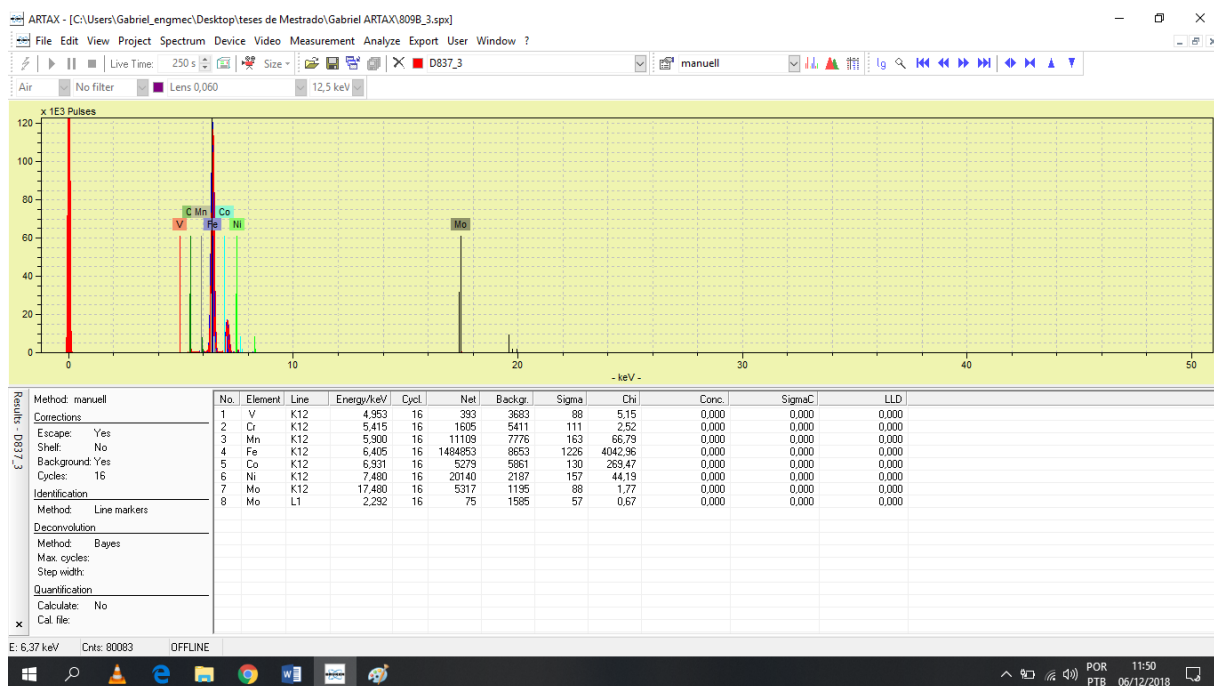
Fonte: O autor, 2019.

Figura 63 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra D 809b



Fonte: O autor, 2019.

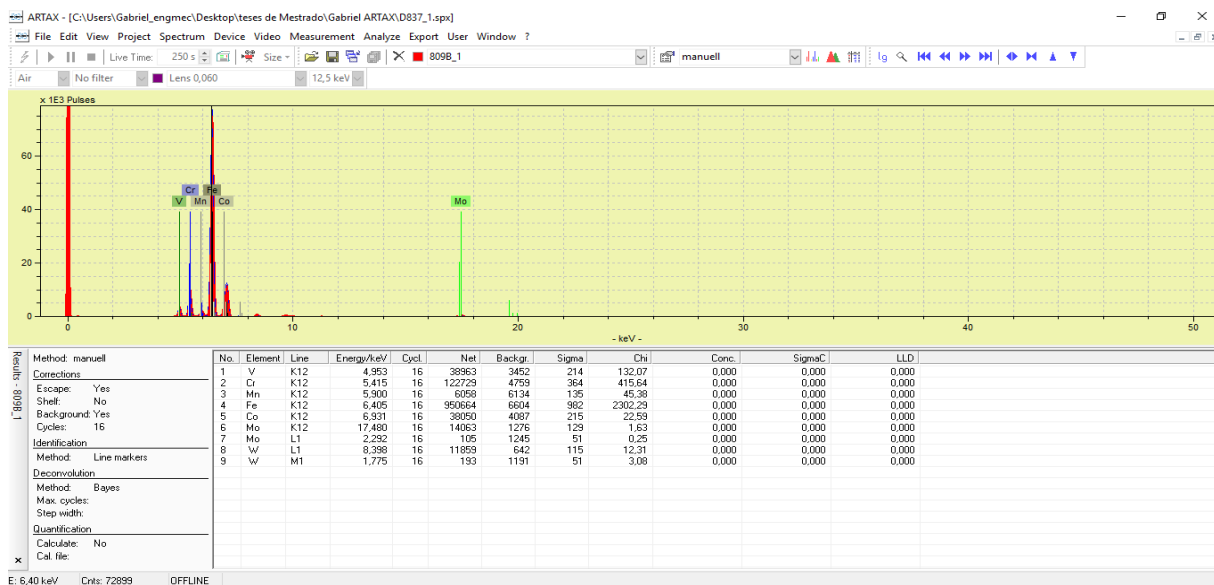
Figura 64 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra D 809b



Fonte: O autor, 2019.

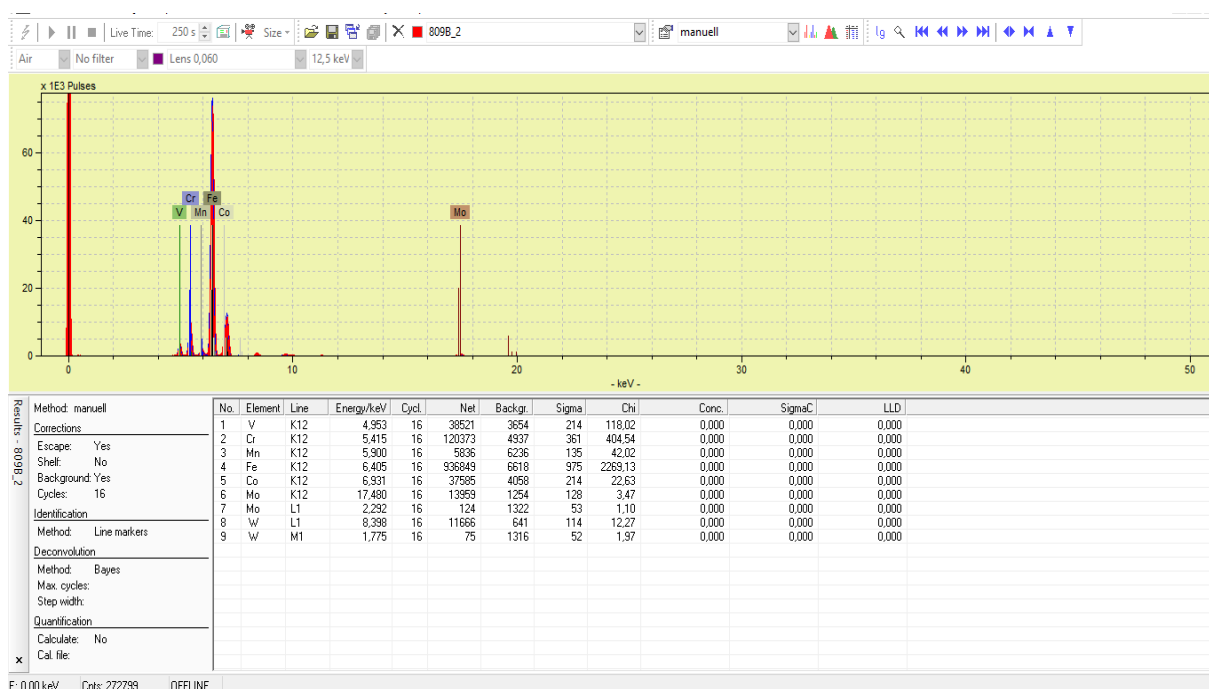
e) Resultado da amostra D 837

Figura 65 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 1 da amostra D 837



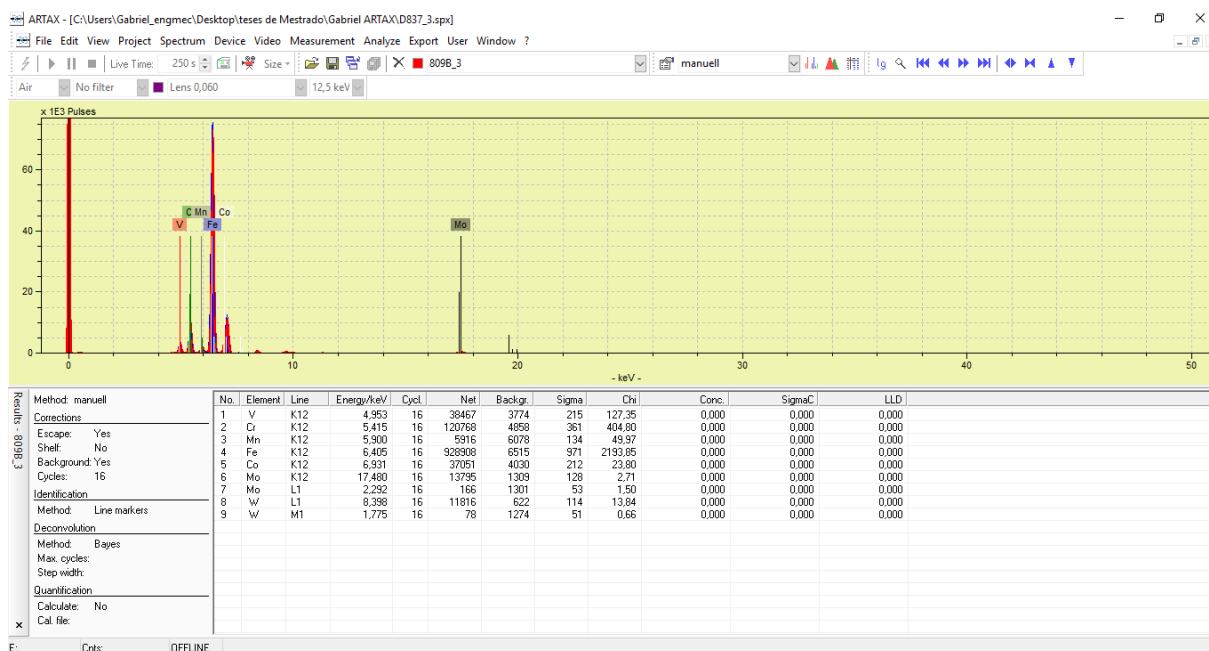
Fonte: O autor, 2019.

Figura 66 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 2 da amostra D 837



Fonte: O autor, 2019.

Figura 67 – Resultado de caracterização por fluorescência de raio X por ARTAX 200 da região 3 da amostra D 837



Fonte: O autor, 2019.