



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto Politécnico

Daniel Frota Lima

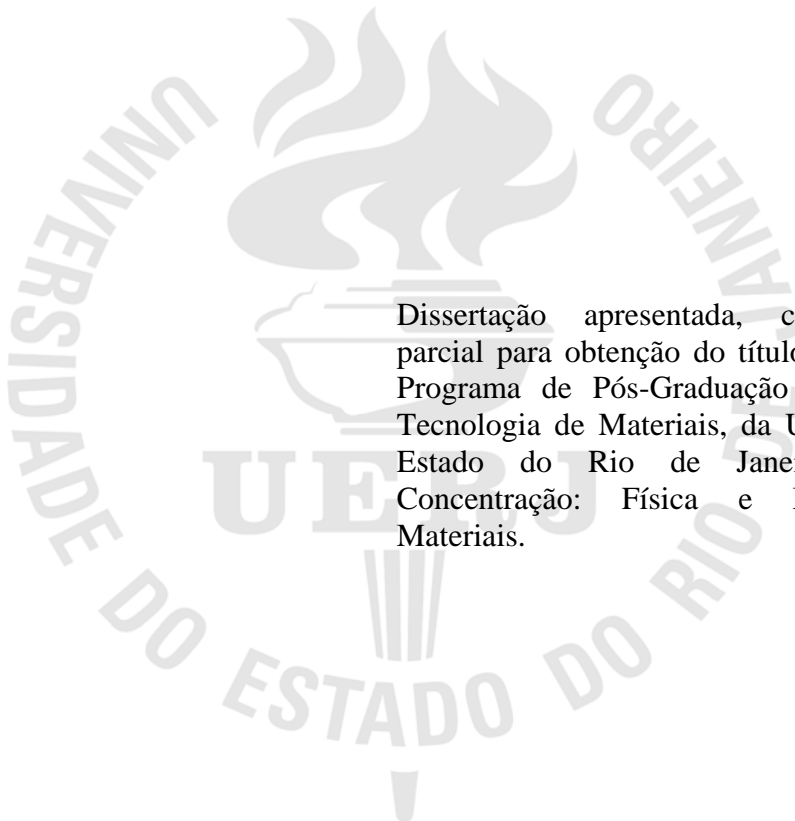
Análise de cobertura de metal-metal por XRF

Rio de Janeiro

2011

Daniel Frota Lima

Análise de cobertura de metal-metal por XRF



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Rio de Janeiro

2011

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

L732 Lima, Daniel Frota.
Análise de cobertura de metal-metal por XRF / Daniel Frota
Lima. - 2011.
55 f. : il.

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

1. Galvanoplastia – Teses. 2. Fluorescência de raio x –
Teses. 3. Raios x – Teses. I. Assis, Joaquim Teixeira de. II.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
Politécnico. III. Título.

CDU 621.357.6

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

Assinatura

Data

Daniel Frota Lima

Análise de cobertura de metal-metal por XRF

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovado em 14 outubro de 2011.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Gil Carvalho
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus
COPPE - UFRJ

Rio de Janeiro

2011

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos Cristina, Vicente (*in memoriam*) e Marco, por sempre terem me oportunizado um estudo de qualidade, bem como me incentivarem a prosseguir na carreira acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Joaquim, que sempre acreditou na efetivação desta pesquisa.

Aos professores do Instituto Politécnico pela confiança, apoio e reflexões críticas.

Aos colegas do Curso de Mestrado pelas contribuições durante as disciplinas.

À minha esposa pelo apoio e incentivo na conclusão desse trabalho.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

RESUMO

LIMA, Daniel Frota. *Análise de cobertura metal-metal por XRF*. 2011. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2011.

A proposta do referente estudo foi medir a espessura do depósito de um metal em outro metal base, ou seja, utilizar o processo eletroquímico de Galvanoplastia ou eletrodeposição deste metal, por meio da técnica de fluorescência de raios X (XRF). O uso desta técnica justificou-se pelo interesse em reduzir os custos excessivos durante o processo eletroquímico, bem como, minimizar as possíveis margens de erros para obter resultados satisfatórios nas medidas. Neste trabalho, incluíram-se as medidas da espessura do Níquel (Ni) e análises da intensidade de radiação incidentes e a radiação atenuante, em função da espessura dos elementos Cromo (Cr) e Zinco (Zn), considerando como metal base o elemento Ferro (Fe). Em decorrência disso, em todos os casos foram simulados os processos de deposição do metal onde foram incluídos os resultados de absorção de raios X, além de desprezar a influência de outros fatores como a temperatura, o pH, o tratamento de superfície, entre outros, os quais são necessários para considerar em cada caso.

Palavras-chave: Artax 200. Eletrodeposição de metal. Fluorescência de raios X. *Software XMudat*.

ABSTRACT

The proposal concerning the study was to measure the thickness of the deposit of a basemetal into another metal, ie, using the electrochemical processes of the electroplating orelectrodeposition of this metal, through the technique of X-ray fluorescence (XRF). The use of this technique was justified by the interest in reducing the excessive costs during the electrochemical process, as well as minimize the possible margins of error to obtain satisfactory results in the measures. In this paper, we include measures of the thickness of the nickel (Ni) and analysis of radiation mitigation and radiation incidents, according to the thickness of the elements Chromium (Cr) and zinc (Zn), taking as base metal element iron (Fe). As a result, in all cases were simulated processes of metal deposition which included the results of X-ray absorption, and neglect the influence of other factors such as temperature, pH, surface treatment, among others, which are necessary to consider in each case.

Keywords: Artax 200. Electrodeposition of metal. X-Ray fluorescence. XMudat Software.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula eletrolítica.....	14
Figura 2 – Distribuição de cargas na interface metal/solução.....	16
Figura 3 – Esquema de estados do cátion durante depósito.....	20
Figura 4 – Produção de raios-X característico.....	22
Figura 5 – Diagrama de energias para as linhas de K a N.....	24
Figura 6 – Representação esquemática da produção do Elétron Auger.....	26
Figura 7 – Razão Salto-absorção.....	28
Figura 8 – Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.....	29
Figura 9 – Espalhamento Compton.....	32
Figura 10 – Geometria do princípio de medida de espessura por XRF.....	37
Figura 11 – Apresentação do Programa <i>XMudat</i>	39
Figura 12 – Amostra de Níquel depositado no Ferro.....	41
Figura 13 – Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Ni.....	45
Figura 14 – Gráfico do Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Cr.....	47
Figura 15 – Gráfico do Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Cr.....	48
Figura 16 – Gráfico do Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Zn.....	50
Figura 17 – Gráfico do Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Zn.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais de eletrodo padrão.....	14
Tabela 2 – Os níveis e subníveis de energia das camadas K, L, M e N.....	23
Tabela 3 – Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Ni.....	44
Tabela 4 – Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Ni.....	45
Tabela 5 – Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Cr.....	46
Tabela 6 – Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Cr.....	48
Tabela 7– Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Zn.....	49
Tabela 8 – Razão de I_S/I_c em função da espessura x para o elemento Cr.....	51

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
1.1	Princípios da Eletrodeposição de Metais	13
1.2	A vizinhança da interface Metal-solução	15
1.3	A Dupla Camada Elétrica	16
1.4	Processos Faradáicos	17
1.5	Fatores que influenciam na reação	19
1.6	Mecanismo de deposição	20
1.7	Processo Anômalo de Deposição	21
1.8	Raios-X	21
1.9	Emissão de Raios X característico	22
1.10	Elétron Auger	25
1.11	Probabilidade de excitação	26
1.12	Razão salto/absorção	27
1.13	Rendimento de Fluorescência	28
1.14	A interação de raios-X com a matéria	29
1.15	Coefficiente de absorção de massa	30
1.16	Absorção fotoelétrica	31
1.17	Espalhamento Coerente	31
1.18	Espalhamento Incoerente	32
1.19	Análise quantitativa	34
2	METODOLOGIA	36
2.1	Método	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
3.1	Análise do elemento Ni depositado	40
3.2	Análise do elemento Cr depositado	46
3.3	Análise do elemento Zn depositado	49
4	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS	54

INTRODUÇÃO

A galvanoplastia ou eletrodeposição é um processo químico ou físico de grande importância econômica muito utilizada na área de revestimentos e acabamentos de superfícies metálicas que consiste geralmente no revestimento de um metal base (ferro, aço inox, latão) com uma película de espessura muito fina de Níquel, Prata, Cobre, Estanho, Cromo, Cádmio ou zinco (GENTIL, 2007).

De acordo com Rosseti (2003), a galvanoplastia é definida como uma tecnologia responsável pela transferência de íons metálicos de uma dada superfície sólida ou meio líquido denominado eletrólito, para outra superfície, seja ela metálica ou não. Em virtude de este processo fazer uso de corrente elétrica ele é chamado de “eletrolise”.

Cada metal depositado pode apresentar diferentes características como: temperatura, pH, tratamento de superfície, entre outras. Os elementos Ni, Cr, Ag e Cu, quando depositados em uma base de metal, as peças tratadas são aplicadas com a finalidade de resistência anti-corrosiva além de proteger, propiciar melhor capacitação para se soldar sobre a superfície tratada, melhorar a aparência, aglutinar partículas não condutoras à camada eletrodepositada, resistência ao atrito, melhorar a dureza superficial, resistência à temperatura, entre outras.

O Cobre (Cu), dependendo do substrato onde for depositado, torna-se um depósito fino e brilhante, do tipo alcalino, aumentando sua camada com o depósito de ácido. Por exemplo: depositando-se o elemento Cu no elemento Fe, por eletrolise, faz-se necessária a aplicação de uma camada de Cu anteriormente, a partir de um banho de cianetos alcalinos.

O depósito de Ag é muito usado em artigos ornamentais, elaboração de talheres e outros utensílios de cozinha, em função de ser resistente à maioria dos produtos alimentares.

Os depósitos de Al, Ag, Ni e Cr podem ser aplicados em interconexões de circuitos integrados e camadas de refletividade de discos compactos (SCAPIN, 2004).

Os metais depositados podem ser obtidos por:

- Processo Químico: Deposição eletrolítica, redução química e deposição química de vapor.
- Processo Físico: Deposição física de vapor e bombardeamento de íons, átomos e moléculas.

Considerando a espessura do substrato como um dos parâmetros que definem suas aplicações, independente do processo de deposição, a fluorescência de raios X é uma técnica

analítica instrumental que se sobressai quando comparadas as outras. Os ensaios são não destrutivos e resultam em informações sobre a espessura e composição química simultaneamente realizando análises químicas quantitativas precisas e exatas sem haver necessidade de curvas de calibração individual.

A fluorescência de raios X (XRF) é a emissão de raios X característica ou fluorescente, a partir de um material que foi excitado pelo bombardeamento com alta energia de raios X ou raios gama.

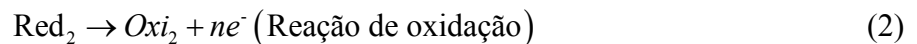
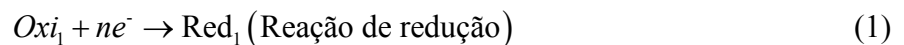
Neste trabalho é apresentado um procedimento para análise da espessura em função da razão de feixes transmitidos sobre uma liga de metal-metal pela técnica de fluorescência de raios X.

Os substratos analisados foram o níquel, zinco e cromo sobre o metal base de Ferro.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Princípios da Eletrodeposição de Metais

A eletrodeposição é um processo muito utilizado para obtenção de filmes e recobrimentos metalúrgicos, devido as suas vantagens em relação a outros processos conhecidos. A principal vantagem está na deposição ser totalmente operada em fase líquida, dispensando equipamentos de alto ou ultra-alto vácuo, para manter a superfície limpa. O processo consiste no transporte de espécies eletroativas presentes no seio de uma solução sob a aplicação de diferença de potencial elétrico. Todo o fenômeno de transporte de carga é garantido pelas reações de oxi-redução, conforme equações 1 e 2 abaixo (NUNES, 2007).



Os elementos básicos que constituem um circuito de eletrodeposição são as interfaces ou fases presentes – eletrodos e eletrólito, também conhecidos como condutores eletrônicos e condutores iônicos, cuba eletrolítica e fonte de tensão, este conjunto é denominado célula eletrolítica, que pode ser visto na figura 1. Os condutores eletrônicos são denominados catodo e anodo, de acordo com a polarização imposta pela diferença de potencial sendo esta, respectivamente, negativa e positiva. Catodo e anodo podem ser chamados também de eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, dependendo da reação de interesse. No caso da eletrodeposição de metais, a reação de interesse ocorre no catodo e é dita catódica. Trata-se de uma reação de redução de íons positivos na superfície do eletrodo polarizado negativamente. Os íons que possuem alta mobilidade no seio da solução são íons metálicos, pois apresentam maior condutividade iônica. A reação mostrada na equação 1 pode ser reescrita considerando o cátion metálico, conforme a equação 3.



Cada dupla redox possui o seu próprio potencial medido a partir de uma referência. Por convenção essa referência é a dupla H^+/H_2 entre o próton e o hidrogênio na condição de temperatura (25°C) e pressão (1atm) para o qual o potencial é zero. O eletrodo contendo esse par redox é chamado de Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH. Considerando esse valor de potencial podemos referenciar todos os pares redox. Na tabela 1 temos o potencial de alguns pares redox. O eletrodo de hidrogênio é um eletrodo ideal de difícil construção, em substituição temos o eletrodo de calomelano saturado e o eletrodo de sulfato mercurioso, entre outros, que apresentam alta estabilidade e precisão.

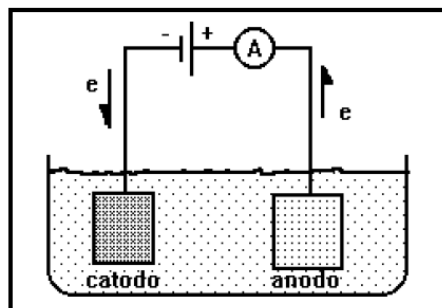


Figura 1 – Célula eletrolítica.
Fonte: Ponte, s/d.

Tabela 1 – Potenciais de eletrodo padrão.

Pares Redox	Reações de equilíbrio	Potencial normal nas condições padrão E^0 (V)
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0,44
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0,80
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0,23
$H^+ / H_2, Pt$	$H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2H_2$	0
Hg_2^{2+} / Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0,246
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0,337

Fonte: O autor, 2011.

Os dados do potencial padrão do par redox têm origem termodinâmica, onde o potencial reversível de uma reação equivale a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , e pode ser calculado pelas equações 4 e 5, sendo n o número de cargas envolvidas, F a constante de Faraday, igual a 96485 C, ΔG^0 potencial padrão, T é a temperatura, R é a constante dos gases perfeitos ($8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e K uma função da concentração de espécies e das atividades das espécies, $K = K_{Oxi} / K_{Red}$.

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln K \quad (5)$$

Substituindo a equação 4 na 5, temos a equação 6, conhecida como equação de Nerst. Onde E_0 é o potencial normal nas condições padrão e E o potencial da célula eletrolítica, chamado de potencial termodinâmico.

$$E = E^0 = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{K_{(oxi)}}{K_{(red)}} \quad (6)$$

Quando um potencial mais negativo que o potencial de equilíbrio é aplicado ao eletrodo ocorre uma reação de redução. A polarização é dita catódica e o eletrodo é chamado de catodo.

1.2 A vizinhança da interface Metal-solução

A vizinhança da interface metal-solução pode ser dividida em 2 regiões importantes, onde ocorrem processos específicos durante a deposição. A região mais próxima do eletrodo de trabalho é denominada camada compacta, onde ocorre a formação da dupla camada elétrica. Junto à camada compacta temos a camada de difusão, cuja espessura é uma função da concentração do eletrólito, sendo muito fina quando a concentração de espécies no eletrólito é alta (CARAMORI, 2008).

A espessura da película depende das seguintes variáveis: densidade da corrente aplicada, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos, natureza do metal base, agitação do banho, condutibilidade, pH, entre outros.

1.3 A Dupla Camada Elétrica

O contato entre um eletrodo sólido e um eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface. O primeiro a descrever este fenômeno foi Helmholtz em 1879. Segundo Helmholtz as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, que é determinada pelas esferas dos íons hidratados. A distância (X_H) entre o centro das esferas e a superfície do eletrodo origina o plano de Helmholtz, que pode ser visto na figura 2:

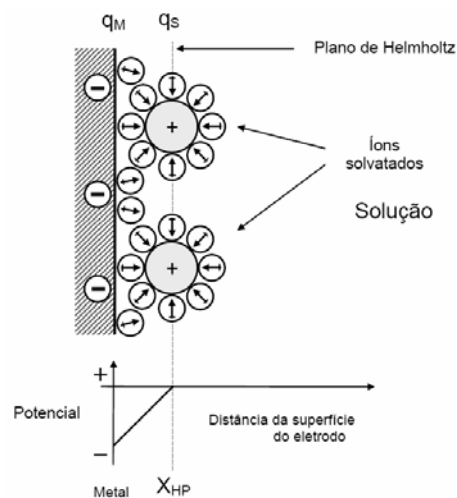


Figura 2 – Distribuição de cargas na interface metal/solução e a variação do potencial elétrico com a distância da superfície do eletrodo.

Fonte: Silva, 2009.

O modelo de distribuição de cargas apresentado na figura 2, expressa a densidade de cargas acumuladas na superfície do metal como q_M e a densidade de cargas acumuladas no

eletrólito como q_s , originando o plano de Helmholtz. A dupla camada é comparada a um capacitor plano de placas paralelas e a capacitância do conjunto obedece à equação 7, onde ϵ_r é a permissividade elétrica relativa, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e x_H a distância mais próxima das cargas. Este modelo despreza interações que ocorrem em regiões mais afastadas do eletrodo, além da camada de espécies adsorvidas.

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{X_H} \quad (7)$$

Outros dois modelos são muito conhecidos: os modelos de Stern-Gouy-Chapman e a tripla camada de Grahame. O primeiro considera que o sistema utiliza soluções muito diluídas e baixos valores de tensão aplicada, trata-se de uma associação da camada uniforme de Helmholtz e da camada difusa de Gouy-Chapman, quando altos potenciais são aplicados, o modelo foge ao comportamento real, onde a camada de Helmholtz permanece eletricamente uniforme. No modelo de Grahame considera-se que, em meio a adsorção de cátions na superfície do eletrodo, ocorre também a adsorção de ânions e outras espécies como moléculas de solvatação, solventes, espécies neutras, etc., alterando assim a configuração de cargas no conjunto. Neste modelo temos três camadas elétricas, denominadas camada interna de Helmholtz, camada externa de Helmholtz e camada de solvatação. Podemos encontrar na literatura a denominação deste modelo como tripla camada elétrica.

1.4 Processos Faradaicos

As equações 1, 2 e 3 expressam reações de oxidação e redução onde ocorre a transferência de carga, este tipo de processo é dito faradaico. A quantidade de massa depositada no processo de redução obedece a Lei de Faraday, expressa na equação 8, onde M é a massa molar da espécie reduzida, I a corrente elétrica, t o tempo de deposição e m a massa depositada. A derivada temporal da equação 8 fornece a velocidade de reação, equação 9, que é proporcional à corrente aplicada.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (8)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M \cdot I}{n \cdot F} \quad (9)$$

A transferência de carga é um dos processos que regem a cinética da reação eletroquímica. A corrente aplicada na eletrólise interfere no processo global das reações. Esta é gerada a partir de sobre-tensões que modificam os potenciais entre o anodo e o catodo. A diferença de potencial entre anodo e catodo é expressa na equação 10, onde E_{ta} e E_{tc} são os potenciais de equilíbrio anódico e catódico, respectivamente, η_a e η_c são os sobrepotenciais no anodo e no catodo e o último termo é a queda ôhmica no eletrólito (SILVA, 2009).

$$U = (E_{ta} - E_{tc}) + \eta_a - \eta_c + \sum RI \quad (10)$$

Para sistemas reversíveis podemos utilizar a equação de Butler-Volmer, que relaciona o sobrepotencial para a transferência de carga η_t , e a corrente de global, conforme equação 11.

$$I_c = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \eta F \eta_t}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \eta F \eta_t}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

Onde I_c é a corrente resultante dos processos anódico e catódico, I_0 é a corrente de troca eletrônica, α é o coeficiente de transferência anódica e $(1-\alpha)$ é o coeficiente de transferência catódica. As equações anteriores expressam bem a dependência entre as grandezas elétricas (corrente e potencial) e os demais parâmetros de deposição.

O segundo processo que rege a cinética eletroquímica é o transporte de massa, que engloba os mecanismos que levam as espécies eletroativas até a região onde ocorre a transferência de carga.

1.5 Fatores que Influenciam na reação

O método de eletrodeposição permite o estudo aprofundado de efeitos estruturais causados pela variação dos parâmetros envolvidos. A variedade de fatores que produzem respostas significativas torna este método interessante. Podemos dividir estes fatores em cinco grupos (GENTIL, 2007).

No grupo 1, temos as variáveis de eletrodo, são a composição do eletrodo, área geometria e rugosidade. Elas estão relacionadas a energia superficial do substrato, onde o tipo de polimento realizado sobre a superfície produz variações interessantes na densidade superficial de corrente.

No grupo 2, temos as variáveis do eletrólito, são a concentração iônica, a viscosidade do eletrólito, a concentração de outras espécies como solventes e outros. Estas variáveis influenciam no deslocamento de espécies eletroativas. Dentre os efeitos causados pela variação do eletrólito, podemos citar a solvatação produzida por moléculas de água ou solvente, fortemente polares que apresentam tendência a estabelecer fortes ligações com os íons da solução, tornando o movimento mais difícil e lento.

No grupo 3, temos as variáveis externas, como por exemplo: temperatura, pressão, tempo, estas por sua vez influenciam na espessura do filme, na taxa de deposição e nos processos cinéticos adjacentes como na evolução de hidrogênio.

No grupo 4, as variáveis elétricas que estão relacionados a energia fornecida ao sistema, que influenciam na taxa de crescimento e no tipo de nucleação do filme.

No grupo 5, temos o transporte de espécies sob a influência de um gradiente de força. Nele estão incluídos processos como: a agitação mecânica ou a agitação térmica, comumente conhecida como convecção. A difusão é o transporte de espécies sob a influência de gradientes de potencial químico ou gradiente de concentração. O transporte de espécies sob a influência do campo elétrico é denominado migração.

1.6 Mecanismo de Deposição

A deposição de um metal através de íons em solução é um processo que ocorre em quatro etapas:

1. Migração do íon, do seio da solução até a camada difusiva;
2. Transporte do íon através da camada difusiva até a superfície do eletrodo;
3. Transferência de elétrons na superfície do eletrodo;
4. Difusão da espécie reduzida na superfície do eletrodo até um sítio energeticamente favorável onde os cristais metálicos começam a crescer.

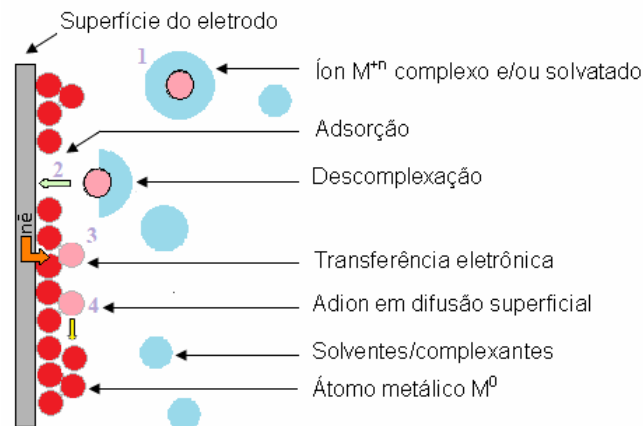


Figura 3 – Esquema de estados do cátion durante depósito.

Fonte: Silva, 2009.

Na figura 3 é possível observar as quatro etapas do mecanismo de deposição. O cátion solvatado pelas moléculas do solvente segue em direção ao substrato onde ocorre transferência eletrônica da superfície do eletrodo, saturando parcialmente suas ligações. Podemos denominar os íons adsorvidos como adíons ou adátomos. Estes percorrem a superfície em busca de sítios preferenciais para assim iniciar o processo de nucleação. Quando o adíon encontra o sítio preferencial, sua energia é minimizada e ele é então denominado átomo metálico.

No processo de nucleação vários núcleos podem se formar e crescer na superfície. A nucleação segue a lei de primeira ordem conforme equação 12.

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (12)$$

1.7 Processo Anômalo de Deposição

A solução eletrolítica pode conter íons de um ou mais metais, formando um depósito puro ou da liga, respectivamente. A presença de mais de um tipo de íon metálico produz uma competição entre espécies que podem ser classificadas como regular, quando a deposição preferencial ocorre segundo a ordem de nobreza dos metais, isto é, segundo o potencial de redução de cada espécie. Esta ordem dita que os metais mais nobres tendem a se depositar preferencialmente. Quando o contrário ocorre dizemos que a deposição é anormal ou anômala. O comportamento anômalo é observado em alguns metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co).

1.8 Raios X

De acordo com Salvador (2011), em 1895, o cientista Röntgen trabalhando com descargas elétricas em uma ampola de Crookes, notou que na região do vidro onde eram emitidos os raios catódicos (elétrons) dissipavam certo tipo de radiação, que gerava luminosidade em substâncias fluorescentes. Por estas características, chamou-a de raios X por serem de origem desconhecidas.

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda λ entre $0,1 \text{ a } 100 \text{ \AA}$, que são produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou pelo seu salto quântico nas órbitas mais próximas dos átomos. A região de interesse na espectrometria de fluorescência de raios X é de $0,1 \text{ \AA}$ a 113 \AA .

Em relação a algumas das propriedades dos raios X, destacam-se: propagam-se com a velocidade da luz sem transferência de massa e em linha reta; não são afetados por campos elétricos ou magnéticos; não são visíveis ou detectáveis pelos sentidos humanos; sofrem absorção e dispersão pela matéria; sofrem reflexão, refração, polarização e difração (pelos

cristais); ao interagirem com a matéria produzem fotoelétrons, elétrons Auger e espectro com linhas características de raios X (Princípio da espectrometria de fluorescência de raios X).

1.9 Emissão de Raios X característico

A interação de um fóton (pacote de energia) de raios X com o átomo de uma matéria faz com que ocorra a ejeção de um elétron e num curto espaço de tempo as transições eletrônicas internas produzem radiações fluorescentes, obedecendo aos critérios de seleção da teoria atômica quântica.

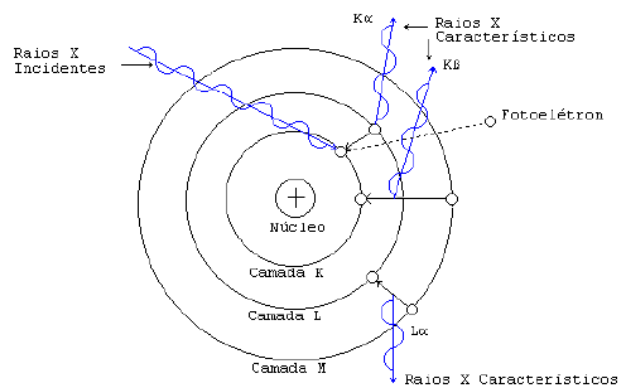


Figura 4 – Produção de raios X característico.
Fonte: Salvador, 2011, p. 13.

Na espectrometria de raios X, os estados quânticos ou níveis de transição em que os elétrons podem ser transferidos entre os níveis de energia dependem de um número quântico ou momento angular total j , que representa a soma vetorial de l e s , com a restrição que j não pode ser negativo.

$$j = l + s \quad (13)$$

Sendo assim, j irá assumir valores do tipo:

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (14)$$

A tabela (2) mostra os estados quânticos com seus respectivos níveis e subníveis, respectivamente.

Tabela 2 – Os níveis e subníveis de energia das camadas K, L, M e N.

Nível	Sub-nível	Numeros quânticos			Número máximo de elétrons.
		n	l	j	
K		1	0	1/2	2
L	L ₁	2	0	1/2	2
	L ₂	2	1	1/2	2
	L ₃	2	1	3/2	4
M	M ₁	3	0	1/2	2
	M ₂	3	1	1/2	2
	M ₃	3	1	3/2	4
	M ₄	3	2	3/2	4
	M ₅	3	2	5/2	6
N	N ₁	4	0	1/2	2
	N ₂	4	1	1/2	2
	N ₃	4	1	3/2	4
	N ₄	4	2	3/2	4
	N ₅	4	2	5/2	6
	N ₆	4	3	5/2	6
	N ₇	4	3	7/2	8

Fonte: Belmonte, 2005, p. 58.

Para que uma transição eletrônica ocorra, existem as seguintes regras de seleção para a variação dos números quânticos:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (15)$$

$$\Delta j = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta j = \pm 1 \quad (16)$$

As transições dadas pelas regras acima podem ser interpretadas na figura 5 abaixo:

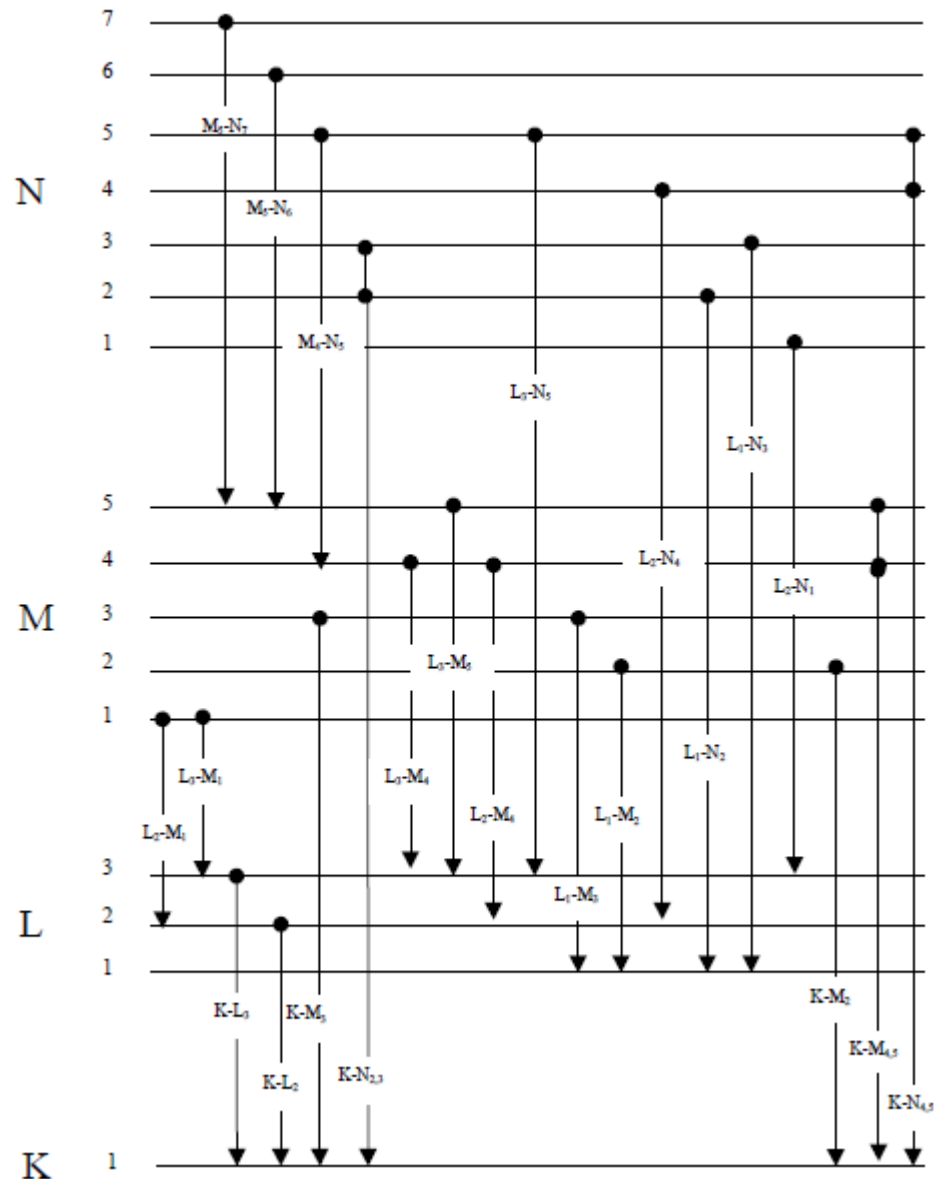


Figura 5 – Diagrama de energias para as linhas de K,L,M e N.
Fonte: Araújo, 2008.

Nas várias séries do espectro de raios X as linhas são escritas com letras maiúsculas indicando o nível da transição envolvida, como por exemplo: o espectro K corresponde às transições de elétrons que terminam na camada K. As letras maiúsculas são seguidas de letras gregas subscritas e minúsculas seguidas por números, exemplo: $K\alpha_1$.

Supõe-se que um elétron da camada K seja removido do átomo, logo, um elétron da camada L pode realizar um salto quântico para suprir a vacância. Dessa maneira, passaria a

existir uma vacância no nível L, que seria preenchida por um elétron do nível M, este por sua vez deixaria uma vacância do nível M, o qual seria preenchido por um elétron do nível N. Quando uma vacância se encontra no nível de mais baixa energia conhecida como “banda de Valência”, este espaço pode ser preenchido por outro elétron livre no material, tornando o átomo novamente neutro e estável.

A cada linha característica constitui uma perda de energia que resulta na emissão de raios X. Estes fótons formam o espectro característico de raios X. A energia emitida é igual à diferença entre as energias de ligação inicial e final dos níveis envolvidos na transição, e pode ser expressa por:

$$E_{K\alpha_1} = E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad (17)$$

Se a transição for do subnível M_3 para o nível K a emissão de energia é expressa por:

$$E_{K\beta_1} = E_{K-M_3} = E_K - E_{M_3} \quad (18)$$

Esses fótons são todas as emissões da linha K ou série K.

Se a transição for do subnível M_5 para o nível L_3 a emissão de energia é expressa por:

$$E_{L\alpha_1} = E_{L_3-M_5} = E_{L_3} - E_{M_5} \quad (19)$$

1.10 Elétron Auger

Quando um átomo tem um elétron ejetado de uma camada interna, ele se rearranja para preencher esta vacância. A energia neste rearranjo pode ser liberada em forma de fóton de fluorescência ou também pela ejeção de outro elétron. Esse processo é conhecido como Efeito Auger e o elétron ejetado é conhecido como Elétron Auger. Este processo é descrito na figura abaixo.

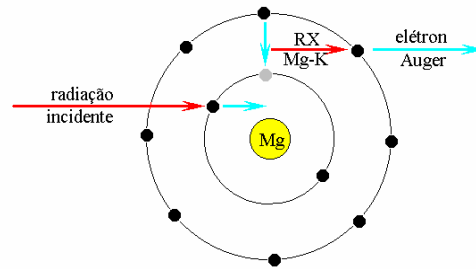


Figura 6 – Representação esquemática da produção do Elétron Auger.

Fonte: Nascimento Filho, 1999/2011, p. 6.

O Efeito Auger ocorre em átomos de baixo número atômico, geralmente com $z < 20$. Isto ocorre em função dos elétrons serem mais fracamente ligados e os fótons característicos serem mais facilmente absorvidos.

1.11 Probabilidade de excitação

A probabilidade de excitação é a radiação incidente que emite uma determinada linha de raios X característico. Pode ser encontrada pelo produto de outras três probabilidades expressas pela equação (20).

$$P_{E_i} = P_{nível} \cdot P_{linha} \cdot P_{fluorescência} \quad (20)$$

Onde:

$P_{nível} \Rightarrow$ é a probabilidade que a radiação incidente retira elétrons de um nível quântico, ou seja, das camadas K, L, M, N, etc.;

$P_{linha} \Rightarrow$ é a probabilidade que uma determinada linha é emitida dentro de sua série, isto é, se um elétron for retirado do nível K podemos ter as transições dos níveis L como K-L₂ e K-L₃;

$p_{fluorescência} \Rightarrow$ é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios ao invés do Elétron Auger numa transição entre dois estados quânticos.

1.12 Razão salto/absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons, preferencialmente, de um dado nível do que elétrons de qualquer outro nível está relacionada com a fração da radiação que é absorvida naquele nível.

$$p_{nível} = \frac{\text{absorção da radiação num nível específico}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad (21)$$

No caso do nível K, tem-se:

$$p_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (22)$$

Onde:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots} \quad (23)$$

τ_K é a seção de choque para o efeito fotoelétrico.

r_K é a razão de salto/absorção. É definida em função da seção de choque de absorção fotoelétrica.

Na prática, a razão salto/absorção é calculada através da seguinte relação:

$$r = \frac{\tau_{E_{absorção}} - \Delta E}{\tau_{E_{absorção}} + \Delta E} \quad (24)$$

Na equação 24, ΔE pode ser um valor pequeno nas proximidades de zero. Os valores da razão salto/absorção para as linhas L_1 , L_2 , L_3 , M_1 , M_2 ,..., etc. são calculados da mesma forma. Através da figura 7 é possível ver o esquema representativo de uma curva de absorção fotoelétrica.

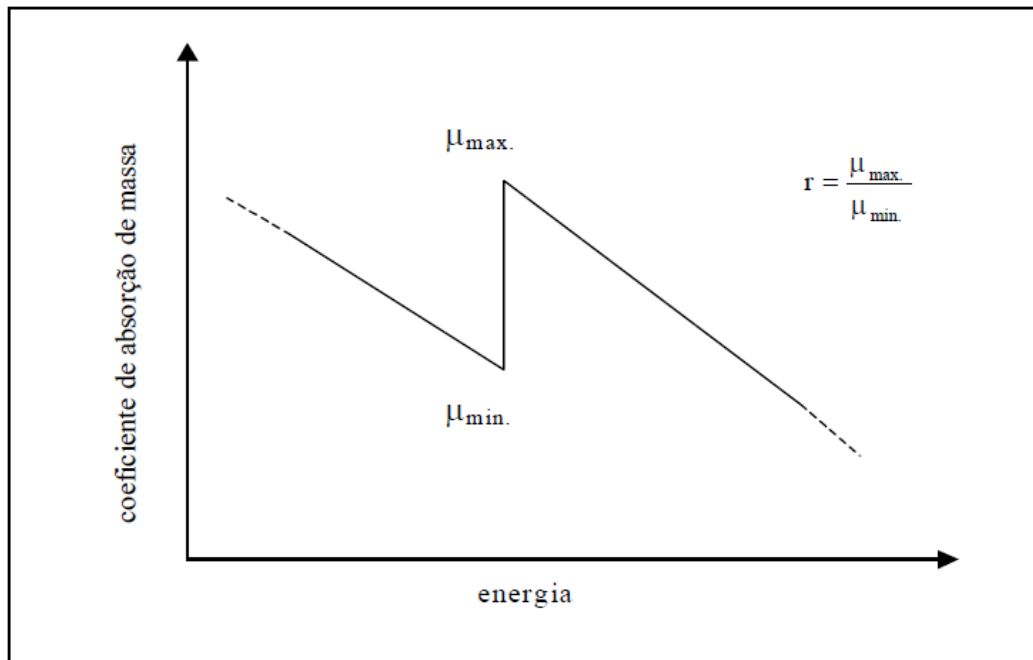


Figura 7 – A razão salto/absorção.
Fonte: Anjos, 2000.

1.13 Rendimento de Fluorescência

O rendimento de fluorescência ω para a linha K é a razão entre o número de fótons K emitidos (n_k) como fluorescência de raios X e o número de vacâncias k produzidas (N_k) devido às transições entre os estados quânticos. Logo, é uma consequência do Efeito Auger, que pode ser expressa conforme a expressão abaixo:

$$\omega_K = \frac{n_{K\alpha_1} + n_{K\alpha_2} + n_{K\beta_1} + \dots}{N_K} = \frac{\sum n_K}{N_K} \quad (25)$$

É possível obter o rendimento de fluorescência para as linhas L. Para tanto, têm-se três valores diferentes ω_{L_1} , ω_{L_2} e ω_{L_3} . A figura a seguir mostra o rendimento de fluorescência para as linhas K e L em função do número atômico.

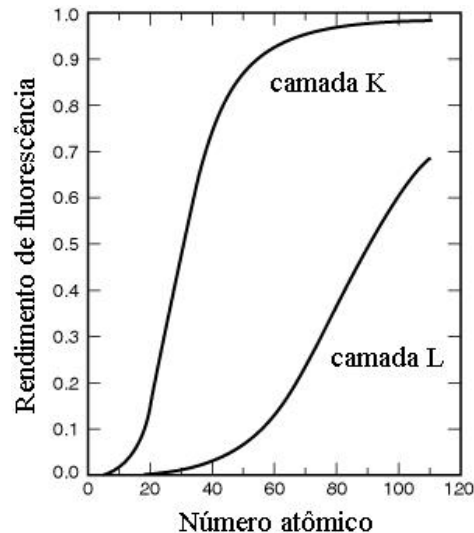


Figura 8 – Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.
Fonte: Pereira, 2006.

1.14 A interação de raios X com a matéria

Por não possuir carga e nem massa, as radiações eletromagnéticas podem atravessar grandes espessuras de matéria sem interagir com seus átomos. Contudo, quando um feixe de raios X atravessa um material, alguns fótons interagem com os átomos desse material. Em função dessa interação, podem-se ter três tipos para fótons com energia, que podem ser utilizadas em espectrometria de raios X.

- Absorção fotoelétrica;
- Espalhamento coerente;
- Espalhamento incoerente.

1.15 Coeficiente de absorção de massa

Se um feixe de fótons I_0 com energia E atravessa um material simples de espessura x , a taxa de fótons que são transmitidos é dada pela expressão (26), cuja equação é conhecida como Lei de Beer-Lambert.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (26)$$

Por dedução a equação supracitada pode ser expressa:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot x} \quad (27)$$

Onde:

$\mu_m \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa;

$\rho \Rightarrow$ é a densidade do material.

Com a integração de raios X com o material por três processos diferentes, o coeficiente de absorção de massa também é expresso por:

$$\mu_m = \tau + \sigma_{inc.} + \sigma_{coe.} \quad (28)$$

Onde:

$\tau \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa fotoelétrica;

$\sigma_{inc.} \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa para espalhamento incoerente;

$\sigma_{coe.} \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa para espalhamento coerente.

Para um material composto ou uma mistura, o coeficiente de absorção de massa μ_m é a média ponderada de cada elemento n da mistura.

$$\mu_m = \sum_i^n w_i \cdot \mu_i \quad (29)$$

Onde:

$$\sum_i^n w_i = 1 \quad (30)$$

1.16 Absorção fotoelétrica

Na absorção fotoelétrica, um fóton colide com um elétron transmitindo sua energia para ele, que é ejetado do material. Para a ocorrência do efeito fotoelétrico a energia do fóton deve ser igual ou superior a energia de ligação do elétron com o átomo. Assim, a energia cinética K_c do elétron ejetado depende da energia do fóton incidente que é dado por $h\nu$ e da energia de ligação do elétron ϕ .

$$K_c = h\nu - \phi \quad (31)$$

A absorção fotoelétrica é um processo de interação predominante na espectrometria de raios X.

1.17 Espalhamento Coerente

O espalhamento coerente ou também chamado de espalhamento Rayleigh tem como um fóton de energia E que interage com o elétron nos orbitais do átomo que são espalhados sem perda de energia.

O espalhamento coerente predomina com baixas energias e para elementos com elevado números atômicos. Sua seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma_{coe.}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot [F(q, z)]^2 \quad (32)$$

Onde:

$r_0 \Rightarrow$ é o raio do elétron, que é aproximadamente igual a $2,818 \times 10^{-13}$ cm;

$F(q, z) \Rightarrow$ é o fator de forma;

$q \Rightarrow$ é o momento transferido dado por:

$$q = \frac{E \cdot \sin(\theta/2)}{12398} \quad (33)$$

Onde: E é a energia do fóton em keV.

1.18 Espalhamento Incoerente

O espalhamento incoerente ou espalhamento Compton ocorre a partir da interação entre um fóton de energia E_0 e um elétron livre e ocorre o aparecimento de outro fóton com energia E_1 sendo espalhado num ângulo θ em relação a direção do fóton original. O elétron após receber energia deste fóton recua de um ângulo φ em relação a direção do fóton incidente, conforme mostra a figura abaixo.

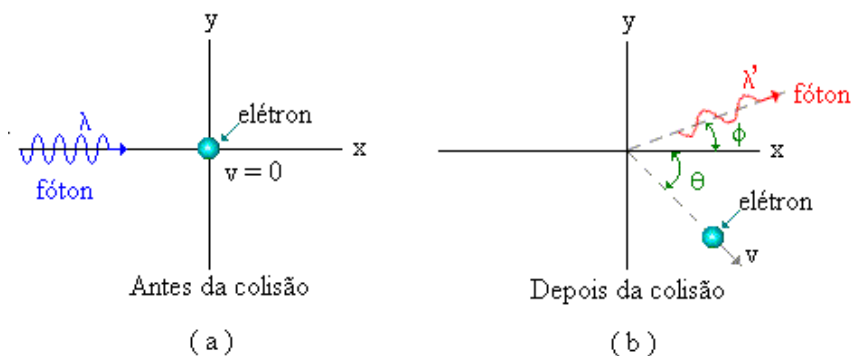


Figura 9 – Espalhamento Compton.
Fonte: Mundim, 2002/2011, s/p.

A energia E_1 do fóton espalhado em função do ângulo, em KeV, é dado por:

$$E_1 = \frac{1}{\frac{E_0}{511}(1 - \cos \theta) + 1} \quad (34)$$

A energia E_c devido ao recuo é expressa, em KeV, pela equação:

$$E_c = E_0 \left[\frac{\left(\frac{E_0}{511}(1 - \cos \theta) \right)}{\frac{E_0}{511}(1 - \cos \theta) + 1} \right] \quad (35)$$

Ao observar a fórmula de Klein-Nishina é possível calcular a distribuição angular para o espalhamento incoerente de fótons que representa a seção de choque diferencial e a probabilidade do espalhamento incoerente por ângulo sólido, de fóton individual por elétron livre.

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left[\left(\frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos \theta)]^2} \right) \cdot \left(1 + \cos \theta + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos \theta)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right) \right] \quad (36)$$

$$\text{Onde: } \alpha = \frac{E_0}{511} \quad (37)$$

Para o espalhamento incoerente a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma_{inc.}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} \cdot S(q, Z) \quad (38)$$

Onde:

$S(q, Z) \Rightarrow$ é a função espalhamento incoerente, que é a primeira aproximação para calcular a seção de choque diferencial para o espalhamento incoerente por elétrons ligados.

1.19 Análise quantitativa

Quando um feixe de raios X ou raios gama com energia E_0 e intensidade I_0 atinge uma amostra de densidade ρ_M e forma um ângulo θ_1 com a sua superfície, a intensidade da radiação fluorescente I_1 de um elemento i de uma camada dx a uma espessura x desta amostra, ao alcançar o detector formando um ângulo θ_2 com a superfície, pode ocorrer os seguintes fatores dependentes:

1. A intensidade I_1 da radiação incidente com energia E_0 que alcança a camada dx no interior da amostra pode ser dada por:

$$I_1 = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot e^{-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin \theta_1}} \quad (39)$$

Onde:

$\Omega_1 \Rightarrow$ é o ângulo sólido relativo à fonte;

$\mu_M(E_0) \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra em função da energia incidente dos fótons E_0 . Pode-se representá-la por:

$$\mu_M(E_0) = \sum_{i=1}^n W_i \cdot \mu_i(E_0) \quad (40)$$

Com $\mu_i(E_0)$ sendo o coeficiente de absorção de massa do elemento i em função da energia incidente E_0 , e W_i como a concentração de um elemento i da amostra.

2. O número de interações fotoelétricas dI_{fot} . Na camada dx devido ao elemento i pode ser expressa por:

$$dI_{\text{fot.}} = I_1 \cdot \tau_i(E_0) \cdot \rho \cdot dx \quad (41)$$

Para a seção de choque para o efeito fotoelétrico τ_i , tem-se:

$$\tau_i(E_0) = \tau_{iK}(E_0) + [\tau_{iL1}(E_0) + \tau_{iL2}(E_0) + \tau_{iL3}(E_0)] + [\tau_{iM1}(E_0) + \dots] \quad (42)$$

3. O número de fótons que serão emitidos numa determinada linha é dado por:

$$dI_{i,r} = dI_{Fot.} \cdot \left(\frac{r_{nível} - 1}{r_{nível}} \right) \quad (43)$$

4. A vacância produzida no nível K pode ser preenchida por várias linhas K (K-L_{2,3}, K-L₃, K-M_{1,...}). Para as linhas K-L_{2,3} o número de transições será:

$$dI_{f_k, L_{2,3}} = (dI_{i,r}) \cdot (f_{K-L_{2,3}}) \quad (44)$$

5. O número de transições K-L_{2,3} que produz fluorescência de raios X ao invés de elétrons Auger é dado por:

$$dI_{\omega_{K-L_{2,3}}} = dI_{f_{K-L_{2,3}}} \cdot (\omega_{K-L_{2,3}}) \quad (45)$$

6. A radiação fluorescente produzida em dx é emitida até o detector dentro de um ângulo sólido Ω_2 com intensidade expressa por:

$$dI_{K-L_{2,3}} = \omega_2 \cdot dI_{\omega_{K-L_{2,3}}} \cdot \mathcal{E}(E_i) \left[e^{-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen } \theta_2}} \right] \quad (46)$$

Onde:

$\mathcal{E}(E_i) \Rightarrow$ é a eficiência do detector em função da energia fluorescente emitida pelo elemento i da amostra;

$\mu_M(E_i) \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra em função da energia fluorescente produzida por um elemento i da amostra.

2 METODOLOGIA

Considerando o objetivo deste trabalho, que é determinar a espessura de metais eletro depositados em um metal matriz, o procedimento metodológico consistiu nas quatro seguintes etapas:

1. O metal matriz, ou metal base, utilizado foi o ferro (Fe);
2. Os metais depositados no metal base, os quais tiveram suas espessuras calculadas foram: Níquel (Ni), Zinco (Zn) e Cromo (Cr). A escolha destes metais e do metal matriz baseou-se na disponibilidade que tínhamos na execução do trabalho;
3. Foi utilizado o equipamento de microfluorescência ARTAX 200 da Bruker, com anodo de Mo, colimação de 600 μ m, energia máxima do raio X de 30keV e 700 μ A de corrente. Foi considerado o feixe como monoenergético com energia de 15keV, que é metade da energia máxima.
4. A equação (27) foi utilizada para determinar o coeficiente de absorção dos elementos durante os procedimentos do cálculo.

Neste trabalho, foram feitas medidas apenas em amostras de FeNi, onde nas demais amostras não foram consideradas medidas. Para depositar os filmes de NiFe, o eletrodo auxiliar era constituído de Ni. Os filmes foram depositados em substratos utilizando densidade de corrente no intervalo de 4 até 28 mA/cm², com tempos totais de 40 e 60 minutos.

O Ni sendo depositado em uma quantidade maior que o Fe, atinge o equilíbrio após a densidade de corrente de 15 mA/cm².

Após aplicar uma corrente elétrica externa, os íons positivos saem do eletrodo auxiliar (ânodos) e caminham pela solução em direção ao eletrodo de trabalho (cátodo). Assim, íons positivos de níquel e ferro serão reduzidos no eletrodo de trabalho, para filmes de NiFe, sendo íons de ferro provenientes da solução eletrolítica através de compostos dissolvidos. Já os íons níquel, além de estarem presentes na solução, foram obtidos pela oxidação sofrida no eletrodo auxiliar.

2.1 Método

Para o alcance do referido objetivo, tem-se inicialmente um metal depositado num metal base (Fe). Sendo I_0 um feixe de fótons emitido por uma fonte mono energética de energia E_0 , incidindo sobre um metal-metal, ele transmitirá uma taxa de fótons $I K\alpha$, conforme a figura abaixo:

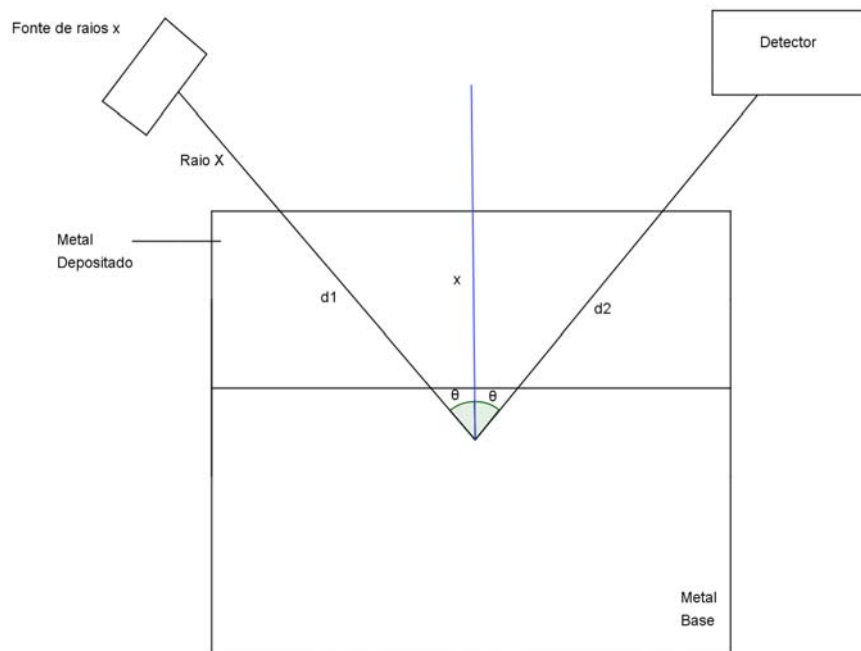


Figura 10 – Geometria do princípio de medida de espessura por XRF.
Fonte: O autor, 2011.

Temos que:

$d_1 = d_2$ e a espessura do metal depositado é:

$$x = d_2 \cdot \cos \theta \quad (47)$$

Onde:

$d_1 \Rightarrow$ é um segmento no metal depositado para o feixe I_0 ;

$d_2 \Rightarrow$ é um segmento no metal depositado para o feixe I ;

Ao aplicar a equação (27), destacam-se duas etapas:

1. Considera-se I_s a taxa de fótons $K\alpha$ produzida apenas no metal base (Fe), sem o metal depositado, para um I_0 (suposto monoenergético);

$$I_0 \rightarrow I_s \quad (48)$$

2. Considera-se I_c a taxa de fótons $K\alpha$ transmitida no metal depositado, tem-se:

$$I_0 \cdot e^{-(\mu_{Fe} + \mu_m \cdot x / \cos \theta)} \rightarrow I_c \quad (49)$$

Onde:

$\mu_m \Rightarrow$ é o coeficiente de absorção do metal depositado para energia de I_0 .

Então, a taxa de $K\alpha$ produzida será:

$$\frac{I_s}{I_c} = e^{(\mu_m(E_0) + \mu_m(k\alpha)) \cdot x / \cos \theta} \quad (50)$$

A espessura do material de recobrimento pode ser calculada como:

$$x = \frac{\ln \left(\frac{I_s}{I_c} \right) \cdot \cos \theta}{(\mu_m(E_0) + \mu_m(k\alpha))} \quad (51)$$

A equação acima determina a espessura do metal depositado para o feixe incidente I. A determinação do coeficiente de absorção ou atenuação μ_m pode ser encontrado a partir do *Software XMudat*.

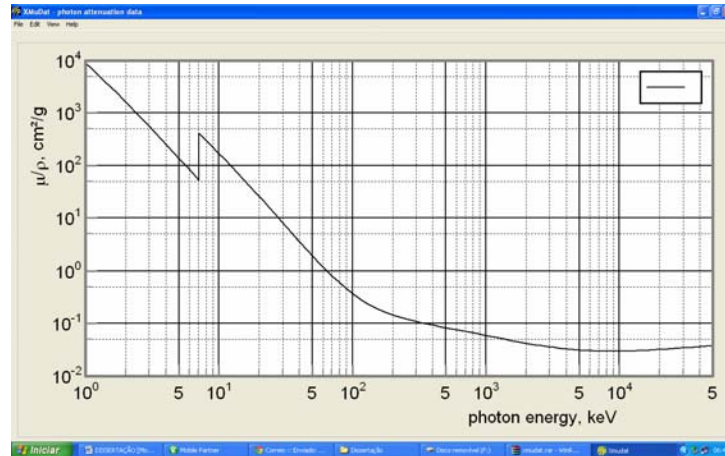


Figura 11 – Apresentação do *Software XMudat*.
Fonte: *XMudat*, 2011.

A partir desse programa é possível gerar um gráfico $\mu / \rho(\text{cm}^2 / \text{g}) \times E(\text{keV})$.

Portanto, a partir da equação (51), com o auxílio do *software XMudat*, pode-se determinar a espessura dos metais depositados no metal base (Fe) e interpretar o comportamento de análise do coeficiente de atenuação dos metais galvanizados Ni, Cu, Cr, Ag em função de sua espessura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para obter os resultados, partiu-se dos seguintes pressupostos:

1. Os resultados serão obtidos a partir da equação:

$$x = \frac{\ln\left(\frac{I_s}{I_c}\right)}{(\mu_m(15keV) + \mu_m(6,4keV))} \cdot \cos \theta \quad (52)$$

2. Calcular o coeficiente de absorção de massa μ_m pela equação:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}(\text{elemento}) \cdot \rho(\text{elemento}) \quad (53)$$

Onde:

$\rho \Rightarrow$ é a massa específica do elemento (g/cm^3);

$\frac{\mu}{\rho} \Rightarrow$ é o tipo de coeficiente de atenuação obtido a partir do *software XMudat*.

3. Considerando a razão $\frac{I_s}{I_c} = 1$ implica que a espessura $x = 0$.

4. Calibrar o ângulo da figura 11 $\theta = 25^\circ$.

Partindo dessas considerações, é possível analisar a espessura dos metais depositados sobre o metal base Fe.

3.1 Análise do elemento Ni depositado

Para o níquel depositado no metal base (Fe), tem-se a seguinte amostra:

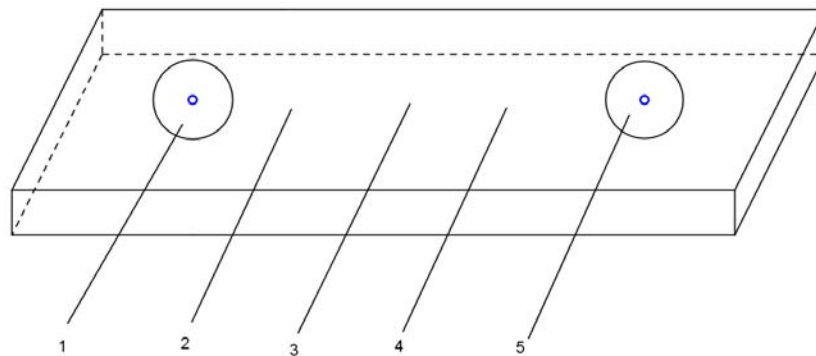


Figura 12 – Amostra de Níquel depositado no Ferro.
Fonte: O autor, 2011.

Cabe destacar que, nas regiões (1) e (5) não há a presença do Níquel, enquanto que as regiões (2), (3) e (4) apresentam o elemento Níquel.

Com dados:

1. Densidade $\rho(Ni) = 8,9 \text{ g} / \text{cm}^3$;
2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho (Ni) = 90,47 \text{ cm}^2 / \text{g}$ para fótons de energia 6,4keV;
3. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho (Ni) = 70,86 \text{ cm}^2 / \text{g}$ para fótons de energia 15keV;

A partir da equação (40), tem-se então:

$$\mu_m = 90,47 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 805,183 \text{ cm}^{-1}, \text{ para fótons de energia 6,4 keV};$$

$$\mu_m = 70,86 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 630,654 \text{ cm}^{-1} \text{ para fótons de energia 15 keV};$$

Considerando as regiões da figura 12 e para cada I_S as taxas de fóton $K\alpha$ sem o metal depositado e I_C as taxas de fóton $K\alpha$ com o metal depositado, têm-se as seguintes medidas de espessuras abaixo:

Medidas A:

Sem o Níquel:

$$I_s = \begin{cases} 813070 \pm 901,70 & (1) \\ 794120 \pm 849,13 & (5) \end{cases}, \text{fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_s = 803595 \pm 619,29$$

Com o Níquel:

$$I_c = \begin{cases} 309837 \pm 556,630 & (2) \\ 288520 \pm 537,140 & (3) \\ 294035 \pm 542,249 & (4) \end{cases}, \text{fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_c = 297464 \pm 472,332$$

Logo, a partir da equação (52), conclui-se que a espessura x do metal depositado mede:

$$x = 6,27 \pm 0,001 \mu m$$

Medidas B:

Sem o Níquel:

$$I_s = \begin{cases} 794457 \pm 891,323 & (1) \\ 806420 \pm 898,008 & (5) \end{cases}, \text{fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_s = 800438,5 \pm 632,628$$

Com o Níquel:

$$I_c = \begin{cases} 142301 \pm 377,228 & (2) \\ 149323 \pm 386,423 & (3) \\ 149908 \pm 387,179 & (4) \end{cases}, \text{fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_c = 147177,33 \pm 332,239$$

Logo, a partir da equação (52), conclui-se que a espessura x do metal depositado mede:

$$x = 10,69 \pm 0,002 \mu m$$

Medidas C:

Sem o Níquel:

$$I_s = \begin{cases} 790623 \pm 889,169 & (1) \\ 813425 \pm 901,900 & (5) \end{cases}, \text{ fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_s = 802024 \pm 633,254$$

Com o Níquel:

$$I_c = \begin{cases} 118492 \pm 344,226 & (2) \\ 130051 \pm 360,625 & (3) \\ 130478 \pm 361,217 & (4) \end{cases}, \text{ fazendo média aritmética, tem-se:}$$

$$I_c = 126340 \pm 307,822$$

Logo, a partir da equação (52), conclui-se que a espessura x do metal depositado mede:

$$x = 11,67 \pm 0,002 \mu m$$

Medidas D:

Sem o Níquel:

$$I_s = \begin{cases} 818717 \pm 904,829 & (1) \\ 811667 \pm 900,925 & (5) \end{cases}, \text{ fazendo média aritmética, tem-se: } I_s = 815192 \pm 638,431$$

Com o Níquel:

$$I_c = \begin{cases} 324690 \pm 569,815 & (2) \\ 312316 \pm 558,852 & (3) \\ 319685 \pm 565,406 & (4) \end{cases}, \text{ fazendo média aritmética, tem-se: } I_c = 318897 \pm 489,052$$

Logo, a partir da equação (52), conclui-se que a espessura x do metal depositado mede:

$$x = 5,92 \pm 0,001 \mu m$$

Na tabela abaixo, têm-se os valores da razão I_s/I_c em função da espessura x do níquel depositado, calculado a partir das medidas A, B, C e D acima, da amostra da figura 12.

Tabela 3 – Razão de I_s/I_c em função da espessura x para o elemento Ni.

Medidas da amostra.	$x(\mu m)$	I_s/I_c
A	6,27±0,001	3
B	10,70±0,002	6
C	11,70±0,002	7
D	5,92±0,001	3

Fonte: O autor, 2011.

Comparação com os dados experimentais:

- Foram produzidas quatro amostras com revestimento de Ni com espessuras aproximadas de 6 μm e 12 μm , como mostra a tabela 3.

- Os dados de XRF obtidos no sistema ARTAX 200 do LEF/DRJ, com energia média de 30 keV e corrente 0,8 mA.

- Pôde-se afirmar que as medidas das espessuras calculadas são razoáveis por apresentarem uma pequena margem de erro experimental dentro de um intervalo da razão de feixes incidentes e transmitidos variando entre $0 < I_s/I_c < 6$.

Ao analisar o metal Ni para uma intensidade de fótons de energia de 10,0 keV, observa-se:

1. A densidade $\rho(Ni) = 8,9 g / cm^3$;

2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(Ni) = 208,1 cm^2 / g$;

Tem-se então: $\mu_m = 208,1 \frac{cm^2}{g} \cdot 8,9 \frac{g}{cm^3} = 1852,09 cm^{-1}$

Na tabela adiante, têm-se os valores da razão I_s/I_c em função da espessura x do metal depositado (Ni).

Tabela 4 – Razão de I_s/I_c em função da espessura x para o elemento Ni.

$x(\mu m)$	I_s/I_c
0	0
3,0	1
5,0	1
7,0	2
10,0	2
30,0	7

Fonte: O autor, 2011.

No gráfico abaixo, gerado a partir da tabela 4, para o Ni depositado, observa-se:

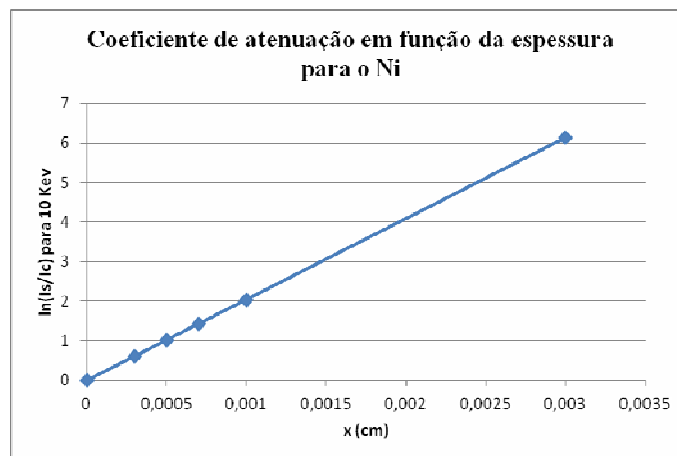


Figura 13 – Coeficiente de atenuação em função da espessura para o Ni.

Fonte: O autor, 2011.

Discussão:

- Nesta simulação foram comparadas seis espessuras de Ni aproximadas de $0\mu m$ a $30\mu m$, como mostra a tabela 4.

- A energia média considerada foi de 10 keV.

-Pôde-se afirmar que com esta energia, a espessura pode ser medida com resultados razoáveis dentro do intervalo de razão de incidência variando na margem de valores entre $0 < I_s/I_c < 6$ de acordo com a figura 13.

3.2 Análise do elemento Cr depositado

Para o Cromo depositado no metal base (Fe), tem-se:

1. Densidade $\rho(Cr) = 7,18 \text{ g} / \text{cm}^3$;

2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(Cr) = 0,985 \text{ cm}^2 / \text{g}$ para fótons de energia 59,6 keV;

$$\text{Tem-se então: } \mu_m = 0,985 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 7,0723 \text{ cm}^{-1}$$

Na tabela adiante, têm-se os valores da razão I_s/I_c em função da espessura x do metal depositado, calculado a partir da equação (39).

Tabela 5 – Razão de I_s/I_c em função da espessura x para o elemento Cr.

$x(\mu\text{m})$	I_s/I_c
0	0
3,0	1
5,0	1
7,0	1
10,0	1
20,0	1

Fonte: O autor, 2011.

A partir da tabela 5, tem-se o resultado gerado no gráfico da figura abaixo para o Cr depositado.

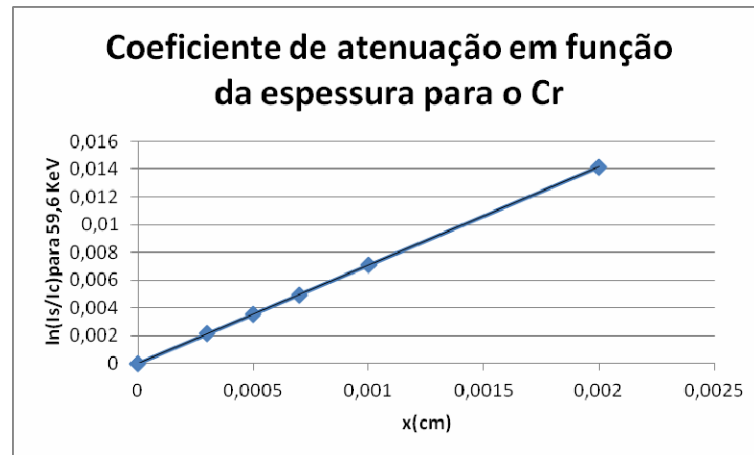


Figura 14 – Gráfico do coeficiente de atenuação em função da espessura para o Cr.
Fonte: O autor, 2011.

Discussão:

- Foram comparadas seis espessuras de Cr aproximadas de 0 μm a 20 μm , como mostra a tabela 5.

- A energia média considerada foi de 59,6 keV.

- Pôde-se afirmar com esta energia, que cada espessura produziu resultados com valores próximos do esperado, de acordo com a figura 14, com uma margem de erro mínima.

Calculando o elemento Cr para uma intensidade de fótons de energia de 10,0 keV, pode-se obter:

1. A densidade $\rho(\text{Cr}) = 7,18 \text{ g} / \text{cm}^3$;

2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(\text{Cr}) = 138,0 \text{ cm}^2 / \text{g}$;

$$\text{Tem-se então: } \mu_m = 138,0 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 990,84 \text{ cm}^{-1}$$

A partir da tabela abaixo podem ser calculados os valores da razão I_s/I_c em função da espessura x do metal depositado.

Tabela 6 – Razão de I_s/I_c em função da espessura x para o elemento Cr.

$x(\mu m)$	I_s/I_c
0	0
3,0	1
5,0	1
7,0	1
10,0	2
60,0	7

Fonte: O autor, 2011.

Conforme a tabela 6 tem-se o resultado gerado no gráfico da figura abaixo para o Cr depositado.

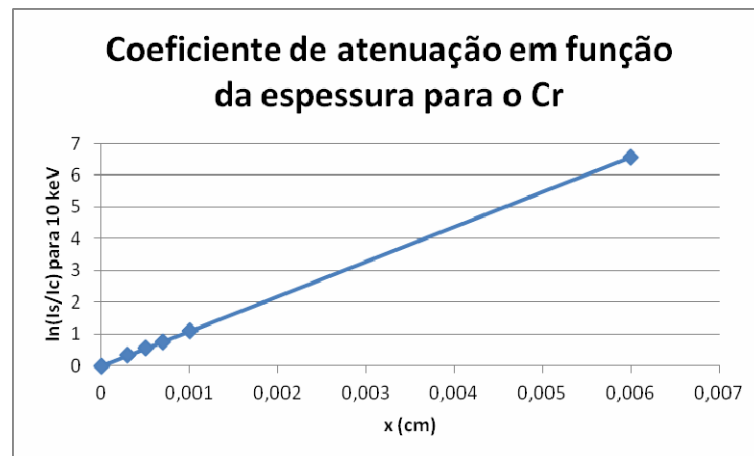


Figura 15 – Gráfico do coeficiente de atenuação em função da espessura para o Cr.

Fonte: O autor, 2011.

Discussão:

- Foram comparadas seis espessuras de Cr aproximadas de $0\mu m$ a $60\mu m$, como mostra a tabela 6.
- A energia média considerada foi de 10 keV.
- Pôde-se afirmar que com esta energia, cada espessura produziu resultados acima do esperado, conforme a figura 15.

3.3 Análise do elemento Zn depositado

Para o Zinco depositado no metal base (Fe), tem-se:

1. Densidade $\rho(Zn) = 7,13 \text{ g} / \text{cm}^3$;

2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(Zn) = 1,791 \text{ cm}^2 / \text{g}$ para fótons de energia 59,6

keV;

$$\text{Tem-se então: } \mu_m = 1,791 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 7,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 12,77 \text{ cm}^{-1}$$

Na tabela a seguir, têm-se os valores da razão I_s/I_C em função da espessura x do metal depositado, calculado a partir da equação (52).

Tabela 7 – Razão de I_s/I_C em função da espessura x para o elemento Zn.

$x(\mu\text{m})$	I_s/I_C
0	1
3,0	1
5,0	1
7,0	1
10,0	1
20,0	2

Fonte: O autor, 2011.

A partir da tabela 7, tem-se o resultado gerado no gráfico da figura abaixo para o Zn depositado.

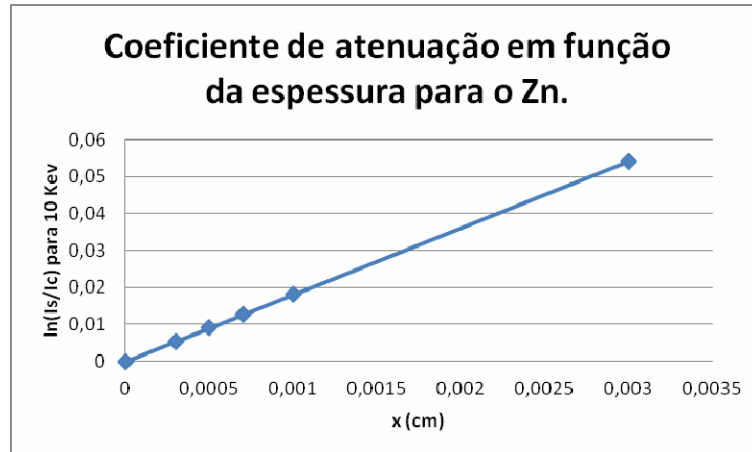


Figura 16 – Gráfico do coeficiente de atenuação em função da espessura para o Zn.

Fonte: O autor, 2011.

Discussão:

- Foram comparadas seis espessuras de Zn aproximadas de 0 μm a 20 μm , como mostra a tabela 7.

- A energia média considerada foi de 59,6 keV.

- Pôde-se afirmar com esta energia, que cada espessura produziu resultados com valores próximos do esperado, de acordo com a figura 16, com uma margem de erro mínima.

Calculando o elemento Zn para uma intensidade de fótons de energia de 10,0 keV, pode-se obter:

1. A densidade $\rho(\text{Zn}) = 7,13 \text{ g} / \text{cm}^3$;

2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(\text{Zn}) = 231,6 \text{ cm}^2 / \text{g}$;

Tem-se então: $\mu_m = 231,6 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 7,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1249,5 \text{ cm}^{-1}$

Na tabela a seguir, têm-se os valores da razão I_s/I_C em função da espessura x do metal depositado:

Tabela 8 – Razão de I_s/I_c em função da espessura x para o elemento Zn.

$x(\mu m)$	I_s/I_c
0	0
3,0	1
5,0	2
7,0	2
10,0	3
30,0	7

Fonte: O autor, 2011.

A partir da tabela 8, obtêm-se o resultado gerado no gráfico abaixo para o Zn depositado.

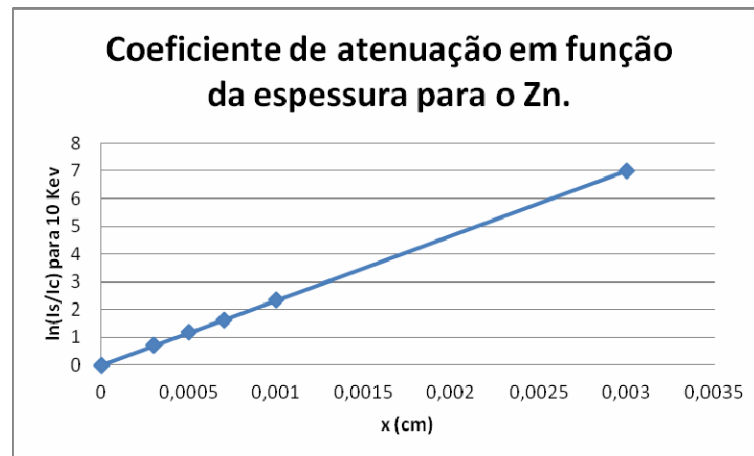


Figura 17 – Gráfico do coeficiente de atenuação em função da espessura para o Zn.

Fonte: O autor, 2011.

Discussão:

- Foram comparadas seis espessuras de Zn aproximadas de $0\mu m$ a $30\mu m$, como mostra a tabela 8.

- A energia média considerada foi de 10 keV.

- Pôde-se afirmar que a simulação com esta energia, cada espessura produziu resultados esperados, de acordo com a figura 17.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho objetivou o uso da técnica de XRF, com o auxílio do sistema ARTAX 200, que foi de fato utilizado para medir dados na medição da espessura dos metais Ni, Cr e Zn obtendo sucesso.

Destacou-se ainda, a utilização do Programa *Xmudat*, a fim de encontrar o coeficiente de atenuação dos diferentes metais (Ni, Cr e Zn), como um importante dado para uma análise da relação entre as espessuras e os coeficientes de atenuação de cada metal com segurança.

Os cálculos para determinação da espessura, a partir dos dados dos coeficientes de absorção de massa, obtidos através do Programa *XMudat*, principalmente o do metal Ni, foram comparados com os resultados experimentais e com erros relativamente baixos.

Baseando-se na metodologia utilizada e nos resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que através da técnica de fluorescência de raios X (XRF) foi possível determinar a medida da espessura dos metais depositados em um metal base. Além disso, possibilitou minimizar possíveis erros experimentais, estando em níveis aceitáveis, no processo de Galvanoplastia dos elementos (Ni, Cr e Zn), para determinadas faixas de energia incidentes em keV.

Os dados calculados para o as amostras de Ni estabelecem o quanto de material depositado pode ser medido para uma atenuação de no máximo 1/6, que é um valor estatisticamente aceito.

Para o cromo, no processo industrial coloca uma grossa camada de níquel e deposita o cromo sobre ela, no qual implica que não se pode aplicar a metodologia deste trabalho diretamente.

Cabe salientar que este estudo não está acabado, o que implica a possibilidade de prosseguimento da pesquisa.

Por fim, sugere-se a medição das espessuras desses metais pelo método de XRF com faixas pequenas de energia em keV, a fim de obter uma minimização dos possíveis erros em uma determinada escala de produção e redução de custos, como por exemplo, para fins industriais.

REFERÊNCIAS

ANJOS, M. J. *Análise de solos agrícolas por fluorescência de Raios X por dispersão em energia*. 2000. 145f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BELMONTE, E. P. *Espectrometria por Fluorescência de Raios X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo*. 164f. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CARAMORI, V. *Laboratório de hidráulica*. Alagoas: Maceió, 2008.

CESAREO, R.; HANSON, A. L.; GIGANTE, G. E. *et al.* Interaction of keV Photons with Matter and New Applications. *Physics Reports*, v. 213, n. 3, p. 117-178, 1992.

CUNHA, R. M. C. *Utilização da técnica de Fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras interesse arqueológico*. 85f. 2002. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

DIB, S. F. (coord.). *Roteiro para apresentação das Teses e Dissertações da Universidade do Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: UERJ, Rede Sirius, 2007.

EISEBERG, R. E.; RESNIK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 7. ed. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1988.

FARRERA, L. G.; ARRIOLA, H. S. *Use of X Rays to Measure Thickness of Electroplated Metals*. 6 p. Disponível em: <<http://www.journal.lapen.org.mx>>. Acesso em: 22 maio 2011.

MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Santa Catarina: UFSC, s/d, Apostila, 97f.

MODELOS Atômicos. Disponível em: <http://www.google.com.br/imgres?q=Modelo+at%C3%B4mico+de+Bohr&um=1&hl=ptBR&biw=1024&bih=629&tbn=isch&tbnid=B7mP194ZlqfB0M:&imgrefurl=http://www.coladaweb.com/quimica/fisico-quimica/modelos_atomicos&docid=mP8UF0WwdmC-OM&w=430&h=414&ei=v81wTs3SNJOjtgfJ1YDyCQ&zoom=1&iact=rc&dur=359&page=1&tbnh=122&tbnw=127&start=0&ndsp=15&ved=1t:429,r:3,s:0&tx=42&ty=74>. Acesso em: 22 maio 2011.

MUNDIM, K. C. *Aula 5 – o efeito Fotoelétrico e o efeito Compton*. 2002. Disponível em: <<http://vsites.unb.br/iq/kleber/CursosVirtuais/QQ/aula-5/aula-5.htm>>. Acesso em: 22 maio 2011.

NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Piracicaba: Departamento de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999. 32f. Disponível em: <http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRF_TXRF.doc>. Acesso em: 22 maio 2011.

NUNES, V. M. B. *Estrutura Atômica e Tabela Periódica*. 54f. Tomar, 2007. Disponível em: <[http://ccmm.fc.ul.pt/vnunes/ensino/Estrutura atômica e Tabela Periódica.pdf](http://ccmm.fc.ul.pt/vnunes/ensino/Estrutura_atômica_e_Tabela_Períodica.pdf)>. Acesso em: 22 maio 2011.

OUELLET, R. G.; SCHREINER, L. J. A Parametrization of the Mass Attenuation Coefficients for Elements with $Z=1$ to $Z=92$ in the Photon Energy Range from 1 to 10 keV, *Phys. Med. Biol.*, v. 36, n. 7, p. 987-999, 1991.

ROSSETTI, A. R. *Dicionário de Química – quimicamente falando*. Porto Alegre: Solidus, 2003.

SALVADOR, V. L. R. *Introdução à Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X*. Apostila. 46 p. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/66556869/APOSTILAFRX>>. Acesso em: 22 maio 2011.

SANTOS, T.C. *Ligas metálicas NiFe e NiFeCo eletrodepositadas, voltadas para aplicações em micro-sensores magnéticas tipo fluxgate planar*. São Paulo: Ribeirão Preto, 2007.

SCARPIN, V.O. *Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): Determinação da espessura e composição química de filmes finos*. São Paulo, 2004.

TIPLER, P. A. *Física Moderna*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.