



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Marcos Rogério Soares Santos

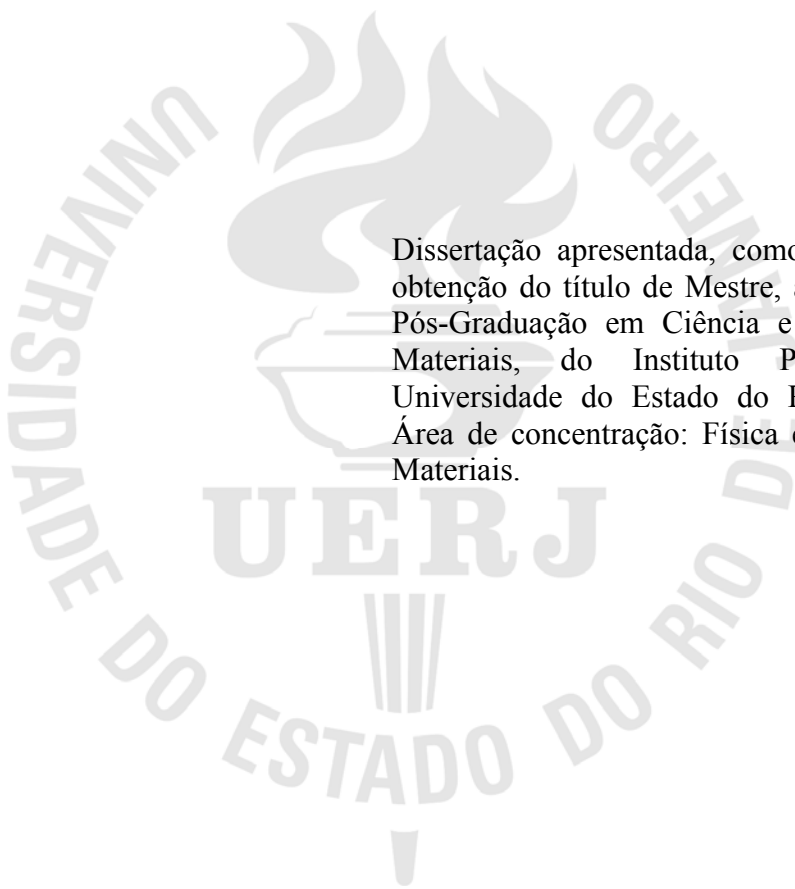
**Medição de espessura de filmes eletrodepositados em suporte metálico por
EDXRF**

Nova Friburgo

2013

Marcos Rogério Soares Santos

Medição de espessura de filmes eletrodepositados em suporte metálico por EDXRF



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. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo

2013

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

S237 Santos, Marcos Rogério Soares.
Medição de espessura de filmes eletrodepositados em suporte metálico por EDXRF / Marcos Rogério Soares Santos.- 2013.
64 f. : il.

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

1. Filmes metálicos. 2. Eletrodeposição. 3. Fluorescência de raio X. 4. Galvanização. 5. Revestimento de metal. I. Assis, Joaquim Teixeira de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 539.26:669

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

Assinatura

Data

Marcos Rogério Soares Santos

Medição de espessura de filmes eletrodepositados em suporte metálico por EDXRF

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. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovada em 06 de novembro de 2013.

Banca examinadora:

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

Prof. (a) Dr.(a) Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. José Renato de Castro Pêssoa
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Sergei Anatolyevich Paschuk
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Nova Friburgo

2013

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de continuar meus estudos e por toda benção recebida.

Ao professor Joaquim Teixeira de Assis pela orientação, dedicação, pelo exemplo de ser humano, professor e pesquisador.

À todos os professores, técnicos e demais funcionários do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

À minha mãe Sotéria , minha avó Odette (in memorian), meu avô Oscar (in memorian) e todos os meus irmãos: Márcio, Marcone, Soraya e Maurélio.

Muito obrigado a todos!!!

RESUMO

SANTOS, Marcos Rogério Soares. Medição de espessura de filmes eletrodepositados em suporte metálico por XRF. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2013.

Esse trabalho apresenta a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para calcular a espessura de filmes metálicos finos por ser de custo relativamente baixo, não destrutiva e que permite também uma análise qualitativa e até quantitativa dos elementos do revestimento. As espessuras do Níquel, Zinco e Cromo sobre aço, foram calculadas utilizando cinco procedimentos diferentes e todas as relações matemáticas obtidas foram baseadas na lei de atenuação de Beer-Lambert, que relaciona as intensidades K_{α} e/ou K_{β} e as relações específicas do material (coeficiente de atenuação, μ_m). Os resultados experimentais para as espessuras do Zinco e Níquel, utilizando somente a intensidade K_{α} , apresentaram valores próximos dos valores estimados. Quando foi considerada a razão K_{α}/K_{β} , os resultados experimentais divergiram bastante do estimado. Para calcular a espessura do Cromo foi necessário utilizar um método em que as camadas são calculadas separadamente, pois o revestimento de Cromo é composto por múltiplas camadas (Cromo, Cobre e Níquel). Os resultados para a espessura do Cromo foram satisfatórios.

Palavras-chave: EDXRF. Galvanoplastia. Espessura de revestimento metálico.

ABSTRACT

SANTOS, Marcos Rogério Soares. Measurement of thickness of films electrodeposited on metal support by XRF. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2013.

This paper presents the energy dispersive of X-ray fluorescence (EDXRF) technique to calculate the thickness of thin metallic films to be relatively low-cost , non-destructive and also allows a qualitative and quantitative elements to the coating. The thicknesses of nickel , zinc and chromium on steel were calculated using five different procedures and all mathematical relationships were obtained based on Beer- Lambert attenuation law, which lists the K_{α} intensities and / or K_{β} and unique material relations (attenuation coefficient , μm). The experimental results for the thickness of the zinc and nickel , using only the intensity K_{α} , showed values close to the values estimated. When was considered the reason K_{α} / K_{β} , experimental results diverged quite the estimate. The thickness of chrome due multiple layers (chromium, copper and nickel), required another method in which the layers are separately calculated. The results for the thickness of the chromium has been satisfactory.

Keywords: EDXRF. Galvanoplasty. Thickness Thin Films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula eletrolítica.....	15
Figura 2 - Superfície sendo revestida	16
Figura 3 - Processo de deposição	16
Figura 4 - Esquema mostrando as etapas do processo de deposição.....	18
Figura 5 - Esquema de uma seção de um tubo de raios X	22
Figura 6 - Esquema de um espectro de raios X contínuo	23
Figura 7 - Radiação característica.....	24
Figura 8 - Ilustração da interação do feixe de raios X com a placa	25
Figura 9 - Interação da radiação com a matéria	27
Figura 10 - Esquema mostrando as fases de análise por XRF.....	27
Figura 11 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão.....	29
Figura 12 - Representação esquemática do efeito Auger	30
Figura 13 - Rendimento da fluorescência em função do número atômico	31
Figura 14 - Diagrama de um tubo de raios X	32
Figura 15 - Equipamento de fluorescência de raios X utilizado	33
Figura 16 - Ilustração do corpo de prova	35
Figura 17 - Processo de limpeza	36
Figura 18 - Processo de eletrodeposição	36
Figura 19 - Tela do programa Spectra Artax	38
Figura 20 - Tela do programa XMudat.....	39
Figura 21 - Recurso coefficient data. Obtenção de μ/ρ em cm^2/g	39
Figura 22 - Desenho esquemático do arranjo experimental	40
Figura 23 - Ilustração das camadas do corpo de prova	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características do sistema fonte-detector.....	34
Tabela 2 - Medidas da amostras A, procedimento I (Níquel).....	40
Tabela 3 - Resultados obtidos (Níquel).....	50
Tabela 4 - Medidas das amostras A, procedimento I (Zinco).....	50
Tabela 5 - Resultados obtidos (Zinco).....	51
Tabela 6 - Resultados obtidos para o procedimento II (Níquel).....	51
Tabela 7 - Resultados obtidos para o procedimento II (Zinco).....	51
Tabela 8 - Quadro comparativo entre os procedimentos I e II (Níquel).....	52
Tabela 9 - Quadro comparativo entre os procedimentos I e II (Zinco).....	52
Tabela 10 - Resultados para o procedimento III, amostras B (Níquel).....	53
Tabela 11 - Resultados para o procedimento III, amostras B (Zinco).....	53
Tabela 12 - Resultados para o procedimento IV, amostras B (Níquel).....	53
Tabela 13 - Resultados para o procedimento IV, amostras B (Zinco).....	54
Tabela 14 - Resultados para o procedimento V (Cromo).....	55
Tabela 15 - Resultados para o procedimento V (Cobre e Níquel).....	56

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	14
2.1 Eletrodeposição.....	14
2.1.1 <u>O processo.....</u>	14
2.1.2 <u>Mecanismo da eletrodeposição.....</u>	17
2.1.3 <u>Aspectos quantitativos da eletrodeposição.....</u>	18
2.2 Raios x.....	21
2.2.1 <u>Espectro contínuo.....</u>	22
2.2.2 <u>Espectro característico.....</u>	23
2.3 Interação dos raios x com a matéria.....	24
2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios x.....	26
2.4.1 <u>Excitação dos elementos.....</u>	28
2.4.2 <u>Dispersão e detecção dos raios.....</u>	31
3 MATERIAIS & MÉTODOS.....	32
3.1 Equipamento.....	32
3.1.1 <u>O sistema fonte-detector.....</u>	32
3.2 Preparação das Amostras.....	34
3.2.1 <u>Usinagem.....</u>	34
3.2.2 <u>Eletrodeposição.....</u>	35
3.3 Medidas das Espessuras por EDXRF.....	37
3.3.1 <u>Procedimento I (amostras A).....</u>	40
3.3.2 <u>Procedimento II (amostras A).....</u>	41
3.3.3 <u>Procedimento III (amostras B).....</u>	43
3.3.4 <u>Procedimento IV (amostras B).....</u>	44
3.3.5 <u>Procedimento V (amostras C).....</u>	45
4 RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	48
4.1 Resultados para o Procedimento I (amostras A).....	49
4.2 Resultados para o Procedimento II (amostras A).....	51
4.3 Resultados para o Procedimento III(amostras B).....	52

4.4	Resultados para o Procedimento IV(amostras B)	53
4.5	Resultados para o Procedimento V(amostras C)	54
4.5.1	<u>Camada de Cromo</u>	54
4.5.2	<u>Camada de Níquel e Cobre</u>	55
	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS	59
	ANEXO A	62

INTRODUÇÃO

Objetivo:

O processo de revestimento superficial mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos é a eletrodeposição. Porém, para que o revestimento tenha as características exigidas pela indústria é necessário que seja bem caracterizado, ou seja, a camada deve ser fina, uniforme e com uma espessura específica para cada tipo de material. Como essas camadas são muito finas, as técnicas e equipamentos utilizados para realizar tais medidas podem ter custos muito elevados.

Esse trabalho propõe utilizar a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para determinar a espessura desses filmes metálicos. Utilizando cinco procedimentos diferentes, todos baseados na medida das intensidades dos raios X característicos K_{α} e K_{β} ou a razão K_{α}/K_{β} , emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra.

Organização do trabalho:

No capítulo 2 são apresentados trabalhos encontrados na Literatura que descrevem aplicações da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para medir a espessura de revestimentos superficiais.

No capítulo 3, seção 3.1, é apresentada a técnica de revestimento metálico por eletrodeposição: detalhes sobre o processo, sobre o mecanismo de deposição e aspectos quantitativos da eletrodeposição. Também neste capítulo, na seção 3.2, são apresentados aspectos teóricos sobre os raios X, interação dos raios X com a matéria e produção do espectro de fluorescência e a técnica de fluorescência de raios X.

No capítulo 4, é apresentada uma breve descrição do equipamento ARTAX 200 utilizado nos experimentos, o processo de preparação das amostras e os cinco procedimentos utilizados para calcular a espessura dos filmes eletrodepositados.

No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos em cada um dos experimentos.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões obtidas com o presente estudo.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ROSNER e ARRIOLA (1975) compararam métodos que utilizam a relação entre as intensidades das linhas características do espectro de raios X para medir a espessura de revestimentos de filmes finos. Cada método utilizou uma razão: o primeiro utilizou a razão entre as linhas características de raios X da base (substrato), o segundo utilizou a razão entre linhas características do revestimento e o terceiro a relação entre os raios X emitidos pela base e o emitido pelo revestimento.

CIRONE et al (1982) aplicaram a técnica de fluorescência de raios X (XRF) e um novo método de correção de base para medir a espessura de filmes finos metálicos. Através deste método, foi possível medir espessura de películas independente da natureza e da espessura do substrato. As medidas foram realizadas em monocamadas de ouro e cobre e também em camadas duplas de ouro e cobre.

Um método simples para determinar a espessura de um filme fino, utilizando a espectrometria de raios X foi descrito CHURMS e KRITZINGER (1987). A razão entre o pico da intensidade dos raios X do substrato e o pico de intensidade da película são utilizados para medir a espessura do filme fino. Uma curva de calibração, construída usando uma amostra de espessura conhecida, pode ser usada para a determinar a espessura.

CROSS e WHERRY (1988) utilizaram o microfluorescência de raios X (μ XRF) para analisar a microestrutura de filmes metálicos compostos por múltiplas camadas. A análise foi feita visando determinar a composição química e também para medir a espessura de tais filmes. Os estudos foram realizados em filmes de selênio sobre substrato de alumínio, filmes supercondutores de óxido de magnésio, hidróxido de níquel e prata sobre um substrato de cobre. Alguns resultados foram comparados com outras técnicas analíticas.

Muitos dos métodos disponíveis para a medição de películas finas não podem ser aplicados nos casos em que as películas têm dimensões muito pequenas e/ou complexas geometrias, como por exemplo na fabricação de circuitos integrados e outros dispositivos. PASCUAL et al (1990) descreveu um método para a medir a espessura das películas finas depositadas sobre um substrato. O método utiliza a relação entre a intensidade do pico de raios X da película fina e do substrato, medido com espectroscopia por dispersão de energia (EDXRF).

HABIGER e STEIN (1992) compararam duas técnicas que utilizam a relação entre linhas características do espectro de raios X para medir filmes finos. Uma técnica utiliza a

razão entre a linha característica L do revestimento e a linha característica K_{α} do substrato. A outra técnica utiliza a razão entre uma linha característica do substrato e a linha característica do revestimento de filme fino. As medidas experimentais foram realizadas, em ambas as técnicas, bombardeando a amostra revestida com elétrons e medindo a razão entre as áreas sob os picos das linhas características. As amostras utilizadas no ensaio consistiram de um substrato de cobre revestido com alumínio e um substrato de molibdênio revestido com alumínio.

JESUS FILHO (1999) utilizou a fluorescência de raios X por dispersão de energia para medir espessura de filmes poliméricos (que possui elementos que absorve pouco os raios X) e filmes metálicos espessos.

SCAPIN (2004) utilizou um procedimento para determinar a espessura de filmes finos e também a composição química de filmes finos. Nesse procedimento foi utilizado o método de Parâmetros Fundamentais e a técnica fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Este método foi aplicado às amostras de Al, Cr, TiO_2 , Ni ZrO_2 (monocamada) e Ni/Cr (dupla camada) sobre vidro; Ni sobre aço inoxidável, zinco metálico e TiO_2 sobre ferro metálico (monocamada). Os resultados foram comparados com métodos de absorção e Retroespalhamento Rutherford, para demonstrar a eficiência do método de Parâmetros Fundamentais.

CESAREO et al (2000) analisou amostras compostas por múltiplas camadas metálicas utilizando a EDXRF. As razões K_{α}/K_{β} e L_{α}/L_{β} e L_{α}/L_{γ} foram medidas e utilizadas para determinar a espessura dos filmes. A medida da espessura depende da composição da amostra e da espessura da camada na qual o elemento se encontra, e da composição e da espessura da camada sobreposta (ou camadas).

LIMA (2011) mediu a espessura de filmes metálicos obtidos por eletrodeposição (galvanoplastia) utilizando a XRF. Foram medidas as espessuras de três metais (Níquel, Cromo e Zinco) que foram eletrodepositados sobre o Ferro. Para calcular a espessura, foi necessário determinar a quantidade de fótons absorvidos pela amostra, calculados a partir da diferença entre quantidade fótons incididos e a quantidade de fótons absorvidos pela amostra.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é a técnica de revestimento superficial mais utilizada para proteger os materiais metálicos de sofrer ataque corrosivo. Os revestimentos superficiais podem ser utilizados também para aumentar a resistência ao desgaste e também conferir aspecto decorativo às superfícies metálicas (CHIAVERINI, 1986).

Através da eletrodeposição é possível conseguir camadas de revestimento metálico de espessura fina, uniforme e isentas de poros. O principal objetivo ao se aplicar esse processo é alterar as características das superfícies, deixando-as com uma aparência melhorada, mais resistentes à abrasão e aos agentes corrosivos. Os metais mais utilizados em revestimentos metálicos são o zinco, estanho, cobre, níquel, cromo, prata e ouro. (CHIAVERINI, 1986).

Existem outros processos de revestimento metálico que podem ser utilizadas para modificar as características das superfícies, dentre os quais podem ser citados os seguintes: cladização, imersão à quente, difusão e outras de menor importância prática (CHIAVERINI, 1986).

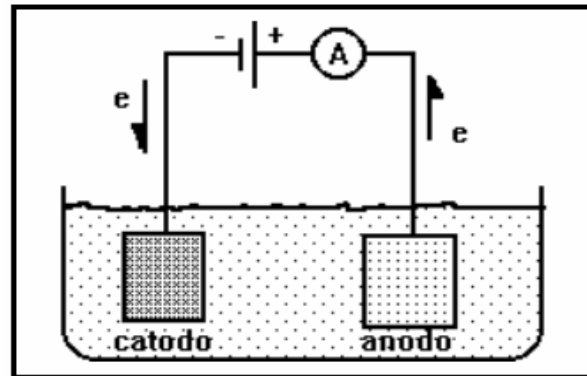
O tipo de técnica a ser empregada dependerá da aplicação da peça a ser protegida (dos requisitos do projeto). Assim, peças que possuem grandes dimensões e estão expostas a corrosão atmosférica, aquosa ou em solo, o processo mais empregado é o da imersão à quente por apresentar baixo custo na aplicação do revestimento e maior vida útil em relação aos outros tipos de processo. Para peças de pequenas dimensões, também expostas aos diversos meios corrosivos, o processo mais empregado é a eletrodeposição.

2.1.1 O Processo

Algumas reações químicas que se realizam de forma espontânea e em determinadas condições podem ser usadas para produzir energia elétrica, como, por exemplo, as pilhas e baterias de automóveis. Outras necessitam de energia elétrica para produzir reações químicas na direção não-espontânea, como é o caso da eletrólise. A eletrodeposição é um exemplo de

aplicação desse processo, em que a passagem de uma corrente elétrica através de um sistema líquido, no qual existam íons, produz reações químicas. Todo o processo ocorre nas chamadas células eletrolíticas nas quais a corrente elétrica é produzida por um gerador (ATKINS, 2001). A Figura 1 apresenta o desenho esquemático de uma célula eletrolítica.

Figura 1 – Desenho esquemático de uma célula eletrolítica

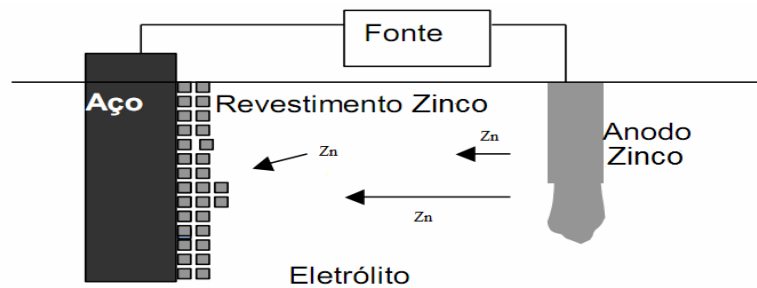


Fonte: PONTES, 20__?.

No processo de eletrodeposição, o cátodo da célula eletrolítica é a peça que receberá o revestimento. O ânodo da célula pode ser constituído do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. O eletrólito é uma solução aquosa que contém os íons a serem depositados, associados a várias outras substâncias, que constituem meio condutor responsável por estabelecer o fluxo de corrente (SANTANA, 2007).

Para que ocorra a deposição é necessário, inicialmente, produzir uma diferença de potencial para que haja a dissolução dos íons metálicos do ânodo na solução. Esses íons movem-se na direção do cátodo onde são depositados. A fonte de força eletromotriz que produz essa diferença de potencial pode ser uma bateria, um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada de corrente retificada (SANTANA, 2007). A Figura 2 apresenta uma ilustração mostrando o processo de revestimento.

Figura 2 – Superfície sendo revestida.

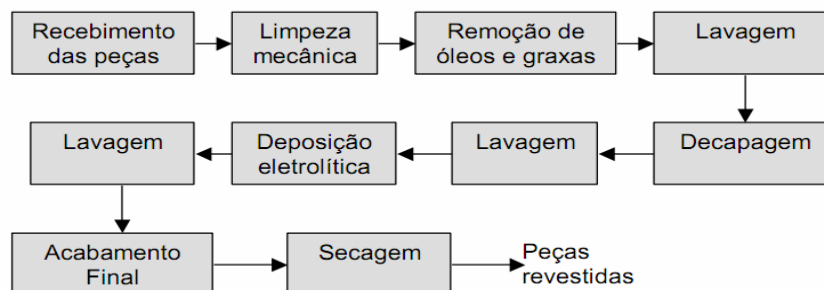


Fonte: O autor, 2013.

A superfície a ser revestida, o substrato, deve ser preparada previamente para obter depósitos aderentes, compactos e homogêneos. Para que esta superfície esteja completamente limpa, devem ser removidas da superfície do substrato todas as substâncias orgânicas e sujeiras, utilizando solventes orgânicos, detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas (SANTANA, 2007).

Após a limpeza, a superfície deverá ser polida levemente visando torná-la lisa e uniforme. Após esse processo de preparação da superfície as peças recebem o revestimento metálico. As operações posteriores a deposição são: lavagem, secagem, seguida de um polimento adequado com abrasivos leves, como Trípoli (SiO_2), rouge (Fe_2O_3), pedra-pomes, etc (SANTANA, 2007). O processo está representado na Figura 3.

Figura 3 – Processo de deposição.



Fonte: o Autor, 2013.

1. Recebimento das Peças: As peças vêm da produção com rebarbas e possuem diversas substâncias em sua superfície: graxas, óleos, ferrugem;

2. Limpeza Mecânica: No caso de processos manuais, são utilizadas escovas de aço, martelos de impacto, lixas raspadoras, etc. e, nos mecanizados, raspadeiras, lixadeiras, politrizes, pistola de agulhas ou de estiletes, marteletes pneumáticos, etc. Entre os processos mecânicos, a limpeza por jateamento constitui o procedimento mais completo para a remoção de escamas e ferrugem. É o método mais utilizado, por ser mais eficaz, apresentar os melhores resultados tanto em rapidez como em rendimento. O jateamento produz na superfície do metal uma rugosidade bastante propícia para uma melhor "ancoragem", aderência do banho;

3. Remoção de Óleos e Graxas: Nesta etapa o principal objetivo é a remoção de graxas, e então se utilizam soluções desengraxantes alcalinas ou ácidas, na qual o material será mergulhado;

4. Lavagem: O banho é feito com água corrente fria e com pH controlado, para remoção de resíduos entre operações, a fim de que um banho não contamine o outro;

5. Decapagem: A peça é mergulhada em ácido a temperatura ambiente, a fim de remover a oxidação e incrustações de usinagem;

6. Lavagem: É talvez o banho mais simples, onde a peça é lavada apenas com água;

7. Deposição Eletrolítica: As peças são mergulhadas no banho eletrolítico;

8. Lavagem: Retirada de resíduos;

9. Acabamento Final: Polimento adequado com abrasivos leves;

10. Peças Revestidas.

Para obter uma distribuição uniforme do revestimento na superfície das peças deve-se ter um controle rigoroso de determinados parâmetros que influenciam todo o sistema (CHIAVERINI, 1986). Os principais parâmetros (variáveis) que influenciam um sistema são: composição do banho, pH, temperatura do sistema, agitação mecânica do banho, geometria do anodo e a densidade de corrente. A composição do banho e o pH são os parâmetros do banho e os outros são os parâmetros operacionais.

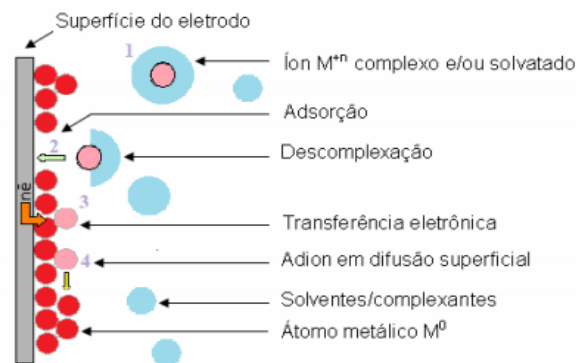
2.1.2 Mecanismos da Eletrodeposição

O processo de deposição de metal através de íons em solução 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 (SILVA, 2009).

Figura 4 – Esquema mostrando as etapas do processo de deposição.



Fonte: SILVA, 2009.

Na Figura 4 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 adions ou adátamos. Estes percorrem a superfície em busca de regiões preferenciais para assim iniciar o processo de nucleação. Quando o adion encontra a região preferencial, sua energia é minimizada e ele é então denominado átomo metálico (SILVA, 2009).

2.1.3 Aspectos Quantitativos da Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica de revestimento metálico que está baseada teoricamente nas leis de Ohm e nas leis de Faraday para a eletrólise (SANTANA, 2005). Segundo a lei de Ohm, a intensidade de corrente (quantidade de carga por intervalo de tempo) que flui através de um eletrólito depende da diferença de potencial (voltagem) aplicada e da

resistência da solução. Além disso, a resistência da solução depende da substância que a constitui, das dimensões dos eletrodos, da temperatura e da distância entre os eletrodos.

Nos processos de eletrodeposição costuma-se considerar o inverso da resistência (R), ou seja, a condutividade ou condutância (C), da solução. Assim, temos:

$$R = \rho \frac{l}{a} \quad (1)$$

Onde:

R é a resistência;

ρ é a resistência específica;

l é a distância entre os eletrodos;

a é a área dos eletrodos.

Ou

$$C = k \frac{a}{l} \quad (2)$$

Onde:

C é a condutividade;

k é a condutividade específica

Analisando as Equações 1 e 2, podemos dizer que para aumentarmos o fluxo de cargas num processo de eletrodeposição e, conseqüentemente, melhorarmos sua eficiência, podemos:

- a) melhorar a condutividade específica do banho pela adição de sais ou ácidos, aumentando assim o número de transportadores de carga;
- b) aumentar a área dos eletrodos;
- c) diminuir a distância entre os eletrodos;
- d) aumentar a temperatura que, por aumentar a mobilidade dos íons, causa um aumento da condutividade (PONTES, 20__?).

Nas células eletrolíticas, as reações eletroquímicas só ocorrem se existe a passagem de corrente elétrica através de sistema líquido condutor que conecta os dois eletrodos. Por isso, a corrente i se torna uma medida conveniente da taxa de reação na cela enquanto a carga Q que

passa durante um período "t", indica a quantidade total de reação que ocorreu (PONTES, 20_?).

As leis que fornecem um aspecto quantitativo da eletrólise foram formuladas pelo químico Michael Faraday que relacionou a massa (m) formada ou transformada, com a carga elétrica que atravessa o circuito e o equivalente-grama das substâncias obtidas nos eletrodos (ATKINS, 2001). As leis de Faraday podem ser enunciadas da seguinte forma:

1ª Lei de Faraday:

A massa, m, da substância formada ou transformada durante a eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de carga, Q, que atravessa a solução, ou seja:

$$m = kQ \quad (3)$$

Onde:

m = massa da substância;

k = constante de proporcionalidade;

Q = carga elétrica.

Da eletricidade sabemos que a carga que percorre o circuito é dada pelo produto da intensidade de corrente elétrica pelo tempo da passagem da corrente elétrica. A primeira lei de Faraday pode ser reescrita da seguinte forma:

$$m = kit \quad (4)$$

Onde:

i = intensidade de corrente;

t = tempo.

2ª Lei de Faraday:

A massa, m, de uma substância formada ou transformada durante a eletrólise, é diretamente proporcional ao equivalente-grama, E, dessa substância.

$$m = kE \quad (5)$$

Onde:

E = equivalente-grama.

Combinando as duas leis, teremos:

$$m = kEit \quad (6)$$

A constante k é chamada de constante de Faraday é equivalente a:

$$k = \frac{1}{96500}$$

Substituindo este valor na expressão 6, temos:

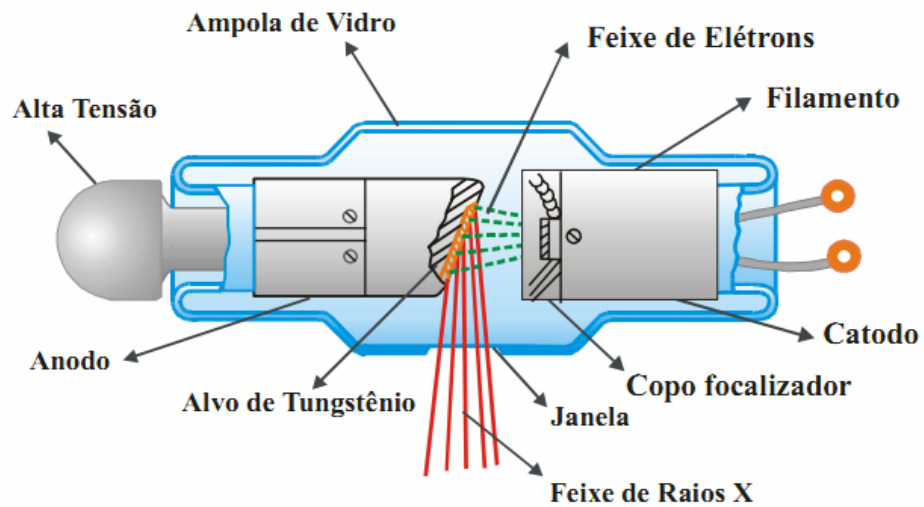
$$m = \frac{1}{96500} Eit \quad (7)$$

A Equação 7, relaciona a massa formada, com a carga elétrica que atravessa o circuito, o equivalente-grama das substâncias e o tempo de duração do processo.

2.2 Raios X

Os raios X formam parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm à 0,01 nm e podem ser produzidos basicamente das seguintes maneiras: desaceleração de elétrons de alta energia, raios gama, decaimento radiativo e através da aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (radiação síncrotron). A maneira mais comum de se produzir raios X são os produzido por um tubo de raios X. A Figura 5 mostra o esquema de um tubo de raios X selado à vácuo.

Figura 5 - Esquema de uma seção de um tubo de raios X.



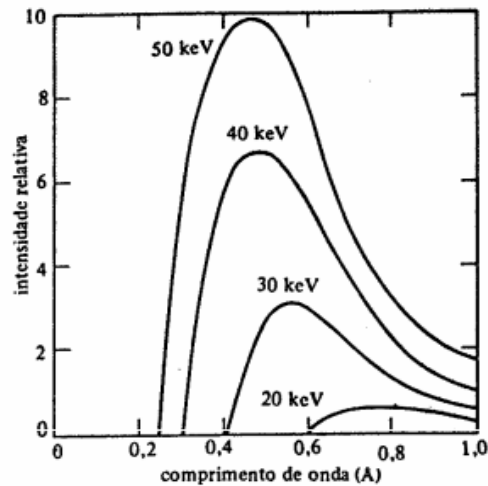
Fonte: TAUHATA, 2003.

Nos tubos de raios X, um feixe de elétrons de alta energia, produzidos no catodo, são acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, e são freados ao atingir o alvo (anodo), produzindo, assim, os raios X. Quando os raios X são produzidos por um tubo de raios X, podemos observar dois tipos distintos de espectros: o espectro contínuo e o espectro descontínuo ou característico.

2.2.1 Espectro Contínuo

Quando os elétrons de alta energia se chocam com os átomos do anodo do tubo de raios X, sofrem desaceleração e como consequência aparece o espectro contínuo. Um elétron pode sofrer uma série de colisões até finalmente perder toda a sua energia. Daí vem o termo em alemão *Bremsstrahlung*, que significa literalmente radiação decorrente de freamento (SALVADOR, 2005). O espectro contínuo, que também é conhecido como espectro geral ou espectro branco, possui energias distribuídas de forma contínua em uma certa faixa de valores.

Figura 6 – Distribuição do espectro de raios X contínuo.



Fonte: EISEBERG, 1988.

Podemos observar na Figura 6 como a energia dos raios X emitidos pelo alvo se distribui em função do comprimento de onda. Além disso, podemos notar também que para uma determinada energia dos elétrons, há um comprimento de onda mínimo (λ_{\min}) bem definido para os comprimentos de onda. Essa forma do espectro depende do potencial e do material do alvo, o valor do comprimento de onda mínimo depende apenas do potencial, sendo o mesmo para todos os materiais (EISEBERG, 1988).

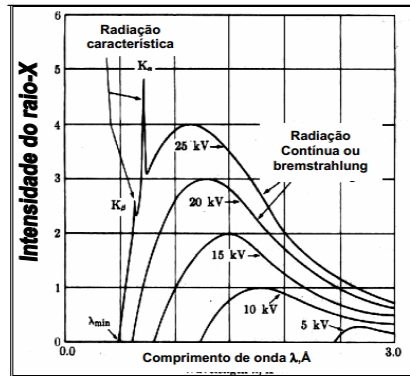
2.2.2 O Espectro Característico

Para entender a origem do espectro característico, temos que considerar que um átomo consiste de um núcleo central com elétrons distribuídos em várias camadas ou em níveis de energia. Quando um feixe de raios X interage com os átomos de uma amostra, a energia dos fótons pode ser absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Este elétron pode abandonar o átomo, deixando uma vacância nesta órbita e ficando numa situação de instabilidade.

Para o átomo retornar para uma situação de estabilidade, os elétrons de órbitas mais externas e, conseqüentemente, mais energéticas decaem e ocupam esta vacância. O excesso de

energia do elétron, ao passar de uma órbita mais energética para uma órbita menos energética, pode ser emitida sob a forma de radiação que é característica de cada elemento. A Figura 7 mostra o espectro característico de raios X (SALVADOR, 2005).

Figura 7 - Radiação característica.



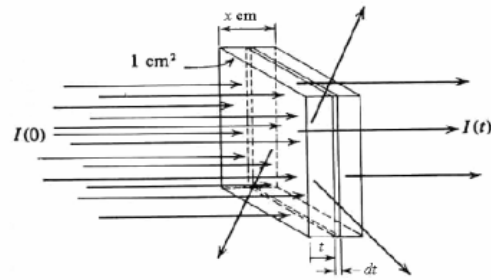
Fonte: CULITTY, 1956.

Para que ocorra uma transição eletrônica entre os níveis de energia dando origem a radiação característica, determinadas regras de seleção devem ser obedecidas. Estas regras estão de acordo com a teoria quântica e se referem às variações possíveis dos números quânticos dos níveis envolvidos nas transições (SALVADOR, 2005).

2.3 Interação dos raios X com a matéria

Quando um feixe de raios X com intensidade I_0 , incide em uma amostra de um determinado material de espessura x , tem sua intensidade atenuada pela interação dos fótons com os átomos do material, como ilustrado na Figura 8. Os fótons podem interagir com os átomos da amostra por meio de quatro processos diferentes: efeito fotoelétrico, produção de pares e espalhamento coerente e incoerente (para maiores detalhes consultar anexo I) (BELMONTE, 2005). O feixe emergente tem uma intensidade menor que a do feixe incidente.

Figura 8 - Ilustração da interação do feixe de raios X com a placa.



Fonte: BELMONTE, 2005.

Os dois primeiros processos absorvem completamente os fótons, enquanto os dois últimos apenas os espalham, mas todos eles removem fótons do feixe paralelo. A relação entre a radiação incidente I_0 e a emergente I é dada pela lei de Beer-Lambert (BELMONTE, 2005):

Para meios homogêneos e monoenergéticos, temos:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (8)$$

Onde:

I é a intensidade da radiação emergente ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

I_0 é a intensidade incidente;

x é a espessura do material (cm);

μ é o coeficiente de atenuação (cm^{-1}).

Assim, quanto maior for a atenuação (absorção), maior será o coeficiente de absorção linear. O coeficiente μ depende da energia da radiação incidente, do número atômico e da densidade do material. A densidade do material e a energia da radiação incidente estão relacionadas segundo a equação de Lambert e, a partir dela, podemos determinar uma expressão analítica para μ :

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{x} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (9)$$

Podemos relacionar o coeficiente de absorção linear μ com a densidade do material ρ

(g.cm⁻³) através do coeficiente de absorção por massa, μ_m :

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (10)$$

Onde:

μ_m é o coeficiente de atenuação (absorção) por massa;

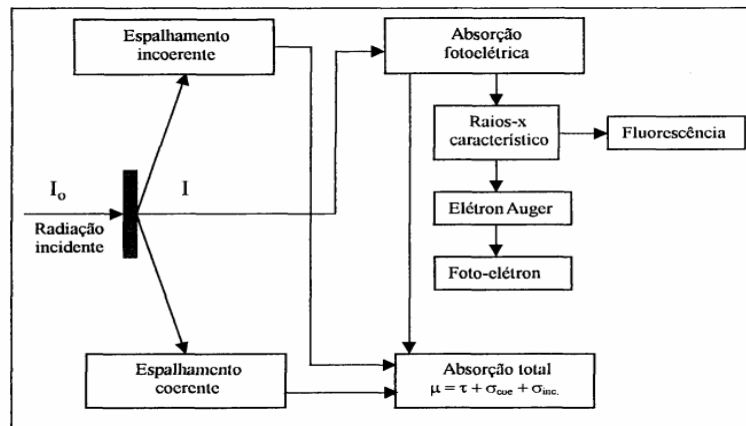
ρ é a densidade do material.

O coeficiente de absorção por massa μ_m é característico para cada substância, independente do estado de agregação e, em espectroscopia, fornece a probabilidade de um fóton de raio X ser absorvido por determinado elemento (TASCH, 2000).

2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A Espectroscopia estuda a interação radiação com a matéria (Figura 9). Essa interação da radiação com a matéria pode ocorrer de várias formas: absorção, transmissão e difusão de radiação; Vários Processos não lineares, observáveis apenas para intensidades de radiação muito elevadas; Difração e outros processos de interferência. É um tema muito vasto, pois o espectro eletromagnético compreende radiações eletromagnéticas que vão desde as ondas de rádio, até os raios gama, e a matéria pode organizar-se numa grande variedade de formas (BERBERAN E SANTOS, 2013).

Figura 9 – Interação da radiação com a matéria.

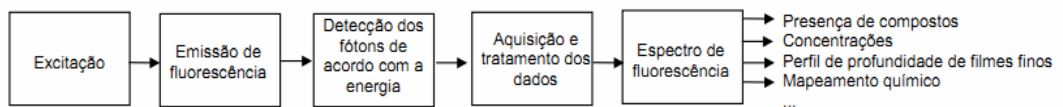


Fonte: ANJOS, 2000.

A espectroscopia de fluorescência de raios X ocorre através do efeito fotoelétrico: a radiação eletromagnética que incide sobre o material transfere toda a sua energia para um único elétron orbital, ejetando-o (fotoelétron). Com isso, há o aparecimento de uma vacância gerando um arranjo eletrônico instável. Em busca da estabilidade, um elétron de uma camada eletrônica mais externa preenche a vacância deixada, realizando um salto quântico e emitindo fótons de fluorescência (ou raios X característico) ou elétrons Auger.

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Esquema mostrando as fases da análise por XRF.



Fonte: TASCH, 2000.

2.4.1 Excitação dos Elementos

A excitação de uma amostra, visando provocar a emissão dos raios X característicos, pode ser feita por: excitação por partículas aceleradas como elétrons, excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos. Porém, os raios X gerados por tubos é o processo mais utilizado atualmente.

Para produzir essa emissão dos raios X característicos, devem ser retirados elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo camada K, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção (MORAES, 2009).

O valor da energia mínima, energia de ligação, pode ser calculado utilizando a teoria atômica de Bôhr para o átomo de hidrogênio. Posteriormente, é necessário considerar algumas observações experimentais feitas por Moseley. Desse modo, a Equação 11 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento (BELMONTE, 2005).

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (11)$$

Onde:

E = energia de ligação eletrônica (J);

m = massa de repouso do elétron = $9,11 \cdot 10^{-31}$ (kg);

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ (C);

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X;

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente;

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ (C.N⁻¹.m⁻²);

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s;

n = n^o quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.).

Substituindo-se na Equação 12 os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia do raio X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18.10^{-18} \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (12)$$

e sabendo-se que 1 elétronvolt = 1 eV = $1,6.10^{-19}$ joules, a Equação 12 pode ser reescrita em termos de elétronvolts:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (13)$$

A vacância poderá ser ocupada por um elétron da camada mais externa, após ocorrer a ionização. Esse elétron ao saltar de um nível quântico mais energético para outro menos energético, emite raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos. Conseqüentemente, a energia do raio X também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico (NASCIMENTO FILHO, 2011).

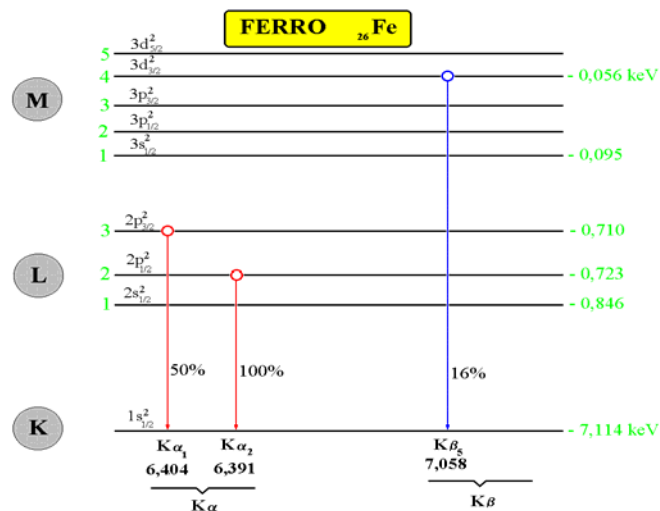
$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (14)$$

Onde:

E_x = energia do raio X característico emitido, e

E_{ni} , E_{nf} = energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

Figura 11- Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas.

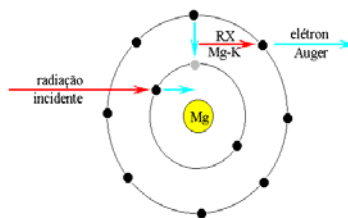


Fonte: NASCIMENTO FILHO, 2011.

Por ter energias muito próximas, os raios X característicos emitidos da transição $L_3 \rightarrow K$ e a $L_2 \rightarrow K$ não podem ser separados, mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li). Assim, normalmente essas duas transições são englobadas em uma chamada K_α , com energia média de 6,40 keV. O mesmo acontece para as energias dos raios X oriundos dos saltos quânticos dos sub-níveis da camada M para a camada K, sendo englobados com a denominação genérica de raios X K_β , conforme pode ser visualizado na Figura 11 (NASCIMENTO FILHO, 2011).

Os raios característicos podem interagir com os elétrons mais externos do próprio átomo e, assim, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, os chamados elétrons Auger. A Figura 12 mostra a representação esquemática do efeito Auger de energias também características, base da espectroscopia Auger (NASCIMENTO FILHO, 2011).

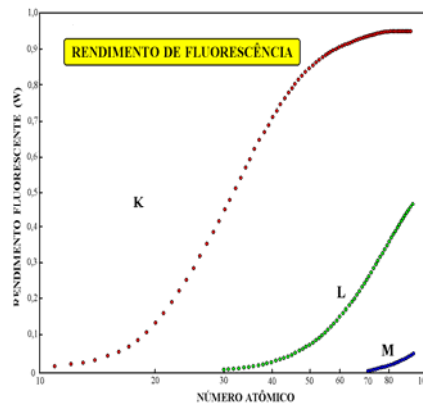
Figura 12 - Representação esquemática do efeito Auger.



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 2011.

Como existe essa possibilidade do efeito Auger, é importante definir o rendimento da fluorescência, ou seja, o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. A Figura 13 mostra o rendimento da fluorescência em função do número atômico. Analisando esta figura, observamos o baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico 60 e da camada M parapraticamente para todos os elementos (NASCIMENTO FILHO, 2011).

Figura 13 – Rendimento da fluorescência.



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 2011.

2.4.2 Dispersão e Detecção dos Raios X

Podemos classificar os métodos dispersão utilizados na maioria dos espectrômetros de raios X em duas categorias principais: dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e dispersão de energia (EDXRF).

O método de dispersão por comprimento de onda (WDXRF), os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração (MORAES, 2009).

Para o método de dispersão de energia (EDXRF) se utiliza um analisador de pulsos multicanal, acoplado a um microcomputador que possui um programa que fornece diversas informações do espectro analisado. Nesse caso, o *software* pode medir de modo automático a área sob o pico e a altura dos picos e, conseqüentemente, calcular a intensidade do raio X emitido por um elemento e sua concentração na amostra.

Tanto a área sob os picos como a altura dos picos do espectro característico são proporcionais à intensidade do raio X emitido por um elemento e também proporcional a sua concentração na amostra.

3 MATERIAIS & MÉTODOS

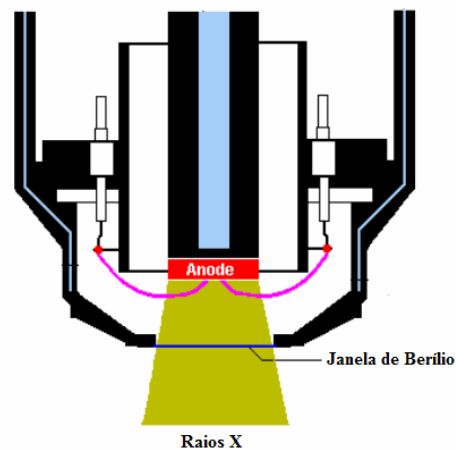
3.1 O equipamento

Para a realização dos experimentos foi utilizada a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). O equipamento utilizado foi o ARTAX 200 da Bruker, que é composto basicamente de fonte de excitação (tubo de raios X), um detector com anodo de Molibdênio, um gerador de alta tensão e um painel de controle.

3.1.1 O Sistema Fonte – Detector

O tubo de raios X do ARTAX 200 (BRUKER, 2013), Figura 14, possui um anodo de Molibdênio refrigerado a ar por convecção natural. A alta tensão é fornecida por um gerador de alta voltagem, que pode operar com uma tensão máxima de 50 kV e uma corrente máxima de 1000 μ A. O feixe de raios X produzido pelo tubo é o responsável pela excitação dos elementos da amostra e, conseqüentemente, emissão dos raios X característicos (fluorescência) (BATISTA, 2012).

Figura 14 - Diagrama de um tubo de raios X.



Fonte: BRUKER, 2013.

O detector utilizado no arranjo experimental é do tipo XFlash 3001 do tipo SDD (Silicon Drift Detector), detector de silício ativado com lítio (Si (Li)), com uma janela de Berílio de 100 μm de espessura, com uma área de 10 mm^2 . A Figura 15 mostra as fotos do equipamento utilizado.

Figura 15 – Equipamento de fluorescência de raios X utilizado.



Fonte: O Autor, 2013.

Associado ao sistema fonte-detector existe o sistema eletrônico, constituído por um amplificador que recebe os pulsos do pré-amplificador acoplado ao detector. Os pulsos de saída do amplificador são enviados a um microcomputador que possui uma placa multicanal para receber esses pulsos e transformá-los nos espectros de fluorescência que conhecemos. O equipamento possui um *software* que mede a intensidade (área sob a curva) desses espectros. A Tabela 1 fornece as principais características do sistema fonte-detector ARTAX 200 (BRUKER, 2013).

Tabela 1 - Principais características do sistema fonte-detector ARTAX 200 (BRUKER, 2013).

ELEMENTOS	CARACTERÍSTICAS
Corrente máxima do tubo	1000 μ A
Voltagem Máxima do tubo	50 kV
Potência Máxima do tubo	50 W
Tamanho Focal (nominal)	1,2 x 0,1 mm ²
Tubo de Raios X	refrigerado a ar por convecção natural
Anodo do tubo	Mo
Espessura da janela de Be	100 μ m
Ângulo do anodo	60
Resolução do detector (nominal)	155 eV
Tipo do detector	XFlash 3001 do tipo SDD

Fonte: BATISTA, 2012.

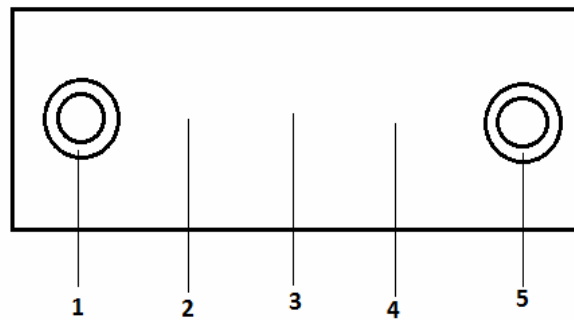
3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Usinagem

Para obter as amostras com as características necessárias para realização do processo de eletrodeposição, as faces de barras de aço AISI 1020 foram retificadas e em cada extremidade foram feitos furos de aproximadamente 5 mm de diâmetro. Esses furos têm dois objetivos:

- Fixação da amostra para receber o banho;
- Obter uma região (utilizando parafusos, porcas e arruelas) sem o revestimento metálico para a realização das medidas.

Figura 16 – Ilustração do corpo de prova.



Fonte: O Autor, 2013.

A Figura 16 mostra uma ilustração do corpo de prova utilizado. Os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 indicam as regiões onde foram realizadas as medidas. Os pontos 1 e 5 não possuem revestimento metálico e os pontos 2, 3, e 4 possuem revestimento metálico.

3.2.2 Eletrodeposição

Para a obtenção de depósitos aderentes, compactos e homogêneos, é necessário a preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição. Inicialmente é fundamental que essa superfície esteja perfeitamente limpa.

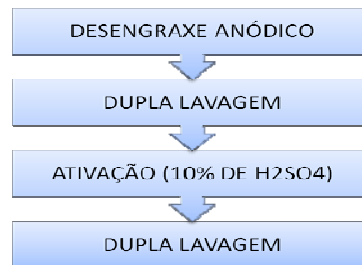
Todas as substâncias orgânicas e resíduos de óleo e graxa foram removidas da superfície do substrato utilizando solventes orgânicos, detergentes e soluções alcalinas. Também foi removida a camada de óxido metálico. Sua remoção foi feita por abrasão mecânica (escova de aço). Depois de limpas, as amostras foram levemente polidas, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme.

Após a limpeza, os corpos de prova foram submetidos a eletrodeposição, e recobertas com Níquel, Zinco e Cromo, sendo que para cada tipo de banho, metade das amostras foram recobertas com espessura de 5 μm e a outra metade com 10 μm . Os filmes foram depositados em substratos utilizando densidade de corrente de 60 mA/cm^2 , com tempos de 5 minutos para espessuras de 5 μm e 10 minutos para espessuras de 10 μm , a temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ e pH 8.

Para o caso específico das amostras que foram recobertas por cromo, o processo é um pouco mais complexo que os anteriores. Foram selecionadas duas amostras de aço SAE 1020

no formato quadrado, com 50 mm de lado. O processo de limpeza das amostras seguiu as etapas mostradas no fluxograma da Figura 17.

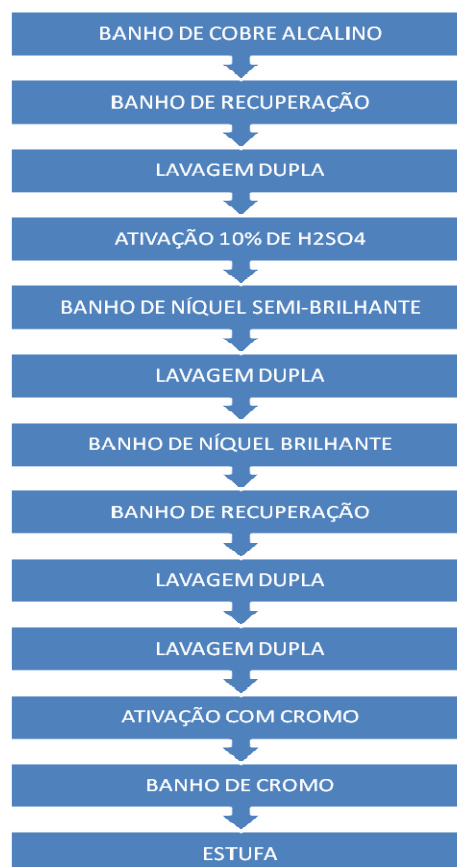
Figura 17 - Processo de limpeza.



Fonte: CRUZ, 2012.

Após o processo de limpeza, as amostras seguiram revestimento metálico. O fluxograma mostrado na Figura 18 mostra as etapas do processo de eletrodeposição do Cromo.

Figura 18 – Processo de eletrodeposição



Fonte: CRUZ, 2012.

- **BANHO DE COBRE ALCALINO:** O banho conhecido como Cooper-Lume II, formulados com cianeto de sódio (NaCN) ou cianeto de potássio (KCN), proporciona o aumento da velocidade de deposição e reduz a granulação. A duração do banho foi de 10 segundos.
- **BANHO DE RECUPERAÇÃO:** Esse banho tem a finalidade de proteger a camada revestida nos banhos posteriores. A duração deste banho é de 2 segundos.
- **DUPLA LAVAGEM:** tem a função evitar a transferência do metal aos banhos posteriores, evitando a contaminação. Duração de 2 segundos.
- **ATIVAÇÃO 10% DE H₂SO₄:** serve como a preparação da amostra para a adesão de novas camadas. Duração de 4 segundos.
- **BANHO DE NÍQUEL SEMI-BRILHANTE:** Este banho é chamado de Mark – 90, Sua função é aumentar o potencial elétrico nas camadas e proporcionar a ação anti-corrosiva. A duração deste banho é de 10 minutos.
- **BANHO DE NÍQUEL BRILHANTE:** Este banho tem a função de aumentar o brilho da peça, para fins decorativos. A duração deste banho é de 8 minutos.
- **ATIVAÇÃO COM CROMO:** a função desse banho é preparar a amostra para o revestimento de cromo. Duração de 2 segundos.
- **BANHO DE CROMO:** Esse último banho, conhecido como Chromacid, tem por finalidade, assim como o níquel brilhante, aumentar o brilho da peça e também a resistência a corrosão e abrasão (CRUZ, 2012).

3.3 Medidas das espessuras por EDXRF

As espessuras foram calculadas utilizando cinco procedimentos diferentes, sempre levando em consideração a intensidade dos raios X característicos (K_{α} ou K_{α}/K_{β}) produzidos pelas amostras. As medidas da intensidade foram realizadas em 5 pontos diferentes, como mostrado na Figura 16. Os pontos 1 e 5 não possuem depósito de zinco (ou Níquel), só existe o substrato (Fe). Os pontos 2,3 e 4 possuem depósito de Zinco (ou Níquel). Para o caso do Cromo, as medidas foram realizadas em diversos pontos localizados na diagonal da amostra.

A intensidade do raio X característico do elemento e a concentração dos elementos da amostra podem ser obtidas a partir do programa Spectra fornecido pelo fabricante do

equipamento ARTAX 200 (BRUKER, 2012). O programa calcula a área sob o pico, que é proporcional à intensidade do raio X emitido e também altura do pico que no caso dá a concentração dos elementos da amostra. A Figura 19 mostra a tela do programa.

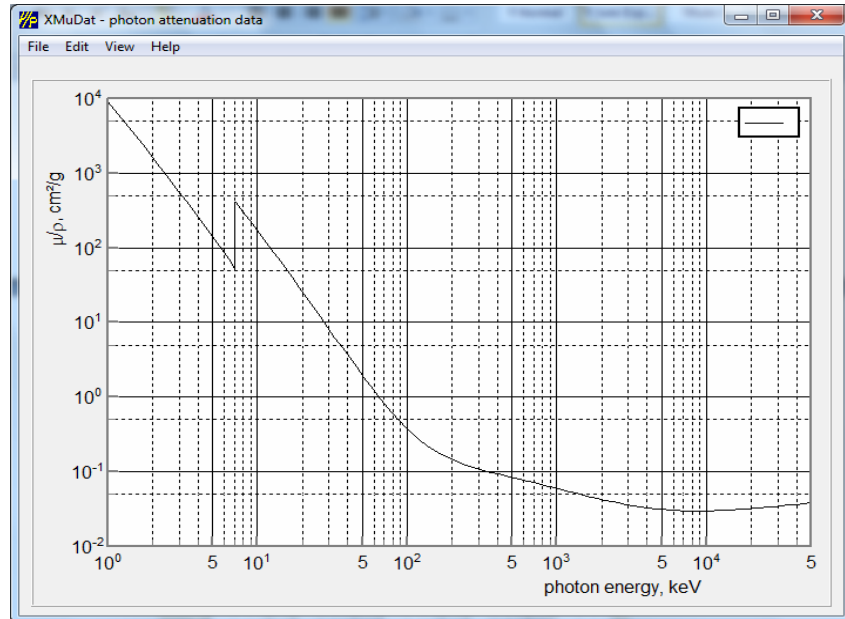
Figura 19 – Tela do programa da Spectra Artax (BRUKER, 2012).



Fonte: BRUKER, 2012.

Também foram consideradas as relações específicas do material (coeficiente de atenuação por massa, μ_m , densidade do material). Tanto coeficiente de atenuação por massa, como a densidade do material podem ser obtidos com o auxílio do *Software XMudat* (NOWOTNY, 1998). A partir desse programa é possível obter dados diversos sobre elementos e substâncias químicas da amostra e também é possível gerar gráficos. As Figuras 20, 21 mostram as telas de apresentação do programa.

Figura 20 – Gráfico $\mu / \rho (\text{cm}^2 / \text{g}) \times E(\text{keV})$ para o elemento ferro.



Fonte: NOWOTNY, 2012.

Figura 21 - Recurso *Coefficient Data*. Obtenção de μ/ρ em cm^2/g .

Energy (keV)	# 1:	# 2:	# 3:	# 4:	# 5:	# 6:
7,47E+0		3,178E+2				
8,27E+0		2,299E+2				

Fonte: NOWOTNY, 2012.

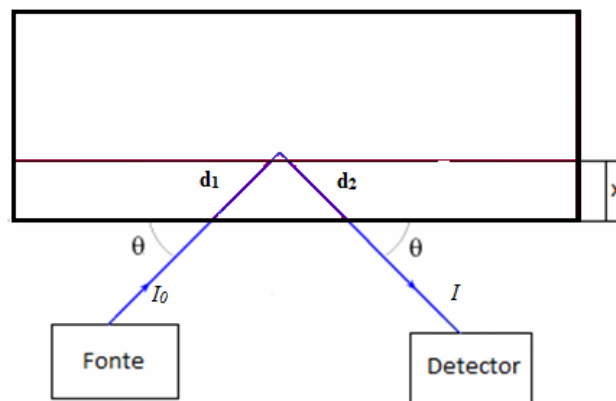
Os resultados para a espessura do Níquel, Zinco e Cromo foram calculados a partir de equações obtidas da lei de Beer-Lambert, Equação 9. Considerou-se o feixe como monoenergético com ângulo de incidência de $\Theta = 25^\circ$. O tempo de exposição foi de 200 s.

A Figura 22 mostra um desenho esquemático do arranjo experimental. A fonte de raios X emite um feixe de fótons I_0 e de energia E_0 , que incide sobre a amostra e esta transmitirá uma taxa de fótons $I(K_\alpha)$ que será registrado pelo detector.

Analisando a Figura 22, podemos concluir que o segmento d_1 é igual a segmento d_2 , pois o ângulo incidente é igual ao ângulo emergente. Assim:

$$d_1 = d_2 = d \quad (15)$$

Figura 22 – Desenho esquemático do arranjo experimental.



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 2011.

Da trigonometria podemos deduzir que:

$$x = d \cdot \cos \theta \quad (16)$$

3.3.1 Procedimento I (Amostras A)

Para calcular a espessura do revestimento utilizando o procedimento I, foram feitas as seguintes considerações:

1. Considera-se I_s a intensidade de fótons K_α produzida apenas no metal base (Fe), sem o metal depositado, para um I_0 (suposto monoenergético).

$$I_0 \rightarrow I_s \quad (17)$$

2. Considera-se I_c a intensidade de fótons K_α produzida pelo metal base revestido, tem-se então:

$$I_0 e^{-[\mu(E_0)+\mu(K_\alpha)].d} \rightarrow I_c \quad (18)$$

Com as Equações 17 e 18 podemos determinar a razão I_s/I_c entre as intensidades de fótons K_α que a amostra produzirá:

$$\frac{I_s}{I_c} = e^{-[\mu(E_0)+\mu(K_\alpha)].\left(\frac{x}{\cos \theta}\right)} \quad (19)$$

Substituindo os valores das Equações 11, 16, 17 e 18 na Equação 8, podemos obter a relação:

$$x = \frac{\ln\left(\frac{I_s}{I_c}\right) \cdot \cos \theta}{[\mu(E_0) + \mu(K_\alpha)]} \quad (20)$$

Com a Equação 20 podemos calcular a espessura x do metal depositado sobre o metal base (Fe).

3.3.2 Procedimento II (Amostras A)

O procedimento II, semelhante ao procedimento I, foi utilizado para medir a espessura de revestimento de Zinco e Níquel, porém desconsideramos as medidas dos pontos 1 e 5 (Ver Figura 16). Além disso, foram feitas as seguintes considerações:

1. Considera-se I'_s a quantidade de fótons K_α produzido apenas no metal base (Fe), porém desta vez como desconsideramos os pontos 1 e 5 da amostra, vamos usar os pontos 2, 3 e 4, como no procedimento anterior. Esses fótons são gerados por uma fonte monocromática de feixe I_0 .

$$I_0 \rightarrow I'_s \quad (21)$$

2. Como no procedimento anterior, considera-se I'_c a quantidade de fótons K_α transmitida pelo metal depositado, também sendo gerados por uma fonte monocromática I_0 , e aliadas a algumas relações do material tem-se:

$$I_0 e^{-[\mu(E_0)+\mu(K\alpha)]\left(\frac{x}{\cos \theta}\right)} \rightarrow I'_c \quad (22)$$

Com as Equações 21 e 22, podemos determinar a razão I'_s/I'_c entre as intensidades de fótons K_α que a amostra produzirá:

$$\frac{I'_s}{I'_c} = e^{-[\mu(E_0)+\mu(K\alpha)]\left(\frac{x}{\cos \theta}\right)} \quad (23)$$

O procedimento para determinar a razão I'_s/I'_c foi diferente do adotado no procedimento I. Os dois elementos mais abundantes e significantes da nossa amostra são o Ferro e Zinco (ou Ferro e Níquel), por conta disso determinaremos a quantidade total de fótons liberados pela amostra (Ferro + Zinco ou Ferro + Níquel) e posteriormente apenas a quantidade de fótons liberados pelo Ferro. Assim:

Considera-se I'_s a média das médias aritméticas dos fótons de Ferro e Zinco (ou Ferro e Níquel), dos pontos 2, 3 e 4 em cada amostra:

$$I'_s = I_{Ni} + I_{Fe} \quad (24)$$

$$I'_s = I_{Zn} + I_{Fe} \quad (25)$$

Considera-se I'_c a média aritmética da quantidade de Ferro nos pontos 2, 3 e 4 de cada amostra:

$$I'_c = I_{Fe} \quad (26)$$

Com as Equações 24, 25 e 26, podemos determinar a taxa de fótons produzida pela amostra:

$$\frac{I'_s}{I'_c} = \frac{I_{Ni} + I_{Fe}}{I_{Fe}} \quad (27)$$

$$\frac{I'_s}{I'_c} = \frac{I_{Zn} + I_{Fe}}{I_{Fe}} \quad (28)$$

Substituindo os valores da razão I'_s/I'_c na Equação 8, podemos obter a relação:

$$x' = \frac{\ln\left(\frac{I'_s}{I'_c}\right) \cdot \cos \theta}{[\mu(E_0) + \mu(K_\alpha)]} \quad (29)$$

Com a Equação 29 podemos calcular a espessura x do metal depositado sobre o metal base (Fe).

3.3.3 Procedimento III (Amostras B)

Para o procedimento III foi utilizada a razão entre as intensidades dos raios X característicos K_α/K_β somente em pontos da amostra onde existia revestimento. Neste caso, a intensidade I_s foi considerada essa razão obtida em tabela específica, para cada material. Portanto, para o aço temos:

$$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{tab} = 7,46 \quad (30)$$

Para intensidade I_c considerou-se a razão entre a intensidade de fótons K_{α}/K_{β} obtidos experimentalmente. Os resultados para a espessura x do metal depositado sobre o metal base (Fe) foram obtidos a partir da Equação 31:

$$x = \ln \left[\frac{\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{tab}}{\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{exp}} \right] c \quad (31)$$

Onde:

$$c = \frac{\cos \theta}{[\mu(E_0) - \mu(K_{\alpha})]} \quad (32)$$

$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{exp}$ são os dados obtidos experimentalmente

3.3.4 Procedimento IV (Amostras B)

Para o procedimento IV foi medida a razão entre as intensidades dos raios X característicos K_{α}/K_{β} em pontos da amostra onde existia revestimento e pontos sem revestimento. Neste caso, a intensidade I_s foi considerada como razão entre a intensidade de fótons K_{α}/K_{β} , obtida em pontos da amostra onde não havia revestimento. Portanto, temos:

$$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_0 = 6,85 \quad (33)$$

Para intensidade I_c considerou-se a razão entre a intensidade de fótons K_{α} e K_{β} obtidos experimentalmente. Os resultados para a espessura x do metal depositado sobre o metal base (Fe) foram obtidos a partir da Equação 34:

$$x = \ln \left[\frac{\left(\frac{K_\alpha}{K_\beta} \right)_0}{\left(\frac{K_\alpha}{K_\beta} \right)_1} \right]^c \quad (34)$$

Onde:

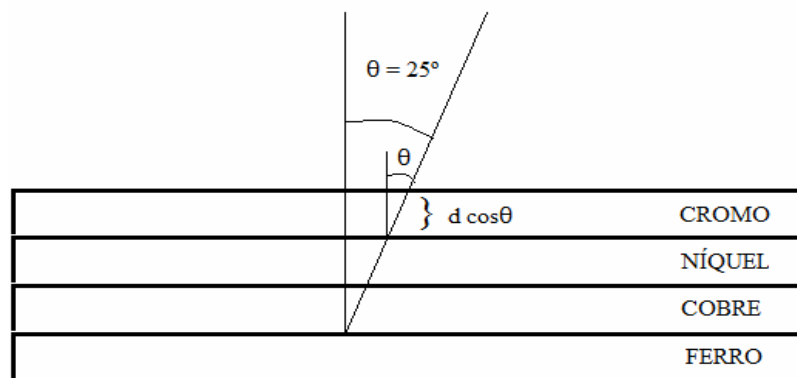
$$c = \frac{\cos \theta}{(\mu(E_0) - \mu(K\alpha))} \quad (35)$$

$$\left(\frac{K_\alpha}{K_\beta} \right)_1 \text{ são os dados obtidos experimentalmente} \quad (36)$$

3.3.5 Procedimento V (Amostras C)

Para calcular a espessura de revestimento de Cromo, composto por múltiplas camadas e por elementos diferentes (Cromo, Cobre e Níquel), foi necessário utilizar um método em que as camadas são calculadas separadamente. A Figura 23 mostra as múltiplas camadas que compõem o revestimento de Cromo.

Figura 23 - Ilustração das camadas do corpo-de-prova.



Fonte: CRUZ, 2012.

Para calcular a espessura da do Cromo, camada mais externa, consideremos a Equação 36 mostrada abaixo:

$$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_1 = \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_0 e^{-(\mu_1 - \mu_2)d} \quad (36)$$

Onde:

$(K_{\alpha}/K_{\beta})_0$ é a razão entre as intensidades dos raios X característicos da camada interna, dado obtido na Tabela 6 (Anexo I);

$(K_{\alpha}/K_{\beta})_1$ é a razão entre as intensidades dos raios X característicos da camada interna, obtidos experimentalmente;

μ_1 é o coeficiente de absorção linear, referente a energia de radiação K_{α} do elemento da camada interna;

μ_2 é o coeficiente de absorção linear, referente a energia de radiação K_{β} do elemento da camada interna;

d é a espessura da camada superficial (camada mais externa) (CESAREO, 2009).

Rearranjando a Equação 36, obtemos:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{7,41}{\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_1}\right)}{575,87} \quad (37)$$

A Equação 34 foi utilizada para calcular a espessura da camada superficial. Para calcular as camadas mais internas, de Níquel e Cromo, consideremos a Equação 38:

$$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{1'} = \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right)_{0'} e^{-(\mu'_1 - \mu'_2)d_1} e^{-(\mu'_3 - \mu'_4)d_2} \dots \quad (38)$$

Onde:

$(K_{\alpha}/K_{\beta})_{0'}$ é a razão entre as intensidades dos raios X característicos da camada interna de transição do metal-base (metal que fora revestido), dado obtido na Tabela 6 (Anexo I);

$(K_{\alpha}/K_{\beta})_{1'}$ é a razão entre as intensidades dos raios X característicos da camada interna metal-base, obtidos experimentalmente;

μ'_{1} é o coeficiente de absorção linear do elemento da camada externa, referente a energia de radiação K_{α} do metal-base;

μ'_{2} é o coeficiente de absorção linear do elemento da camada externa, referente a energia de radiação K_{β} do metal-base;

μ'_{3} é o coeficiente de absorção linear do elemento da camada interna, referente a energia de radiação K_{α} do metal-base;

μ'_{4} é o coeficiente de absorção linear do elemento da camada interna, referente a energia de radiação K_{β} do metal-base;

d_1 é a espessura da camada externa (superficial);

d_2 é a espessura da camada interna (CESAREO, 2009).

Rearranjando a Equação 38, obtemos:

$$d_{Ni+Cr} = \frac{\ln \left[\frac{\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{0'}}{\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{1'}} \right] - (\mu'_{Cr1} - \mu'_{Cr2}) d_{Cr} \cos \theta}{(\mu_{Ni1} - \mu_{Ni2}) \cos \theta} \quad (39)$$

A Equação 39 foi utilizada para calcular as espessura das camadas mais internas ,camada de Níquel e Cromo.

4 RESULTADOS & DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos cinco procedimentos utilizados para calcular a espessura de revestimento eletrodepositados. Para os procedimentos I, II, III e IV, as intensidades dos raios X característicos K_α e K_β foram obtidas pelo programa Spectra Artax (BRUKER, 2012). Foram utilizados os seguintes valores para os coeficientes de atenuação de massa, $\mu_m(E_0)$ e $\mu_m(K_\alpha)$, obtidos com o auxílio do programa *XMudat* (NOWOTNY, 1998) e da Equação 40:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}(\text{elemento}) \cdot \rho(\text{elemento}) \quad (40)$$

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

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

Da Equação 40, temos:

$$\mu = 90,47 \text{ cm}^2/\text{g} \cdot 8,9 \text{ g/cm}^3 = 805,183 \text{ cm}^{-1} (6,4 \text{ keV})$$

$$\mu = 70,86 \text{ cm}^2/\text{g} \cdot 8,9 \text{ g/cm}^3 = 630,654 \text{ cm}^{-1} (15 \text{ keV})$$

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

1. Densidade $\rho(\text{Zn}) = 7,13 \text{ g/cm}^3$;
2. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(\text{Zn}) = 107 \text{ cm}^2/\text{g}$, para fótons de energia 6,4 keV;
3. Coeficiente de atenuação $\mu/\rho(\text{Zn}) = 80,8 \text{ cm}^2/\text{g}$, para fótons de energia 15 keV;

Da Equação 40, temos:

$$\mu = 107 \text{ cm}^2/\text{g} \cdot 7,13 \text{ g/cm}^3 = 763,01 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 80,8 \text{ cm}^2/\text{g} \cdot 7,13 \text{ g/cm}^3 = 576,104 \text{ cm}^{-1}$$

4.1 Resultados para o procedimento I (amostras A)

Os resultados foram obtidos à partir da Equação 20, e são apresentados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5

Tabela 2 – Medidas das amostras A, procedimento I (Níquel)

	Fótons		
Ponto 1	811334	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	801866
Ponto 2	309366	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Ni) = I_c	297151
Ponto 3	288052	I_s/ I_c	2,7
Ponto 4	294035		
Ponto 5	792398		

	Fótons		
Ponto 1	792776	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	798781
Ponto 2	142301	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Ni) = I_c	147122
Ponto 3	149323	I_s/ I_c	5,43
Ponto 4	149742		
Ponto 5	804787		

	Fótons		
Ponto 1	788977	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	800334
Ponto 2	118258	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Ni) = I_c	126113
Ponto 3	129826	I_s/ I_c	6,35
Ponto 4	130255		
Ponto 5	811692		

	Fótons		
Ponto 1	817098	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	813564
Ponto 2	324200	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Ni) = I_c	318419
Ponto 3	311880	I_s/ I_c	2,55
Ponto 4	319178		
Ponto 5	810031		

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 3 – Resultados obtidos (Níquel).

RESULTADOS OBTIDOS				
AMOSTRA	I_s (sem Ni)	I_c (com Ni)	I_s/I_c	$x(\mu m)$
1	801866	297151	2,70	6,25
2	798781	147122	5,43	10,06
3	800334	126113	6,35	11,70
4	813564	318419	2,55	5,87

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 4 – Medidas das amostras A, procedimento I (Zinco).

	Fótons		
Ponto 1	816135	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	822085
Ponto 2	506035	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Zn) = I_c	518761
Ponto 3	539737	I_s/I_c	1,58
Ponto 4	510512		
Ponto 5	828036		

	Fótons		
Ponto 1	813964	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	806526
Ponto 2	209246	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Zn) = I_c	211799
Ponto 3	221757	I_s/I_c	3,81
Ponto 4	204394		
Ponto 5	799088		

	Fótons		
Ponto 1	780415	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	781394
Ponto 2	192311	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Zn) = I_c	204374
Ponto 3	223911	I_s/I_c	3,82
Ponto 4	196900		
Ponto 5	782373		

	Fótons		
Ponto 1	783947	Média dos pontos 1 e 5 (Fe) = I_s	789278
Ponto 2	455415	Média dos pontos 2, 3 e 4 (Zn) = I_c	467846
Ponto 3	480095	I_s/I_c	1,70
Ponto 4	468030		
Ponto 5	794610		

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 5 – Resultados obtidos para o procedimento II (Zinco).

RESULTADOS OBTIDOS				
AMOSTRA	I_s (sem Zn)	I_c (com Zn)	I_s/I_c	$x(\mu m)$
1	822085	518761	1,58	3,11
2	806526	211799	3,81	9,07
3	781394	204374	3,82	9,07
4	789278	467846	1,70	3,6

Fonte: O Autor, 2013.

4.2. Resultados para o procedimento II (amostras A)

Os resultados foram calculados à partir da Equação 29, e são apresentados nas Tabelas 6, 7. Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados quadros comparativos para os procedimentos I e II.

Tabela 6 – Resultados obtidos para o procedimento II (Níquel).

RESULTADOS OBTIDOS					
Medidas	$I_{Fe} = I'_c$	I_{Ni}	$I_{Fe} + I_{Ni} = I'_s$	I'_s/I'_c	$x(\mu m)$
1	288520	612744	901264	3,12	7,2
2	149592	771263	920855	6,15	11,5
3	130060	796317	926377	7,12	12,4
4	312306	588212	900518	2,88	6,7

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 7 – Resultados obtidos para o procedimento II (Zinco).

RESULTADOS OBTIDOS					
Medidas	$I_{Fe} = I'_c$	I_{Zn}	$I_{Fe} + I_{Zn} = I'_s$	I'_s/I'_c	$x(\mu m)$
1	540856	346306	887162	1,6	3,18
2	222199	737627	959826	4,32	9,9
3	224325	737981	962306	4,29	9,9
4	481069	399453	880522	1,8	3,99

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 8– Quadro Comparativo entre os procedimentos I e II (Níquel).

QUADRO COMPARATIVO			
Medidas	x_{Ni} (μm) Procedimento I (Amostras A)	x_{Ni} (μm) Procedimento II (Amostras A)	Diferença Relativa (%)
1	6,25	7,2	15,2
2	10,06	11,5	14,3
3	11,7	12,4	6,0
4	5,87	6,7	14,1

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 9 – Quadro Comparativo entre os procedimento I e II (Zinco).

QUADRO COMPARATIVO			
Medidas	x_{Zn} (μm) Procediemento I (Amostras A)	x_{Zn} (μm) Procediemento II (Amostras A)	Diferença Relativa (%)
1	3,11	3,18	2,2
2	9,07	9,9	9,15
3	9,07	9,9	9,15
4	3,6	3,99	10,8

Fonte: O Autor, 2013.

4.3 Resultados para o procedimento III (amostras B)

Os resultados foram obtidos a partir da Equação 31e são mostrados nas Tabelas 10 e 11 abaixo.

Tabela 10 – Resultados para o procedimento III, amostras B (Zinco).

K_α	K_β	$(K_\alpha/K_\beta)_1$	$\text{Ln} [(7,46)/(K_\alpha/ K_\beta)]$	$X (\mu\text{m})$
130661	22913	5,70	0,27	12,7
37245	8478	4,39	0,53	24,9

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 11 – Resultados para o procedimento III, amostras B (Zinco).

K_α	K_β	$(K_\alpha/K_\beta)_1$	$\text{Ln} [(7,46)/(K_\alpha/ K_\beta)]$	$X (\mu\text{m})$
288384	44575	6,47	0,13	6,5
272365	42908	6,3	0,17	8,5

Fonte: O Autor, 2013.

4.4 Resultados para o procedimento IV (amostras B)

Os resultados foram obtidos a partir da Equação 34 e são mostrados nas tabelas 12 e 13 abaixo:

Tabela 12 – Resultados para o procedimento IV, amostras B (Níquel).

$(K_\alpha/K_\beta)_0$	$(K_\alpha/K_\beta)_1$	$\text{Ln} [(K_\alpha/ K_\beta)_0/(K_\alpha/ K_\beta)_1]$	$X (\mu\text{m})$
6,85	5,7	0,18	8,5
6,85	4,4	0,44	20,7

Fonte: O Autor, 2013.

Tabela 13 – Resultados para o procedimento IV, amostras B (Zinco).

$(K_{\alpha}/K_{\beta})_0$	$(K_{\alpha}/K_{\beta})_1$	$\text{Ln} [(K_{\alpha}/K_{\beta})_0/(K_{\alpha}/K_{\beta})_1]$	X (μm)
6,85	6,5	0,052	2,6
6,85	6,3	0,08	4,0

Fonte: O Autor, 2013.

4.5 Resultados para o procedimento V (amostras C)

Foram utilizados dois corpos de prova e em cada amostra foram realizadas medições pontuais em regiões diferentes. O metal base foi o ferro (Fe) e os metais de revestimentos foram o cobre (Cu), níquel (Ni) e cromo (Cr), respectivamente.

4.5.1 Camada de Cromo

Para analisar as amostras, calculou-se primeiramente a camada de cromo (Cr), que é a camada presente na superfície da amostra, em relação a camada de níquel (Ni). Neste caso, quase todas as grandezas envolvidas foram determinadas a partir dos dados referentes a segunda camada: coeficiente de atenuação, razão das energias de transição teórica e razão das energias de transição experimental. A camada de Cromo foi calculada a partir da Equação 37.

Sabendo que:

$\text{Cr}(K_{\alpha}) = 7,47$ (Valor tabelado. Fonte: <http://www.shimadzu.co.jp>) $\Rightarrow \mu/\rho = 317,8$ cm^2/g .

E que, $\rho_{Cr} = 7,18 \text{ g/cm}^3$.

Então:

$\mu_{Cr1} = 2281,8 \text{ cm}^{-1}$

Sabendo que:

$\text{Cr}(K_{\beta}) = 8,27$ (Valor tabelado. Fonte: <http://www.shimadzu.co.jp>) $\Rightarrow \mu/\rho = 229,3$ cm^2/g .

E que, $\rho_{Cr} = 7,18 \text{ g/cm}^3$.

Então:

$$\mu_{Cr2} = 1646,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{Cr1} - \mu_{Cr2} = 635,4 \text{ cm}^{-1}$$

Substituindo os dados acima na Equação 37 foi possível calcular as espessuras das duas amostras nas diferentes posições selecionadas. A Tabela 14 mostra os valores encontrados para espessura de Cromo.

Tabela 14 – Resultados para o procedimento V (Cromo).

Camada de Cromo					
Pontos	K_{α}	K_{β}	$(K_{\alpha}/K_{\beta})_1$	$\text{Ln}(7,41)/(K_{\alpha}/K_{\beta})$	$d_{Cr} (\mu\text{m})$
1.1	366421	52721	7,0	0,057	0,99
1.2	320909	46156	7,0	0,057	0,99
1.3	323558	44041	7,35	0,0081	0,14
1.4	375825	52828	7,11	0,041	0,71
1.5	375369	54052	6,94	0,065	1,13
1.6	321619	45252	7,11	0,041	0,71
1.7	323629	45563	7,10	0,043	0,75
1.8	341055	47622	7,16	0,034	0,60
2.1	402193	5732	7,01	0,055	0,95
2.2	346258	49279	7,03	0,053	0,91
2.3	348349	47523	7,33	0,012	0,21
2.4	415298	59872	6,94	0,065	1,14
2.5	410310	57162	7,20	0,029	0,50
2.6	349403	48536	7,20	0,029	0,50
2.7	338515	46829	7,23	0,025	0,43
2.8	391308	57047	6,9	0,07	1,21
MÉDIA					0,74

Fonte: O Autor, 2013.

4.5.2 Camada de Níquel + Cobre

Ao analisar a amostra pela técnica de fluorescência de raio X não foi possível detectar um segundo pico de energia (K_{β}) do Cobre, sendo assim, o recurso estabelecido foi que as camadas de Níquel e Cobre fossem consideradas como somente uma camada (Ni + Cu). Isto é possível pelo fato da proximidade dos valores dos coeficientes de absorção em relação ao K_{α} do Ferro, $\mu_{Ni} = 805,2 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu_{Cu} = 863,1 \text{ cm}^{-1}$.

Para o cálculo da espessura da camada de Níquel + Cobre, utiliza-se como referência o ferro (Fe), metal-base. Como a camada analisada é interna, foi utilizada a Equação 39. A Tabela 15 mostra os valores encontrados para espessura de Cromo.

Para obter os valores dos parâmetros desta equação, utilizou-se um método similar utilizado para o cálculo da espessura da camada de Cromo. Neste caso, porém, dados referentes a: coeficiente de atenuação, razão das energias de transição teórica e razão das energias de transição experimental devem ser função do elemento Ferro ($Z = 26$). Sendo assim, os valores são:

$$\mu'_{Cr1} = \mu_{Cr}(K\alpha Fe) = 3467,94 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu'_{Cr2} = \mu_{Cr}(K\beta Fe) = 2729,12 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{Ni1} = \mu_{Ni}(K\alpha Fe) = 805,18 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{Ni2} = \mu_{Ni}(K\beta Fe) = 612,14 \text{ cm}^{-1}$$

Estes valores são fixos para todas as medições das duas amostras. Já os valores de d_{Cr} e $(K_{\alpha}/K_{\beta})_1$ são variáveis e dependem do resultado da análise EDXRF. Os valores de d_{Cr} correspondentes a cada medição foram apresentados nas tabelas acima.

Os resultados das espessuras das camadas de Níquel e Cobre para as duas amostras são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados para o procedimento V (Cobre e Níquel).

Camada de Cobre + Níquel					
Pontos	K_{α}	K_{β}	$(K_{\alpha}/K_{\beta})_1$	$\ln(7,46)/(K_{\alpha}/K_{\beta})$	$d_{Cu + Ni}(\mu\text{m})$
1.1	75727	14484	5,22	0,36	16,3
1.2	129790	22281	5,82	0,25	10,5
1.3	131736	22799	5,77	0,26	14,8
1.4	69663	14053	4,96	0,41	20,6
1.5	60114	13308	4,52	0,50	24,1
1.6	127769	23056	5,54	0,30	14,3
1.7	133061	23919	5,56	0,29	13,7
1.8	117854	22014	5,35	0,33	16,5
2.1	34564	9548	3,60	0,72	37,3
2.2	103000	19478	5,28	0,34	15,9
2.3	108066	20400	5,30	0,34	19,3
2.4	31188	7772	4,01	0,62	31,0
2.5	37294	9439	3,95	0,63	33,9
2.6	102959	19068	5,40	0,32	16,3
2.7	111106	19868	5,60	0,29	14,8
2.8	29495	8564	3,40	0,78	39,8
MÉDIA					21,2

Fonte: O Autor, 2013.

CONCLUSÕES

Ao investigar como é feita a medida de espessura de filmes finos metálicos obtidos através da eletrodeposição, descobrimos que existem equipamentos cujos fabricantes afirmam que podem fazer tais medidas, porém, não comparamos as medidas que fizemos experimentalmente com as medidas realizadas com esses aparelhos. A maioria das empresas da cidade controla a espessura de seus revestimentos por métodos empíricos (através do tempo de imersão da peça), outras enviam periodicamente amostras para laboratórios localizados no Rio de Janeiro ou em São Paulo, no entanto, os responsáveis não têm conhecimento do método ou equipamentos que esses laboratórios utilizam para medir as espessuras.

Para os procedimentos I e II os resultados obtidos para espessuras das Amostras A, apresentaram resultados próximos dos estimados (5 μm e 10 μm). Comparando os valores foram verificadas diferenças relativas menores que 15, 2 % tanto para as espessuras do Níquel quanto para o Zinco.

As medidas experimentais para o procedimento III e IV, tanto para o Níquel quanto para o Zinco, apresentaram resultados diferentes dos estimados (5 μm e 10 μm). Nas amostras revestidas com Zinco foi observada a presença dos elementos Cromo e Cobre, o que pode explicar os valores das espessuras abaixo do esperado. A presença de tais elementos nas amostras pode indicar a contaminação nos tanques de preparação. Para as amostras revestidas com Níquel, as espessuras estão superdimensionadas o que pode ter influenciado na baixa contagem de fótons K_{β} e, conseqüentemente, nas espessuras com valores acima do estimado.

Ao utilizar os Procedimentos I, II, III e IV para calcular as medidas das peças revestidas por cromo os resultados eram muito diferentes das medidas estimadas. A explicação se deve ao fato das amostras cromadas possuírem múltiplas camadas: uma camada de Cromo mais externa (muito fina) e outras camadas mais internas de Níquel e Cobre, respectivamente. Para calcular as espessuras foi utilizado um outro procedimento que se mostrou mais eficiente.

O procedimento V foi utilizado para calcular a espessura de filmes metálicos formado por múltiplas camadas, como é o caso do Cromo. Neste procedimento, foi considerado a razão entre intensidade de fótons K_{α}/K_{β} , calculados a partir dos fótons de fluorescência emitidos em pontos determinados de cada amostra, e a intensidade de fótons K_{α}/K_{β} , obtida de uma tabela específica. As peças medidas não apresentavam uma uniformidade na espessura, ou

seja, havia pontos mais espessos e pontos menos espessos. Este fato deve-se ao processo de produção e dependendo da utilização poderá trazer problemas futuros.

O procedimentos para calcular as espessuras de revestimento metálicos formados por Níquel, Zinco e Cromo mostraram-se eficientes, porém medidas experimentais da espessura devem ser realizados por métodos óticos (Ensaio de Micrografia) para confirmar os resultados desse trabalho. Além disso, deve-se realizar medidas com uma quantidade maior de amostras.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, M. J. dos. Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia. 2000. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Engenharia Nuclear) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BATISTA, R.T. Caracterização de um sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia para análise quantitativa de ligas metálica. 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.
- BELMONTE, E. P. Espectrometria por Fluorescência de Raios X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo. 2005. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BRUKER AXS ARTAX MICROANALYSIS GmbH. Spectra Artax. Version 5.3.21.0. Berlin. Germany. Disponível em: <<http://www.bruker.axs.microanalysis.de>>. Acesso em: 12 de março de 2012.
- BRUKER AXS MICROANALYSIS. Catálogo ARTAX Portable μ XRF Spectrometer. Disponível em: <<http://www.instrument.com.cn/show/literature/c72491.pdf>>. Acesso em: 22 de janeiro de 2013.
- CARVALHO, M. L. A microanálise por Fluorescência de Raios X na Arte e Herança Cultural. Proceedings do 3º Colóquio de Física Arte e Patrimônio Cultural, Edição Instituto Politécnico de Tomar, Pg. 35-49 .2011.
- CESAREO, R.; ASSIS J.T.; ROLDÁN C.; BUSATAMANTE, A.D. Multilayered Samples Reconstructed by Measuring $k\alpha/k\beta$ or $l\alpha/l\beta$ X ray Ratios, s/d [no prelo].
CESAREO, R. X-ray physics, in: La Rivista del Nuovo Cimento. Publ. Compositori. Bologna, 2000, pp. 1–231.
- CIRONE, R.; GIGANTE, R. G.; E. GUALTIERI, G.; PICOZZI, P.; SANTUCCI, S. Rapid and Accurate Measurement of the Thickness of Thin Films by an X ray Fluorescence Technique Using a New Background Subtraction Method. Thin Solid Films, v. 88, pp. 81-85, 1982.
- CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica. 2ª Ed. São Paulo: McGraw Hill, 1986.
- CHURMS, C.; L. KRITZINGER, S. Instrument Invariant Method of Film Thickness Determination by Means of Substrate to Film X ray Peak Intensity Ratioing. Thin Solid Films, v. 148, pp. 67-74, 1987.
- CROSS, B. J.; WHERRY, D. C. X ray Microfluorescence Analyzer for Multilayer Metal Films. Thin Solid Films, v. 166, pp. 263-272, 1988.

CRUZ, A. F. *da. Medidas de espessura de revestimento galvânico de Cu, Ni e Cr em Fe por EDXRF*. 2013. 37 f. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

CULLITI, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

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

DIB, S. F.; SILVA, N. C. da. *Roteiro para apresentação das teses e dissertações da Universidade do Estado do Rio de Janeiro*. 2. ed. Rio de Janeiro : UERJ, Rede Sirius, 2012.

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 Electoplated Metals*. 6 p. Disponível em: <<http://www.journal.lapen.org.mx>>. Acesso em: 22 maio de 2011.

FERREIRA, L. A.; COSTACURTA, R. F.; ALBERTI, S. M.; ZDEBSKY, S. R.; *Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada, corrosão*. Curitiba. 2002.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª Ed. Rio de Janeiro: LTC S.A. 1996.

HABIGER, K. W.; STEIN, C. *Thickness Measurements of Thin Films: Comparison of Techniques Using Characteristic X-ray Line Ratio Techniques*. *Thin Solid Films*. v. 215, pp. 108-114, 1992.

ICZ. *Guia de Galvanização por Imersão a Quente*. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/galvanizacao-fluxograma-de-um-processo-de-galvanizacao-a-fogo.php>>. Acesso em: 29 de dezembro 2012.

LIMA, D. F. *Análise de Cobertura Metal-Metal por XRF*. 2011. 55 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MORAES, L. M. B. de. *Utilização da Fluorescência de raios X por dispersão de Energia (EDXRF) na Avaliação de Material Particulado em Suspensão na Cidade de Limeira – SP*. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear Na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo. 2009.

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, USP, 1999. 32f. Notas de Aula.

NOWOTNY, A. R. XMudat: Photon attenuation data. Version 1.0.1. Institut f. Biomed. Technik und Physik. Austria: 1998. Disponível em: <<http://www-nds.iaea.org/publications/iaea-nds/iaea-nds-0195.htm>>. Acesso em: 03 de marco 2012.

PASCUAL, R.; CRUZ, L. R., FERREIRA, C. L.; GOMES, D. T. Thin Film Thickness Measurement Using the Energy Dispersive Spectroscopy Technique in a Scanning Electron Microscope. *Thin Solid Films*, v. 185, pp. 279-286, 1990.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. 1ª Ed., LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2006.

PONTES H. A. Fundamentos da Eletrodeposição. Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná. (20__?). 28p. Notas de Aula.

ROSNER, B.; NOTEA, A.; SEGAL, Y. Thickness Gauging Through the Ratio of X ray Fluorescence Llines. *Thin Solid Films*, v. 27, pp. 141-147, 1975.

SALVADOR, V. L. R. Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o Método Rietveld. 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SANTANA, R. A. C. de. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas co-mo e ni-co-mo para mitigar o efeito da corrosão. 2007. 87 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2007.

SILVA, E. M. Estudo das propriedades magnéticas de ligas Co-Ni obtidas por Eletrodeposição. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SCAPIN, V. de O. Aplicação da Fluorescência de Raios X (WDXRF): Determinação da Espessura e Composição Química de Filme Finos. 2004. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2004.

TASCH, P., DAMIANI, F. Técnicas de Análise e Caracterização de Materiais: X-Rays Fluorescence Spectroscopy. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000. 25 p. Notas de Aula.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; PRINZIO, R. Di; PRINZIO, M. A. R. R. Di. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. 5. ed. Rio de Janeiro: IRD/CNNEN, 2003.

ANEXO A

Tabela 16 - Intensidade dos raios X característicos

Z	K_{α}/K_{β}	$K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$	L_{α}/L_{β}
20	7,81	1,99	-
22	7,52	1,98	-
24	7,52	1,98	-
26	7,46	1,97	-
28	7,41	1,97	-
30	7,41	1,96	1,3
32	6,76	1,95	1,35
34	6,33	1,95	1,35
36	5,95	1,94	1,35
38	5,65	1,93	1,36
40	5,41	1,92	1,35
42	5,18	1,92	1,3
44	4,98	1,90	1,25
46	4,81	1,90	1,21
48	4,67	1,89	1,1
50	4,55	1,88	1,1
52	4,42	1,87	1,1
54	4,33	1,86	1,1
56	4,24	1,85	1,1
58	4,15	1,83	1,09
60	4,07	1,82	1,08
62	4,0	1,81	1,08
64	3,94	1,80	1,07
66	3,89	1,79	1,06
68	3,83	1,78	1,05
70	3,79	1,76	1,05
72	3,75	1,75	1,04
74	3,70	1,74	1,03
76	3,68	1,73	1,02
78	3,64	1,72	1,01
80	3,61	1,70	1
82	3,58	1,69	0,98

Fonte: CRUZ, 2012.