

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FERNANDA GRAEFF SILVERIO

GABRIELA COSTA DURANTE

LUCAS TOMAZI DURAND

**MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR CARBONO EM AÇOS  
POR MEIO DA TÉCNICA DE WDS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**(TCC 2)**

CURITIBA

2016

FERNANDA GRAEFF SILVERIO

GABRIELA COSTA DURANTE

LUCAS TOMAZI DURAND

## **MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR CARBONO EM AÇOS POR MEIO DA TÉCNICA DE WDS**

Proposta de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves

CURITIBA

2016

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a Monografia do Projeto de Pesquisa “Método para quantificação do teor de carbono em aços por meio da técnica de WDS”, realizada pelos alunos Fernanda Graeff Silverio, Gabriela Costa Durante e Lucas Tomazi Durand, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 – TCC 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves

UTFPR – DAMEC

Orientador:

Prof. Cesar Lucio Molitz Allenstein, MSc.

DAMEC, UTFPR/Spectroscan LTDA.

Avaliador

Prof. Paulo Cesar Borges, Dr.

PPGEM, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 02 de junho de 2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos ao nosso orientador Julio Cesar Klein das Neves por dedicar tanto do seu tempo ao nosso trabalho, seja em encontros, discussões, revisões ou momentos de descontração. Por tornar essa construção de conhecimento algo prazeroso e feliz, e por orientar nossas escolhas pessoais e acadêmicas, mesmo não estando relacionadas ao trabalho. Nosso sincero muito obrigado!

Obrigado aos professores da banca, Cesar Lucio Molitz Allenstein e Paulo César Borges, por suas contribuições, correções e disponibilidade, que muito enriqueceram nosso trabalho.

À empresa Spectroscan, pelas análises de composição química, base de todo desenvolvimento do trabalho, e pelos momentos reservados a nos receber, sempre nos incentivando.

À UTFPR, que nos fomentou a base dos conhecimentos de engenharia, possibilitando a execução deste trabalho e ao CMCM pela disponibilização do MEV.

Às nossas famílias e nossos amores, pelo carinho, apoio, motivação e paciência.

A Deus, por todas as oportunidades que nos trouxeram até aqui, por manter nossa amizade e nos dar capacidade para sempre avançar em direção aos nossos objetivos.

## RESUMO

DURAND, Lucas Tomazi; DURANTE, Gabriela Costa; SILVERIO, Fernanda Graeff. **Método para quantificação do teor carbonado em aços por meio da técnica de WDS**. 2016. 73 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso Superior de Engenharia Mecânica, Curitiba, 2016.

A detecção de carbono por microanálise em microscopia eletrônica de varredura pode ser feita usando-se as técnicas de EDS (do inglês, *Energy Dispersive Spectrometry*) ou WDS (do inglês, *Wavelength Dispersive Spectrometry*). A quantificação, no entanto, para teores típicos encontrados nos aços só pode ser feita por WDS e, ainda assim, a análise está sujeita a distorções significativas quando comparada com o valor real. Esse fato se deve principalmente a efeitos de absorção, contaminação e sobreposição de picos. Assim, no presente trabalho foi desenvolvido um procedimento de medição do teor de carbono em aços por meio técnica de WDS, levando em consideração as interferências inerentes à quantificação. Para isso, foram utilizados seis aços com teores conhecidos de carbono, variando entre 0,016% a 0,808% em peso, determinados por espectrometria de emissão óptica. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, a fim de obter uma distribuição homogênea de carbono nas ligas. As interações entre feixe de elétrons e amostra foram inicialmente analisadas por simulações no software CASINO, o que permitiu observar que quanto maior a tensão aplicada, maior a absorção dos raios-X gerados pelo carbono na matriz de ferro. Em seguida, partiu-se para microanálise química via WDS gerando-se curvas, para tensões de aceleração do feixe de 5 kV, 10 kV, 20 kV e 30 kV, que relacionam o teor de carbono das amostras à intensidade de sinal da radiação K do carbono adquirida pelo detector. Tendo como base a simulação realizada e as características das curvas obtidas, verificou-se que a tensão de 10 kV se mostrou mais adequada para parametrização do procedimento. Replicando o método e utilizando uma amostra alheia a curva, mas com teor de carbono conhecido, encontrou-se um erro relativo igual a 0,47% entre o valor real de carbono da amostra e o valor ajustado à curva. Por fim, para validação do método, utilizou-se uma amostra de 0,592% de carbono em peso, a qual foi submetida a um processo de descarbonetação, com objetivo de traçar o perfil de carbono via WDS e comparar com o perfil de microdureza. Os resultados mostraram forte relação entre as curvas e valores de carbono compatíveis com a composição da liga.

**Palavras-chave:** Microscópio Eletrônico de Varredura. WDS. Microanálise química. Carbono.

## ABSTRACT

DURAND, Lucas Tomazi; DURANTE, Gabriela Costa; SILVERIO, Fernanda Graeff. **Method for quantifying the carbon content in steels by WDS technique.** 2016. 73 p. Work Completion of course (Graduation) - Federal University of Technology - Paraná, Mechanical Engineering Graduation, Curitiba, 2016.

Carbon detection by microanalysis in scanning electron microscopy can be carried out using EDS (Energy Dispersive Spectrometry) or WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) techniques. Quantitative analysis, however, for carbon levels typically found in steels can only be performed by WDS, and yet, the analysis is subject to significant distortions when compared with the real value. This is mainly due to the effects as absorption, contamination and peak overlaps. Therefore, in this work it was developed a measurement procedure for carbon in steels applying the WDS technique, which takes into account the inherent quantification interference. For that, steel samples with six known levels of carbon weight percentage were used to build up a calibration curve. Carbon contents ranged from 0.016% to 0.808% and were determined by optical emission spectrometry. The samples were heat treated in order to achieve a homogeneous carbon distribution. The interactions between electron beam and the sample were first analyzed by the simulation software CASINO, which allowed to observe that the higher the applied voltage, the greater the absorption of X-rays generated by carbon in the iron matrix. The following step was to proceed the WDS microanalysis to create curves correlating the carbon content of the samples to the carbon K radiation intensity acquired by the detector, for the accelerating beam voltages of 5 kV, 10 kV, 20 kV and 30 kV. Based on the performed simulation and the characteristics of the obtained curves, it was found that the voltage of 10 kV was more suitable for setting the procedure. Replicating the method and testing the obtained calibration curve with a sample of known carbon content, but different from those used to build up the calibration curve, it was found a relative error of 0.47%. Finally, to validate the method, a sample of 0.592%C, which was subjected to a decarburization process, was used to compare WDS carbon profile to the microhardness profile. The results showed a strong relationship between the curves and carbon values compatible with the alloy composition.

**Keywords:** Scanning Electron Microscope. WDS. Chemical microanalysis. Carbon.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação do MEV [11].	19
Figura 2 - Radiações provenientes da interação entre o feixe de elétrons com amostra [5].	20
Figura 3 - Comparação entre os sinais obtidos na varredura por EDS e WDS [14].	22
Figura 4 - Representação esquemática do detector WDS [5, 6].	23
Figura 5 - Difração de raios-X por planos de átomos [4].	24
Figura 6 - Representação do círculo de Rowland com os cristais (a) Johann e (b) Johansson do WDS [6].	25
Figura 7 - Representação do detector de raios-X do tipo FPC [14].	27
Figura 8 – Representação de bloco com 37 padrões e Copo de Faraday [18].	29
Figura 9 – Cálculo pelo método Monte Carlo para o volume de geração de raios-X para o cobre para energias de feixe de: (a) 10 keV, (b) 20 keV e (c) 30 keV [14].	31
Figura 10 - Diagrama esquemático da absorção na determinação da intensidade dos raios-X [14].	32
Figura 11 – Relação entre intensidade de saída e profundidade na análise (normalizados pela densidade) dos raios-X gerados e emitidos do alumínio em uma matriz de cobre [14].	34
Figura 12 - Variabilidade do pico de boro em três materiais distintos que contém o elemento [14].	36
Figura 13 - Janela no software Oxford Energy+ fornecendo a curva de estabilização da corrente no feixe de elétrons pelo tempo.	42
Figura 14 - Janela do software mostrando a contagem por segundo para uma tensão de 5 kV no aço C592.	44
Figura 15 – Micrografias das amostras de: (a) aço C016 solubilizado; (b) aço C190 temperado e revenido; (c) aço C400 temperado e revenido; (d) aço C442 temperado e revenido; (e) aço C592 temperado e revenido; (f) aço C808 temperado e revenido. Amostra (a) atacada com Marble, e amostras de (b) a (f) atacadas com Nital 2%.	46
Figura 16 – (a) Curvas de geração e (b) emissão de raios-X do carbono para o aço C442, para diferentes tensões, usando o software CASINO.	47

Figura 17 - Pico de carbono medido com uma tensão de aceleração de 20 kV (a) no padrão de carbono vítreo; e (b) na amostra de aço com C592.....	48
Figura 18 - Regiões contaminadas pela deposição de carbono, para tempos de varredura diferentes (indicados na figura). Ampliação usada em cada região: 110000X.....	50
Figura 19 - Curva de medição desenvolvida para várias tensões de aceleração no feixe de elétrons.....	51
Figura 20 - Amostras montadas na base do estágio do MEV para obtenção da curva de calibração e validação do método. ....	56
Figura 21 - Curva de Calibração de %C <i>versus</i> contagem no detector para a tensão de aceleração no feixe de elétrons de 10 kV.....	59
Figura 22 - Marcas de microdureza realizados no aço C592 para facilitar a análise do perfil de carbono. Ataque: Nital 2%.....	61
Figura 23 - Micrografia da região da borda da amostra de aço com C592 descarbonetada. Ataque: Nital 2%. ....	62
Figura 24 - Comparação entre o perfil de carbono e o perfil de microdureza ( $HV_{0,2}$ ) da amostra descarbonetada. ....	63



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cristais de difração comumente usados no WDS [6]. .....	26
Tabela 2 - Incerteza do equipamento utilizado para realizar as análises de EEO em função da concentração dos elementos constituintes da liga [22]. .....	38
Tabela 3 - Análise química (% em massa) dos aços, medidos por Espectrometria de Emissão Óptica. Em todas as ligas o balanço é de ferro. ...	38
Tabela 4 - Condições de tratamento térmico das amostras. ....	39
Tabela 5 - Variáveis de entrada para simulação do feixe de elétrons. ....	40
Tabela 6 - Parâmetros utilizados para o desenvolvimento das curvas de medição para as várias tensões de aceleração no feixe de elétrons. ....	44
Tabela 7 - Análise química fornecida para um espectro da liga C400 (com 0,400%C) combinado EDS e WDS e usando uma tensão de aceleração no feixe de elétrons de 10 kV. ....	49
Tabela 8 - Comparação entre o teor de carbono medido para cinco amostras, usando tensões de aceleração de 10 kV e 20 kV. ....	50
Tabela 9 - Valores da razão de contagem por tempo e corrente e seus respectivos métodos de cálculo para os aços em estudo, com a base horizontal do estágio rotacionada de 0°. ....	57
Tabela 10 - Valores da razão de contagem por tempo e corrente e seus respectivos métodos de cálculo para os aços em estudo, com a base horizontal do estágio rotacionada de 180°. ....	58
Tabela 11 - Comparação entre os valores médios do teor de carbono, dados por EEO, e da razão de contagem por tempo e corrente, para os aços em estudo. ....	58
Tabela 12 - Razão de contagem por tempo e corrente para a liga C442, utilizada validação da curva de calibração. ....	60
Tabela 13 - Teor de Carbono calculado para o aço C442 usando a equação (6) e tendo como dado de entrada a razão de contagem por tempo e corrente, medida por WDS. ....	60
Tabela 14 - Comparação entre o teor de carbono medido pelo método desenvolvido e pela espectrometria de emissão óptica (EEO) para o aço C442. ....	61

Tabela 15 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C016 com tensão de 10 kV.....	68
Tabela 16 - Análise química via EDS e WDS do aço com C190 com tensão de 10 kV.....	69
Tabela 17 - Análise química via EDS e WDS do aço com C400 com tensão de 10 kV.....	69
Tabela 18 - Análise química via EDS e WDS do aço com C445 com tensão de 10 kV.....	70
Tabela 19 - Análise química via EDS e WDS do aço com C592 com tensão de 10 kV.....	70
Tabela 20 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C016 com tensão de 20 kV.....	71
Tabela 21 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C190 com tensão de 20 kV.....	71
Tabela 22 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C400 com tensão de 20 kV.....	72
Tabela 23 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C445 com tensão de 20 kV.....	72
Tabela 24 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C592 com tensão de 20 kV.....	73
Tabela 25 - Propriedades do padrão de carbono vítreo .....	74

## LISTA DE ABREVEATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CASINO	monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR-CT
DNPM	Departamento Nacional de Produção de Minérios
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EEO	Espectrometria de Emissão Óptica
FPC	<i>Gas Flow Proportional Counter</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SPC	<i>Sealed Proportional Counter</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometry</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$	Ordem de difração
$\lambda$	Comprimento de onda
$d$	Distância interatômica
$\theta$	Ângulo entre a superfície do cristal e o feixe incidente
$E$	Energia do raio-X emitido
$R_0$	Profundidade de absorção
$A$	Massa atômica
$Z$	Número atômico
$\rho$	Densidade do material
$E_0$	Energia do feixe de elétrons
$z$	Profundidade em que os raios-X são gerados
$t$	Distância necessária para os raios-X saírem da amostra
$\psi$	Ângulo de saída ( <i>take-off</i> )
$I_0$	Intensidade dos raios-X gerados a uma determinada profundidade
$I$	Intensidade dos raios-X que emergem na superfície da amostra pela trajetória definida pelo ângulo de saída
$\mu/\rho$	Coefficiente de absorção de massa
$Y$	Razão entre a contagem por corrente e tempo, medida via WDS
$T$	Teor de carbono medido pelo método desenvolvido

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Revisão bibliográfica.....	18
2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura .....	18
2.2 Técnicas de microanálise química usando os raios-X gerados na amostra .....	20
2.3 <i>Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS)</i> .....	22
2.3.1 Método.....	22
2.3.2 Componentes do WDS .....	25
2.3.3 Dificuldades na medição do teor de carbono.....	30
3. Determinação dos parâmetros de análise .....	37
3.1 Materiais e Métodos.....	37
3.1.1 Obtenção das amostras.....	37
3.1.2 Análise dos materiais via software CASINO .....	40
3.1.3 Medições preliminares combinando EDS e WDS.....	41
3.1.4 Construção de curvas de %C <i>versus</i> Contagem do Detector para diferentes tensões de aceleração .....	43
3.2 Resultados preliminares e discussões .....	45
3.2.1 Microestruturas formadas .....	45
3.2.2 Resultados da simulação com o CASINO .....	45
3.2.4 Desenvolvimento das curvas de %C <i>versus</i> contagem no detector para várias tensões .....	51
4. Construção de uma curva de calibração para medição de carbono em aços	53
4.1 Materiais e Métodos Finais .....	53
4.1.1 Obtenção da curva de calibração .....	53

4.1.2	Validação da calibração.....	54
4.2	Resultados finais.....	56
4.2.1	Obtenção da curva de calibração e validação do método com material conhecido.....	56
4.2.2	Validação do método com amostra descarbonetada.....	61
5.	Conclusão.....	65
6.	Referências bibliográficas.....	66
	Apêndice A – Análise química via EDS e WDS de aços selecionados .....	68
	Anexo A – Propriedades do Padrão de Carbono Vítreo.....	74

## 1. Introdução

O carbono é um elemento químico extremamente importante quando se trata de metalurgia das ligas ferrosas, visto seu forte efeito sobre a microestrutura e propriedades de aços e ferros fundidos, ligas com destacada importância em nossa sociedade [1, 2]. De acordo com dados do Departamento Nacional de Produção de Minérios (DNPM) referentes ao ano de 2013, a produção de aço e ferro fundido, no Brasil, somou mais de 410 milhões de toneladas [3].

A ampla utilização dessas ligas se deve, em grande parte, ao fato de que os minerais contendo ferro são abundantes em toda a crosta terrestre, além de serem muito versáteis e de produção relativamente econômica. É possível obter várias combinações de propriedades físicas e mecânicas por meio da adição de elementos de liga, tratamentos mecânicos, térmicos e termoquímicos [1, 4].

Para os aços (que contêm entre 0,008% e 2,11% de carbono, em peso), quanto maior o teor de carbono, maior poderá ser a dureza, o limite de escoamento e a resistência à tração, por exemplo, porém, propriedades como a resistência ao impacto, ductilidade e tenacidade, tendem a diminuir. Essas características se devem as modificações na microestrutura do material [4].

Em vista disso, torna-se imprescindível conhecer a composição química do material que se deseja trabalhar, pois cada aplicação demanda determinadas propriedades mecânicas. Para isso, faz-se uso de métodos para determinação do teor de elementos de liga, em especial o carbono, nas ligas ferrosas. Diversos métodos, como espectrometria de massa, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão óptica, espectrometria de emissão atômica, espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) e espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios-X (WDS) podem ser utilizados para análise da composição química [5].

As técnicas de microanálise EDS e WDS utilizam raios-X característicos gerados pelo material, provenientes do bombardeio de elétrons,

para determinar a presença e a quantidade de determinado elemento [6]. Essas técnicas utilizam detectores acoplados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que comparam a emissão de raios-X do material com a emissão de padrões, de composição e estrutura conhecida [7].

Nos aços, a medição do teor de carbono e de outros elementos leves, como boro, oxigênio e nitrogênio, pelas técnicas de EDS e WDS é particularmente problemática devido à grande absorção dos raios-X característicos desses elementos pelo ferro, componente predominante na matriz da liga. Embora ambos os detectores sejam efetivos em identificar a presença dos elementos leves na liga (análise qualitativa), devido a características construtivas desses equipamentos, a análise quantitativa só pode ser realizada pela técnica de WDS. Entretanto, essa quantificação é um processo longe de ser simples, havendo problemas relativos a energia excessiva, efeitos de absorção e efeitos químicos [5]. Alguns métodos são conhecidos para minimizar esses efeitos [7, 8], porém, estes são sensíveis à arquitetura do microscópio e às características do detector, o que faz com que para cada microscópio e detector seja necessário desenvolver um procedimento de ajuste.

Com base nisso, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um procedimento de medição do teor de carbono em aços, utilizando o detector WDS, modelo INCAWave 500, da Oxford Instruments, acoplado ao MEV Carl Zeiss Evo MA15, do CMCM (Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR-CT), que permita atingir valores tecnicamente razoáveis, apesar de todas as interferências associadas a essa quantificação.

A necessidade da elaboração desse método vai além de apenas obter precisão na microanálise química de materiais. Busca-se ampliar o uso de recursos do MEV, garantindo uma gama maior de possibilidades de estudos pontuais, como análises de perfis de concentração e de processos difusivos. Nesse quesito, o presente trabalho beneficiaria pesquisadores que estejam interessados em desenvolver estas microanálises.



Para realização deste procedimento de medição, foram preparadas amostras com teores de carbono distintos e composição química conhecida, a fim de se construir uma curva de medição. Inicialmente foram realizadas simulações de interação entre o feixe de elétrons e a amostra, para a seleção de alguns parâmetros operacionais, e em seguida, partiu-se para a análise experimental no MEV, onde foram feitos ajustes a fim de se obter uma boa relação entre o teor de carbono das amostras e a intensidade de sinal medida pelo detector WDS.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

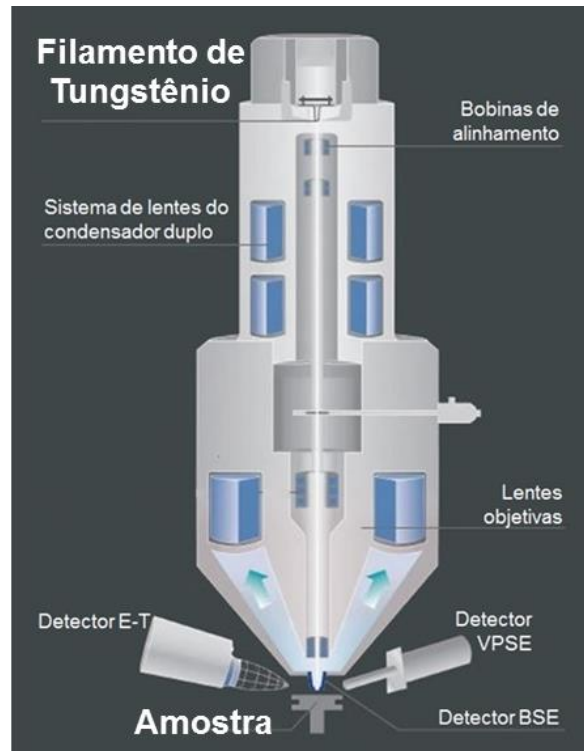
Para possibilitar o estudo de estruturas microscópicas, dispositivos capazes de fornecer imagens com alta qualidade e sensíveis ao olho humano foram desenvolvidos. Dentre os dispositivos, inclui-se o microscópio eletrônico [5].

A maior diferença deste equipamento em comparação com os microscópios ópticos tradicionais é a resolução oferecida, que é muito melhor. No caso do microscópio óptico, a limitação se deve aos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente na amostra, que neste caso, é a luz visível, com comprimento de onda na ordem de micrometros. Para obtenção de uma melhor resolução, a fonte de iluminação do material deve apresentar um comprimento de onda menor. Desta forma, o MEV utiliza um feixe de elétrons, possibilitando distinguir detalhes com maior exatidão, já que tem comprimento de onda associado da ordem de angstrom. Além disso, a capacidade de ampliação do MEV é bastante elevada, o que permite observar com maiores detalhes o que se deseja analisar. Como valor de referência, tem-se um aumento de cerca de 2000 vezes para microscópios ópticos contra valores de até 1 milhão de vezes para um MEV usando filamento de tungstênio [9, 10].

Assim, promovendo resolução e aumento significativos, viabilizando a caracterização de superfícies com maior precisão e possibilidade da aquisição de imagens com aparência tridimensional, o MEV se tornou um aparato importante na análise de materiais. Além disso, este microscópio tem a capacidade de acoplar outros dispositivos e implementar funções.

O funcionamento do MEV se dá por um feixe de elétrons primário, extremamente fino e com propriedades controladas, que incide contra a superfície da amostra. O feixe é acelerado devido à diferença de potencial existente entre o filamento e o ânodo. Geralmente, utiliza-se um filamento de tungstênio aquecido como fonte dos elétrons que irão compor o feixe incidente,

e cujo diâmetro e orientação são controlados por lentes eletromagnéticas e bobinas fixadas na coluna do microscópio [9]. Uma representação do microscópio é mostrada na Figura 1 [11].



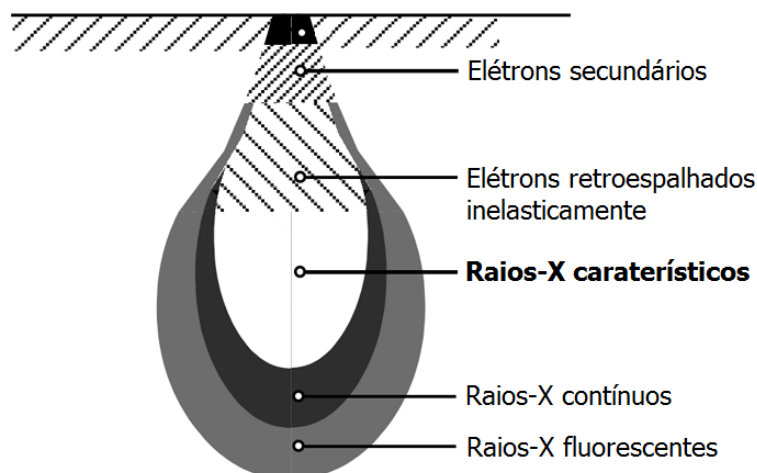
**Figura 1 - Representação do MEV [11].**

**Fonte: Adaptado de ZEISS (2002).**

Por meio do feixe primário, chegam à amostra os elétrons que formarão as imagens características do microscópio. Os elétrons emitidos, ao interagir com o material em análise, produzirão uma série de interações que serão base tanto da formação de imagem como das análises elementares. Uma representação das radiações geradas pode ser vista na Figura 2. [5]

As interações do feixe primário com a superfície da amostra dependem tanto da aceleração do feixe, quanto das propriedades da própria amostra. Uma dessas interações é proveniente das perdas de energia, a qual depende dos níveis energéticos presentes no material e promove a geração de raios-X. Esses raios-X possuem comprimentos de onda localizados entre a faixa dos raios gama e da radiação ultravioleta, com comprimento de onda da ordem de angstrom ( $\text{\AA}$ ), o que a torna da mesma ordem da dos espaçamentos atômicos nos sólidos cristalinos. Essa radiação se enquadra na denominação de

radiação dura, uma vez que possui alta energia e baixo comprimento de onda [5].



**Figura 2 - Radiações provenientes da interação entre o feixe de elétrons com amostra [5].**

**Fonte: Adaptado de Brandon e Kaplan (2008).**

Os raios-X emitidos pelos elementos da amostra podem ser contínuos (causados pela desaceleração de natureza Coulombiana dos elétrons do feixe ao interagir com os átomos da amostra) ou característicos (devido às transições de elétrons entre níveis específicos de energia) e formam um espectro, podendo ser analisados por dispersão de energia ou de comprimento de onda, mediante o uso apropriado de detectores acoplados ao MEV. Essas análises permitem a aquisição de informações qualitativas e quantitativas dos elementos presentes nas microrregiões da amostra analisada. Eventualmente, em materiais quimicamente homogêneos, a análise da microrregião pode representar a composição de todo o material.

## **2.2 Técnicas de microanálise química usando os raios-X gerados na amostra**

Análises químicas em microrregiões podem ser conduzidas no MEV com o uso de detectores EDS e WDS. A medição é possibilitada devido às interações entre o feixe de elétrons e amostra, que geram sinais na forma de espectro, com picos que apresentam energias, ou comprimentos de onda, específicos para cada elemento presente e cuja intensidade mantém relação com a concentração do elemento. Por mais que as técnicas possuam um

objetivo comum, apresentam diferenças significativas na qualidade e rapidez das informações obtidas [5, 6].

A Espectrometria por Dispersão de Energia (do inglês, *Energy Dispersive Spectrometry* – EDS) é uma técnica utilizada para caracterizar componentes químicos geralmente de forma qualitativa e, por vezes, quantitativa. Esse método foi muito aceito e é o mais utilizado atualmente, principalmente por ser rápido, pois os raios-X característicos de todos os elementos da amostra são varridos simultaneamente.

Na técnica EDS os picos obtidos são relativamente largos e podem ocasionar *overlaps*, ou seja, sobreposições com elementos diferentes que apresentam picos próximos, dificultando a determinação de quanto do sinal obtido se refere a um ou outro elemento. A resolução dos detectores EDS costuma ser determinada avaliando-se a largura a meia altura do pico do manganês, Mn, e atualmente os valores típicos de resolução, em energia, são aproximadamente de 130 eV. [6, 12, 13]. No procedimento, a intensidade de energia registrada pelo detector é proporcional à energia produzida pelo fóton na forma de pulso. Assim, o pulso é ajustado, digitalizado e contado por um analisador multicanal [5].

De forma semelhante, tem-se a Espectrometria por Dispersão de Comprimento de Onda (do inglês, *Wavelength Dispersive Spectrometry* – WDS), técnica que usa cristais de difração para a discriminação dos raios-X e com a vantagem de se obter uma medição mais precisa, uma vez que os picos obtidos são mais estreitos, o que leva à menor ocorrência de *overlaps*. Nesta técnica, cada elemento é varrido de acordo com um ângulo específico, assim, para uma análise completa, vários ângulos devem ser percorridos. Por conta dessa análise sequencial, o tempo de operação é maior. Esse método fornece resultados com melhor resolução que o EDS, além de uma maior relação sinal/ruído. Para comparação, o valor de largura à meia altura do pico de Mn analisado via WDS é da ordem de 5 eV, o que em comparação aos 130 eV [13] do EDS ilustra bem a diferença de resolução entre as duas técnicas. Desta forma, a técnica de WDS é mais indicada para uma análise quantitativa em materiais multicomponentes (devido a menos *overlaps*) e a determinação da

presença de elementos em baixas concentrações (devido a melhor relação sinal/ruído) [12].

A Figura 3 ilustra de forma comparativa o espectro característico obtido com as técnicas EDS e WDS em torno da energia característica do enxofre (S), representando a diferença de resolução entre os picos gerados.

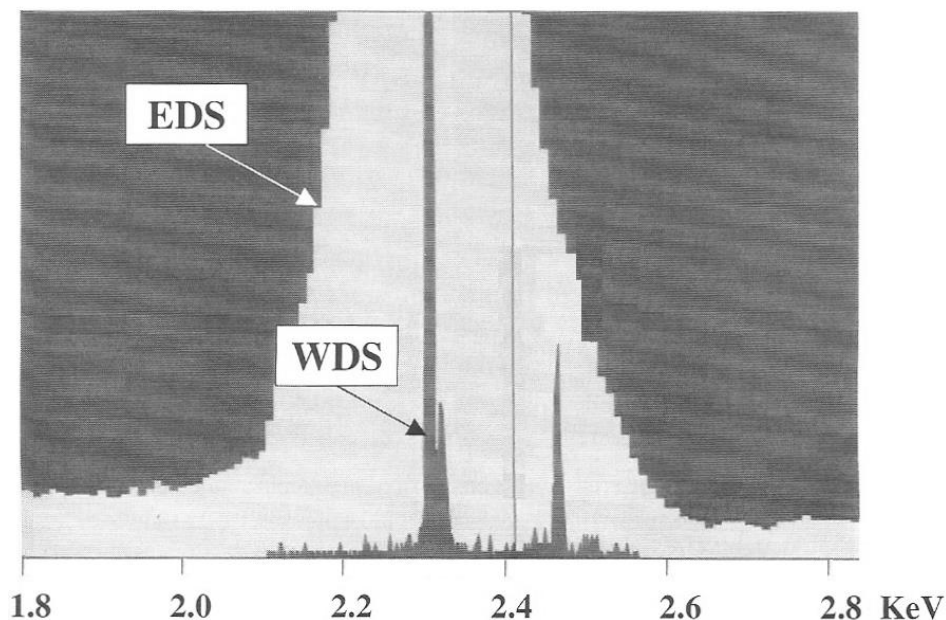


Figura 3 - Comparação entre os sinais obtidos na varredura por EDS e WDS [14].

Fonte: Adaptado de Goldstein (2007).

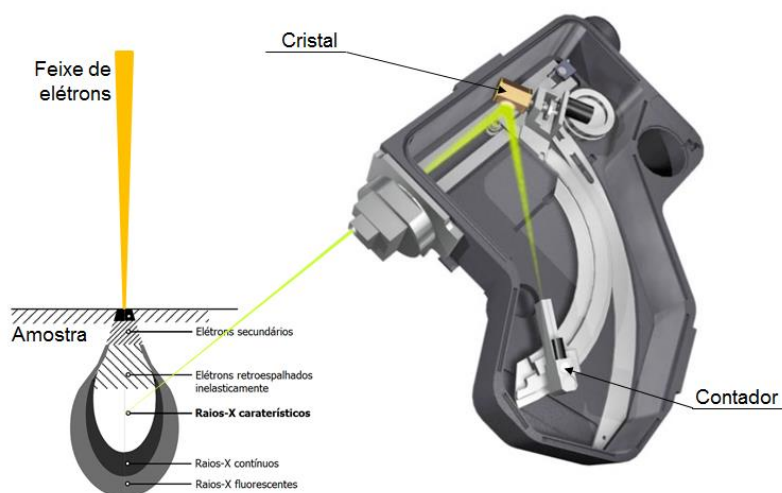
## 2.3 *Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS)*

### 2.3.1 Método

O método de análise de raios-X por WDS utiliza os raios-X gerados na amostra, quando da interação de um feixe de elétrons com a superfície, para determinar a composição química do material [6]. O detector WDS é composto por uma rede de difração (um cristal) e um detector de raios-X, montados de tal forma que esses dois componentes e o ponto sob análise na superfície da amostra estejam simultaneamente posicionados no círculo focal (chamado de círculo de Rowland) [14]. Uma representação do sistema do detector WDS e sua interação com os raios-X gerados na amostra é apresentada na Figura 4.

Quando um feixe de elétrons de alta energia atinge a superfície de uma amostra alguns elétrons do material são arrancados de suas camadas atômicas, fazendo com que sobre uma vacância para outro elétron nesse nível.

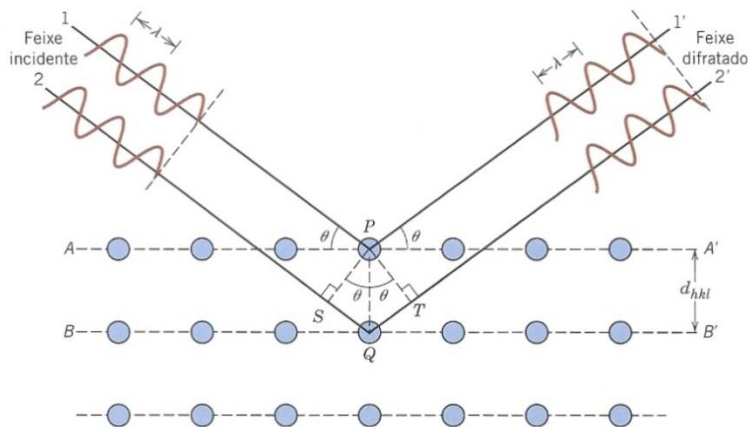
Por isso, elétrons das camadas mais energéticas saltam para as camadas de menor energia, liberando um fóton – na faixa de comprimento de onda de raios-X – correspondente à diferença de energia dos dois níveis. Cada elemento libera energia em valores característicos, e desse modo é possível saber os elementos presentes no material [14].



**Figura 4 - Representação esquemática do detector WDS [5, 6].**

**Fonte: Adaptado de Brandon e Kaplan (2008) e OXFORD Instruments (2002).**

O princípio físico que rege a operação do WDS é o mesmo descrito pela Lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda dos raios-X (gerados na amostra pela interação com o feixe de elétrons) e o espaçamento interatômico de uma rede de difração (localizada dentro do detector WDS) ao ângulo do feixe difratado no qual ocorre uma interferência construtiva. Uma vez que se incide uma radiação ao longo uma estrutura cristalina caracterizada por possuir um espaçamento regular entre certa família de planos atômicos, os máximos de difração, ou seja, pontos onde ocorre a interferência construtiva, são obtidos de acordo com os ângulos de incidência da onda, como apresentado na Figura 5.



**Figura 5 - Difração de raios-X por planos de átomos [4].**

**Fonte: Callister (2008).**

A Figura 5 é verificada pela Lei de Bragg, mostrada na equação (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

em que  $n$  é a ordem de difração, representada por um número natural (0, 1, 2, 3 ...),  $\theta$  é o ângulo entre a superfície do cristal e o feixe incidente,  $d$  é a distância interplanar e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X incidente.

No caso do WDS, o valor do comprimento de onda é o que se deseja determinar, uma vez que este é proveniente dos raios-X gerados na amostra. Para isso conta-se com uma rede de difração conhecida, ou seja,  $d$  conhecido, assim como o ângulo  $\theta$ , o que possibilita a resolução da equação (1) [15]. Uma vez difratado pelo cristal, o feixe de raios-X é direcionado ao detector.

Para que seja mantida a correta relação geométrica entre a amostra, o cristal e o detector, por toda a faixa de ângulos de difração, é necessário que esses três elementos estejam sobre o círculo de Rowland. Isso é obtido por meio de um goniômetro mecanizado que move o cristal e o detector de modo a manter corretas as condições de difração [6].

O sinal de resposta fornecido pelo detector é amplificado e convertido em um pulso de tamanho padrão. Esse pulso é enviado a um contador eletrônico, o qual contabiliza os pulsos recebidos, que são usados para construção do espectro de energia, ou comprimento de onda versus contagem,



conforme a conveniência. A conversão entre energia e comprimento de onda dos raios-X detectados é dada pela equação (2):

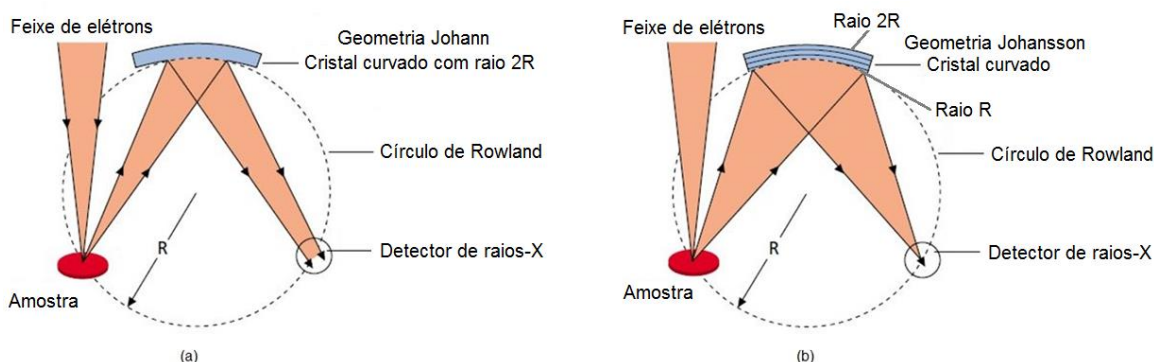
$$\lambda = \frac{12,3983}{E} \quad (2)$$

em que  $\lambda$  é comprimento de onda (Å) e  $E$  é a energia (keV) [5, 14].

## 2.3.2 Componentes do WDS

### 2.3.2.1 Cristais

Os cristais utilizados como rede de difração podem ter duas formas diferentes: geometria Johann (Figura 6.a.), na qual o cristal possui um raio de difração  $2R$  – sendo  $R$  o raio do círculo de Rowland – e geometria Johansson (Figura 6.b.), na qual o cristal é curvado para o raio  $2R$  e retificado para o raio  $R$ , logo, todos os pontos da base do cristal estão localizados no círculo de Rowland. Os cristais Johansson são mais precisos, visto que os raios emitidos por um ponto da amostra são difratados sobre uma maior área da superfície do cristal, e são recebidos pelo detector de raios-X focalizados sobre um mesmo ponto [6].



**Figura 6 - Representação do círculo de Rowland com os cristais (a) Johann e (b) Johansson do WDS [6].**

**Fonte: Adaptado de OXFORD Instruments (2002)**

Os cristais podem ser fabricados sinteticamente através de distintos materiais e possuem faixa de leitura adequada para determinados elementos químicos. O espaçamento interplanar de cada um deles deve ser diretamente proporcional à ordem do comprimento de onda da radiação incidente [6].

Como  $\text{sen}\theta$  não pode ultrapassar a unidade, a Lei de Bragg estabelece um limite superior ao valor de  $2d$  para o máximo comprimento de onda refletido em cada um dos cristais. Alguns limites práticos são impostos uma vez que se  $\text{sen}(\theta) = 1$  o ângulo será de  $90^\circ$ , logo, o detector terá de estar sobre a fonte de radiação, e para ângulos muito pequenos é fisicamente difícil trabalhar com o cristal muito perto da amostra [14].

A Tabela 1 apresenta alguns cristais usados no WDS e informações relevantes referentes ao seu funcionamento.

**Tabela 1 - Cristais de difração comumente usados no WDS [6].**

<b>Designação do cristal</b>	<b>Tipo do cristal</b>	<b>Espaçamento interplanar "2d" (Å)</b>	<b>Faixa de análise (Å)</b>	<b>Faixa de análise (keV)</b>	<b>Faixa de elementos (Ka)</b>
<b>LIF (220)</b>	Fluoreto de Lítio	2,8473	0,8087 a 2,6306	15,33 a 4,712	V a Y
<b>LIF (200)</b>	Fluoreto de Lítio	4,0267	1,1436 a 3,7202	10,841 a 3,332	Ca a Ge
<b>PET</b>	Pentaeritritol	8,74	2,4827 a 8,0765	4,994 a 1,535	Si a Ti
<b>TAP</b>	Ftalato ácido de tálio	25,75	7,3130 a 23,79	1,695 a 5,212	O a Si
<b>LSM-060</b>	W-Si	~61	~17 a ~56	~0,729 a ~0,221	C a F
<b>LSM-080</b>	Ni-C	~78	~22 a ~72	~0,564 a ~0,172	B a O
<b>LSM-200</b>	Mo-B <sub>4</sub> C	~204	~58 a ~190	~0,214 a ~0,065	Be e B

Fonte: OXFORD Instruments (2002)

Vale ressaltar que o detector WDS da UTFPR dispõe dos cristais LIF (200), PET, TAP, LSM-080E e LSM-080N. A diferença entre os cristais de designação LSM-080 se dá pela sensibilidade de cada um para determinados elementos, sendo, por exemplo, a do carbono 120ppm (LSM-080E) e 68ppm (LSM-080N) [16].

### 2.3.2.2 Receptor (detector) de raios-X

O equipamento responsável pela contagem dos raios-X provenientes da amostra, um contador proporcional, é esquematizado na Figura 7. O contador consiste em um tubo contendo um gás adequado à energia que se pretende medir e um fino fio condutor (comumente Tungstênio) em seu centro. Esse fio é polarizado com uma diferença de potencial na ordem de 1 kV. O detector abrange uma grande faixa de energia, permite de 0 a 50 mil contagens por segundo e possui alta eficiência de coleta [14].

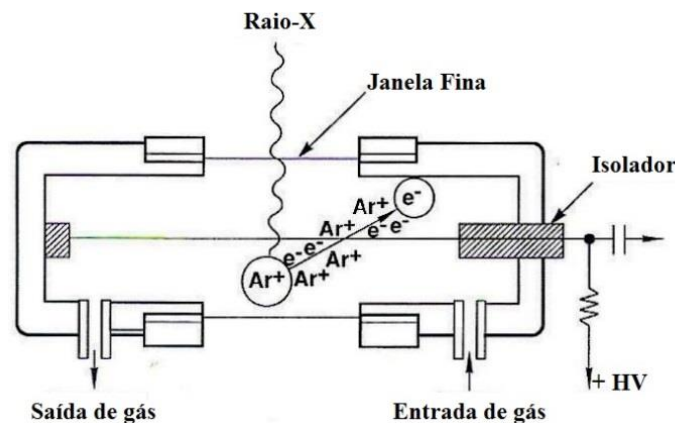


Figura 7 - Representação do detector de raios-X do tipo FPC [14].

Fonte: Adaptado de Goldstein (2007).

O raio-X difratado pelo cristal entra no detector através de um colimador, posicionado sobre uma janela fina de Berílio, é absorvido por um dos átomos do gás, fazendo com que um fotoelétron seja ejetado por esse átomo. O colimador funciona como uma fenda cuja abertura pode ser controlada. Sua otimização deve dar-se em função de captar a maior intensidade de radiação proveniente do cristal sem perder a qualidade do sinal. O fotoelétron ejetado é acelerado em direção ao fio no centro do detector, causando ionização de outros átomos do gás, que repetem o mesmo processo

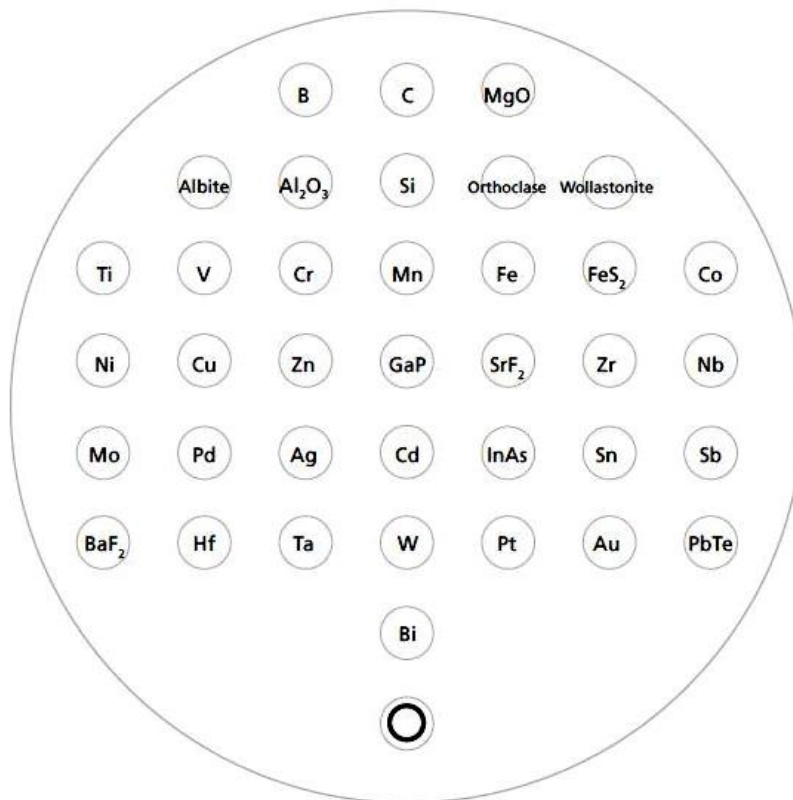
e ocasionam o deslocamento de uma grande quantidade de fotoelétrons para o fio, produzindo um pulso elétrico [6, 14].

Existem dois detectores usualmente utilizados, os contadores proporcionais selados – chamados de SPC – e os contadores proporcionais com fluxo de gás – FPC. Os primeiros são geralmente indicados para detecção de linhas de raios-X de alta energia, enquanto os segundos para linhas de baixa energia. Os gases utilizados nos receptores SPCs são o Kr, Xe ou uma mistura de Xe-CO<sub>2</sub>; o gás utilizado nos receptores FPCs é o P10 (mistura de Ar com 10% de CH<sub>4</sub>) [6].

### **2.3.2.3 Padrões**

Para reconhecer o elemento químico emissor de raios-X com o determinado comprimento de onda e determinar sua quantidade no material, o equipamento WDS compara a posição dos picos resultantes da análise com a posição e intensidade obtidas na análise de um material. Esses padrões possuem composição química definida e certificada, e passam por diversos processos para apresentar a superfície adequada para a medição, como polimento com diamante e revestimento com filmes condutores. Por fim, são montados em uma resina inerte que os mantém fixos em determinada posição [17, 18].

Um esquema de um bloco contendo os padrões utilizados na técnica pode ser visto na Figura 8. É possível notar que, abaixo dos padrões, encontra-se uma amostra com um pequeno orifício em seu centro, chamada de copo de Faraday, o qual é utilizado para medir a corrente de análise e averiguar sua estabilidade [19]. A necessidade de aferir o valor da corrente do feixe durante a análise decorre do fato da quantidade de fótons gerados na amostra ser fortemente dependente dessa corrente, assim como da tensão de aceleração. Mas diferentemente da tensão (da ordem de kV), que é mantida constante durante a operação, a corrente (da ordem de nA) pode variar devido a questões como alinhamento do feixe e mesmo devido à degradação do filamento (que tem vida útil de dezenas de horas) durante o decorrer da análise.



**Figura 8 – Representação de bloco com 37 padrões e Copo de Faraday [18].**

**Fonte: OXFORD Instruments (1999).**

Outra razão para a determinação da corrente do feixe a cada mudança de parâmetros é que ao se medir ou efetuar uma calibração, por exemplo, com um elemento puro, baixas correntes (poucos nA) já são suficientes para gerar uma quantidade de sinal adequada à quantificação. Quando se passa, no entanto, à medição de baixas concentrações desse mesmo elemento em um material desconhecido, correntes muito mais altas (dezenas ou até centenas de nA) são necessárias para que o detector receba uma quantidade de fótons adequada à análise. Se na calibração com o padrão tivesse sido usada a mesma alta corrente, provavelmente o detector seria saturado pelo excesso de fótons, o que resultaria numa calibração incorreta.

Assim, não há necessidade, e na maior parte das vezes nem mesmo a possibilidade, de que calibração de um elemento (usando o padrão) e sua medida em um material desconhecido sejam feitas com a mesma corrente de feixe e nem pelo mesmo tempo. A questão da quantificação de um elemento por comparação entre as intensidades de sinal (contagem) obtidas no padrão e

no material desconhecido é resolvida normalizando-se as contagens obtidas pela corrente e pelo tempo.

### **2.3.3 Dificuldades na medição do teor de carbono.**

#### ***2.3.3.1 Volume de interação e absorção dos raios-X***

As técnicas EDS e WDS são muito eficientes na quantificação de diversos elementos químicos, porém, quando se trata de elementos leves – boro, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor – os valores obtidos pelo MEV podem apresentar distorções em relação aos valores reais do material. É comum encontrar referências que sugerem que sejam quantificados apenas elementos com números atômicos superiores a nove [14].

As diferenças entre o valor real e a medição podem ser explicadas por alguns fatores como uso inadequado da tensão, efeitos de absorção e efeitos químicos.

No caso dos elementos leves, o espectro é formado apenas por fótons liberados por elétrons da camada K. Esse fato se deve à distribuição eletrônica destes elementos, em que a camada mais externa é a L, que juntamente com a camada K, suportam até 10 elétrons. Neste caso, a liberação de fótons deve apenas ocorrer quando elétrons que saltaram para camada L retornam para camada K. Desta forma, a tensão necessária para excitação dos elétrons é relativamente baixa, já que é as camadas envolvidas são menos energéticas. Para uma maior sensibilidade, ou seja, maior detecção dos raios-X produzidos, a utilização correta da tensão se dá pelo mínimo necessário para excitação de todos os elementos analisados [14].

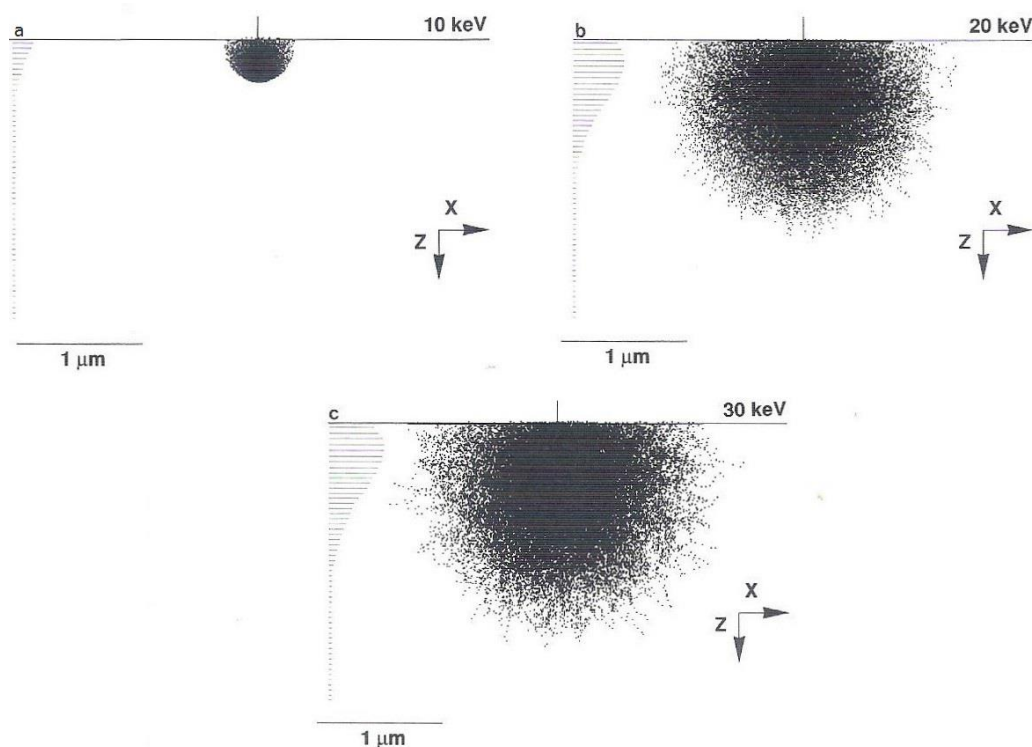
Essa estratégia é interessante uma vez que a amostra que contém elementos leves apresenta absorção excessiva dos raios-X característicos, quando se tem uma alta tensão. Neste caso, o volume de geração de raios-X é maior e oriundo de regiões mais profundas, fazendo com que o caminho necessário para que os raios-X percorram até deixarem a amostra também seja maior.

De acordo com os estudos de Kanaya e Okayama (1972), o volume de geração é uma região tridimensional complexa dependente de determinados parâmetros, conforme a equação (3):

$$R_0 = \frac{0,0276 A}{Z^{0,89} \rho} E_0^{1,67} \quad (3)$$

em que  $R_0$  representa a profundidade de absorção ( $\mu\text{m}$ ),  $A$  é a massa atômica (g/mol),  $Z$  é o número atômico,  $\rho$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $E_0$  é a energia do feixe incidente (keV) [14].

A Figura 9 mostra a influência da energia do feixe incidente no volume de raios-X gerado na amostra [14]. Observa-se que quanto maior for a energia aplicada, maior será o volume de geração de raios-X.



**Figura 9 – Cálculo pelo método Monte Carlo para o volume de geração de raios-X para o cobre para energias de feixe de: (a) 10 keV, (b) 20 keV e (c) 30 keV [14].**

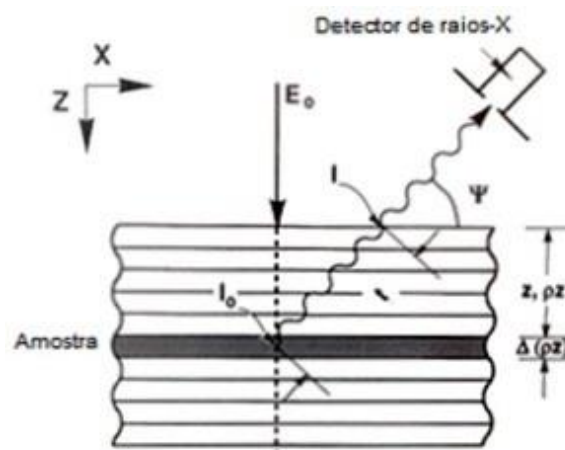
**Fonte: Adaptado de Goldstein (2007).**

A análise da Figura 9 foi obtida através software CASINO, o qual faz uso da metodologia Monte Carlo para simular a trajetória de elétrons em um corpo sólido. O software permite, ainda, através da interação do feixe simulado

prever sinais de raios-X e elétrons retroespalhados em um MEV. O programa trabalha com baixas energias de aceleração, que podem variar de 0,1 keV até 30 keV. Assim, é possível simular os sinais e interações que irão ocorrer no MEV [20].

A Figura 10 [14] representa o percurso de saída dos raios-X gerados na amostra em função da profundidade. Nessa figura são apresentadas as seguintes variáveis:

- $z$  é a profundidade em que os raios-X são gerados;
- $t$  a distância necessária para os raios-X gerados saírem da amostra;
- $\psi$  é o ângulo que o detector de raios-X faz com a superfície da amostra, chamado neste trabalho de ângulo de saída (*take-off*). Apenas a radiação emitida nessa direção poderá ser computada na análise;
- $I_0$  é a intensidade dos raios-X gerados a uma determinada profundidade; e
- $I$  é a intensidade dos raios-X que conseguem emergir na superfície da amostra pela trajetória definida pelo ângulo  $\psi$  [14].



**Figura 10 - Diagrama esquemático da absorção na determinação da intensidade dos raios-X [14].**

**Fonte: Adaptado de Goldstein (2007).**

A equação (4) traduz a razão entre a intensidade de raios-X gerados a uma certa profundidade ( $I_0$ ) e a intensidade que emerge da superfície em direção ao detector ( $I$ ), intensidade emitida, a partir de duas constantes: a



densidade do material onde o raio-X foi gerado,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), e a razão entre o coeficiente de absorção linear do raios-X gerados pelo material da matriz,  $\mu$ , e sua densidade  $\rho$ . A razão  $\mu/\rho$  é conhecida como coeficiente de absorção de massa, o qual é proporcional aos elementos que compõe o material em análise [14, 21].

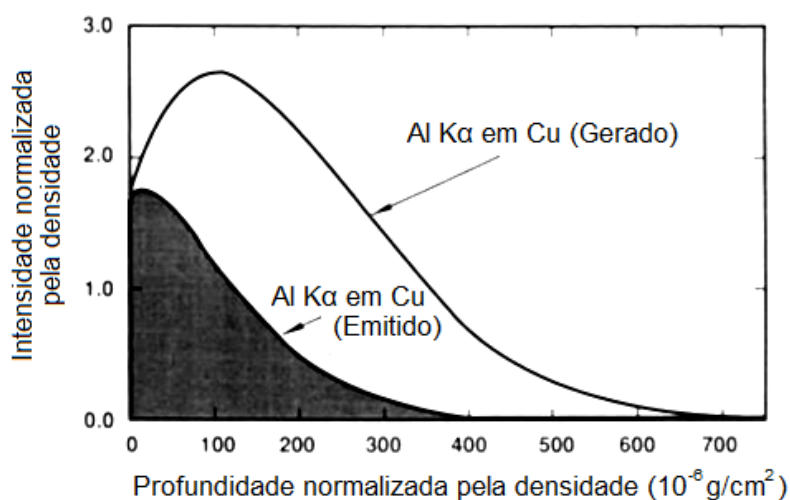
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\rho t)} \quad (4)$$

A partir de informações obtidas no software CASINO, é possível traçar uma curva que relaciona a intensidade de raios-X gerados com a profundidade no volume de interação. Tendo essa curva, pode-se avaliar a quantidade de raios-X que são emitidos através da multiplicação da razão entre as intensidades obtidas na equação (4) pelos pontos encontrados, obtendo assim, uma nova curva. Esta nova curva, por sua vez, informa o quanto o sinal que chega ao detector decai em função da profundidade.

Dessa forma, fica claro que nem todos os raios-X emitidos são assimilados pelo detector, pois devido a configurações geométricas, apenas os raios-X que deixam a amostra com ângulo de saída (*take-off*)  $\psi$  são detectados. A Figura 11 exemplifica esses resultados para o caso do alumínio em uma matriz de cobre [14]. É interessante notar, nessa figura, que as duas curvas partem do mesmo ponto no eixo da intensidade. Esse fenômeno ocorre, pois os raios-X gerados na superfície não percorrem nenhuma trajetória no interior da amostra, não sofrendo os efeitos de absorção.

A relação de atenuação ilustrada para o caso do alumínio em uma matriz de cobre deve ser ainda mais pronunciada no caso da medição do carbono em uma matriz de ferro, como percebe-se ao comparar o valor de 4764 cm<sup>2</sup>/g do coeficiente de absorção de massa da radiação K $\alpha$ -Al pela matriz do alumínio com o valor de 14103 para a radiação K $\alpha$ -C pela matriz do ferro. Uma absorção tão grande de uma radiação pela matriz do material significa que a análise do carbono é bastante sensível à profundidade onde os raios-X são gerados, já que energias de feixe muito elevadas (alta tensão de

aceleração) gerarão pequenas quantidades de raios-X emitido. Por essa razão, na análise de elementos leves são preferidas tensões mais baixas [21].



**Figura 11 – Relação entre intensidade de saída e profundidade na análise (normalizados pela densidade) dos raios-X gerados e emitidos do alumínio em uma matriz de cobre [14].**

Fonte: Goldstein (2007)

### **2.3.3.2 Contaminação por carbono**

O sistema de vácuo do MEV utiliza uma bomba mecânica que faz uso de lubrificação a óleo, seja mineral ou sintético. Nesta condição, é inevitável que uma pequena parcela desse óleo retorne por difusão para câmara do microscópio que se encontra em alto vácuo. O vapor residual de óleo, quando em contato com a amostra, sofre polimerização devido à ação do feixe de elétrons, alterando a superfície de análise. Essa deposição, mesmo que fina, colabora com a alteração dos picos gerados no espectro [14], causando problemas na quantificação dos elementos presentes na amostra.

Para classificação dos aços estruturais, por exemplo, é aceitável uma variação na quantidade percentual de carbono da ordem de 0,05%. A partir disso, é possível diferenciar esses materiais com base no seu teor de carbono, e enquadrá-los em determinada categoria. Por exemplo, um aço AISI 1040 apresenta 0,40% de carbono, enquanto um aço AISI 1045 apresenta 0,45%, mostrando que a variação, mesmo que pequena, do teor desse elemento é

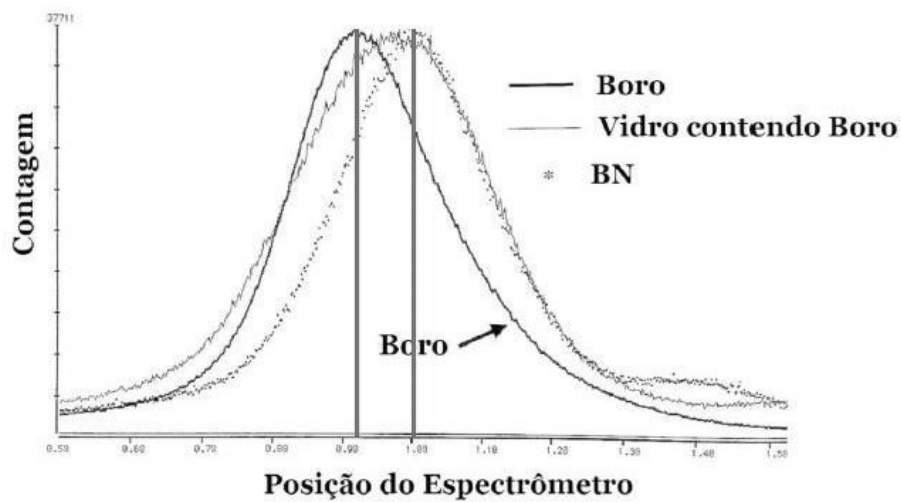
significativa. No caso dos aços inoxidáveis a faixa de teor de carbono aceitável, para uma mesma classificação, é mais extensa, de modo que não somente o carbono define sua categorização e influencia nas propriedades, mas também os elementos de liga presentes no material [2].

Quanto ao nível de energia incidente e os efeitos de absorção, têm-se um paradoxo no caso do carbono. Ao induzir uma baixa energia, o volume de geração de raios-X é pequeno e mais próximo da superfície (reduzindo a absorção dos raios-X pela matriz do material). Neste caso, os valores obtidos serão, em grande parte, influenciados pelo carbono que contamina a superfície, o que é indesejado, pois a medição não seria um retrato da composição do material, e sim dos efeitos de contaminação. Para contornar esse problema de medir principalmente o carbono da superfície, pode-se aplicar uma alta tensão, de modo que o volume de geração é aumentado, abrangendo um volume maior da subsuperfície. Neste caso, a medição se concentraria, majoritariamente, nos componentes químicos da própria amostra, e não nos resultados da contaminação superficial. Porém, o uso de uma alta tensão provoca grande absorção, fato que também altera os valores obtidos pelo detector [5].

#### ***2.3.3.3 Diferença entre a natureza química do padrão e do material analisado***

Uma questão importante na análise quantitativa se deve à ocorrência de desvios de posição do pico de um dado elemento quando o mesmo se encontra em materiais com diferentes naturezas químicas. Essa situação é bem ilustrada pelo boro, como pode ser visto na Figura 12, onde o pico do elemento para diferentes materiais que contém boro sofre pequenos deslocamentos, ou até mesmo certo alargamento [14].

Diante disso, se a intensidade do boro puro for tomada por 100%, e no material em que esse elemento estiver dissolvido houver um descolamento do pico, a queda na intensidade medida pelo detector pode corresponder a uma sobreposição dos efeitos de menor concentração e também de se estar realizando a medida fora da posição de máximo [14].



**Figura 12 - Variabilidade do pico de boro em três materiais distintos que contém o elemento [14].**

**Fonte: Adaptado de Goldstein (2007).**

Transpondo para o caso do carbono, imagina-se que a posição do pico do elemento puro, na forma de grafita, possa ser ligeiramente diferente do pico de carbono de quando este está dissolvido, em pequenas quantidades, na matriz de ferro.

### **3. Determinação dos parâmetros de análise**

Esse capítulo descreve métodos e resultados das primeiras tentativas de se determinar o %C utilizando a técnica de WDS.

De forma geral, a proposta experimental consistiu em fabricar amostras com diversos %C conhecidos e empregar a técnica de análise WDS para confirmar esses teores. Simulações foram usadas para verificar condições mais adequadas de interação entre feixe de elétrons e superfícies das amostras. Feito isso, passou-se as análises experimentais em duas frentes:

- 1) Uso combinado dos detectores WDS, para quantificar carbono, e EDS, para quantificar os demais elementos, como se procede em qualquer microanálise química no MEV, ou seja, selecionando um ponto da superfície da amostra acionando a detecção.
- 2) Construção de curvas %C versus contagem do detector, para diferentes parâmetros de operação do MEV, a fim de verificar a viabilidade de se utilizar aços com %C conhecidos na calibração do sistema para medição desse elemento em amostras desconhecidas.

#### **3.1 Materiais e Métodos**

##### **3.1.1 Obtenção das amostras**

Foram adquiridos seis aços, com diferentes teores de carbono (C), para o desenvolvimento do método. Em decorrência da necessidade de conhecer a composição química de cada um desses metais, foram realizadas análises de espectrometria de emissão óptica (EEO), na empresa SpectroScan: Tecnologia de Materiais Ltda.

A Tabela 2 apresenta a incerteza do equipamento utilizado para a análise de EEO, para determinadas faixas dos elementos presentes. A Tabela 3 apresenta as composições médias de seis medidas determinadas por EEO para cada um dos aços usados neste trabalho. Dado que o elemento mais

relevante para o estudo é o teor de carbono, os aços são identificados com base nesse teor.

**Tabela 2 - Incerteza do equipamento utilizado para realizar as análises de EEO em função da concentração dos elementos constituintes da liga [22].**

<b>Concentração do elemento (%)</b>	<b>Incerteza da medição (%)</b>
<b>&gt; 1,0</b>	<b>1,0</b>
<b>0,5 a 1,0</b>	<b>2,0</b>
<b>0,1 a 0,5</b>	<b>3,0</b>
<b>0,01 a 0,1</b>	<b>5,0</b>
<b>0,001 a 0,1</b>	<b>10,0</b>
<b>0,0001 a 0,001</b>	<b>15,0</b>

Fonte: Adaptado de MOA Instrumentation (1989).

**Tabela 3 - Análise química (% em massa) dos aços, medidos por Espectrometria de Emissão Óptica. Em todas as ligas o balanço é de ferro.**

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Identificação</b>
0,016	0,276	1,192	0,025	0,019	18,54	8,238	0,583	C016
0,190	0,211	0,827	0,017	0,011	0,440	0,362	0,072	C190
0,400	0,354	0,731	0,017	0,013	0,828	1,437	0,097	C400
0,442	0,189	0,677	0,012	0,005	-	-	-	C442
0,592	0,217	0,843	0,017	0,009	0,782	-	-	C592
0,808	0,479	1,110	0,010	0,002	0,213	-	-	C808

Fonte: Autoria Própria.

Após os aços terem sido identificados, procedeu-se com o tratamento térmico de têmpera em água, com posterior revenimento, para que fosse obtida uma microestrutura na qual o carbono estivesse distribuído homogeneamente por todo material. As condições para os tratamentos térmicos estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de tratamento térmico das amostras.

Liga	Têmpera/Solubilização		Revenimento	
	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Temperatura [°C]	Tempo [min]
<b>C016*</b>	1050	30	-	-
<b>C190</b>	890	30	160	60
<b>C400</b>	860	30	160	60
<b>C442</b>	860	30	160	60
<b>C592</b>	830	30	160	60
<b>C808</b>	830	30	160	60

*\*A amostra C016 foi submetida à solubilização, todas demais à têmpera e revenido.*

**Fonte: Autoria Própria.**

Tendo os materiais sido tratados, realizou-se a preparação metalográfica das amostras, procedendo com o lixamento com granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200, e posterior polimento com alumina 1µm e 50nm. Em seguida as amostras foram atacadas, com os reagentes adequados a cada material, e analisadas via microscopia óptica.

Alguns cuidados tiveram de ser tomados durante a preparação, visto influenciar nos resultados obtidos, mesmo que se usem mesmas condições de ensaio. Entre os cuidados estão não utilizar a mesma lixa para diferentes materiais – a fim de evitar contaminação – e realizar a preparação da mesma maneira para todas as amostras, sem pular etapas, e não usar diamante como abrasivo de polimento, para evitar incrustações de um material constituído por 100% de carbono.

Após a análise metalográfica as amostras foram novamente polidas, tomando-se o cuidado de remover toda a superfície atacada, e reduzir as incrustações presentes na amostra, fossem elas de alumina ou de partícula das lixas (incrustações tais que poderiam afetar as medições com o WDS). Em seguida, as amostras foram limpas por ultrassom, utilizando álcool isopropílico.

### 3.1.2 Análise dos materiais via software CASINO

Tendo a composição de cada um dos materiais que seriam analisados, optou-se por utilizar a simulação Monte Carlo para estudar a interação do feixe de elétrons com as amostras. Para isso, fez-se uso do software computacional CASINO, que permite simular, para os parâmetros de entrada utilizados no microscópio, a interação dos elétrons com a amostra e a geração e emissão de raios-X. A utilização do software é livre e gratuita, e o link para download encontra-se em [20].

Utilizando o software, foi possível comparar, para as tensões de aceleração no feixe de elétrons de 5 kV, 10 kV, 20 kV e 30 kV, os raios-X gerados pelo carbono em todo o volume de interação nas matrizes predominantemente de ferro e aqueles que efetivamente são passíveis de detecção, raios-X emitidos, pois não foram absorvidos pela matriz do material. O conhecimento prévio do modo que o feixe interage com cada material, facilita a análise do teor de carbono utilizando a técnica de WDS.

O software CASINO apresenta duas versões para download e optou-se por trabalhar com a versão 2.4.8.1. Nela, as simulações requerem como dados de entrada a composição química percentual em massa dos elementos que compõem a matriz do material e os parâmetros do feixe simulado. Utilizaram-se, portanto, as composições determinadas pela EEO e os parâmetros de feixe listados na Tabela 5, que estão de acordo com os parâmetros reais do feixe utilizado no MEV. Todas as demais opções de simulação oferecidas pelo software foram deixadas como o standard da versão.

**Tabela 5 - Variáveis de entrada para simulação do feixe de elétrons.**

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>
<b>Número de elétrons simulados</b>	1200
<b>Inclinação da amostra [graus]</b>	0
<b>Raio do feixe incidente [nm]</b>	435

Fonte: Autoria Própria.



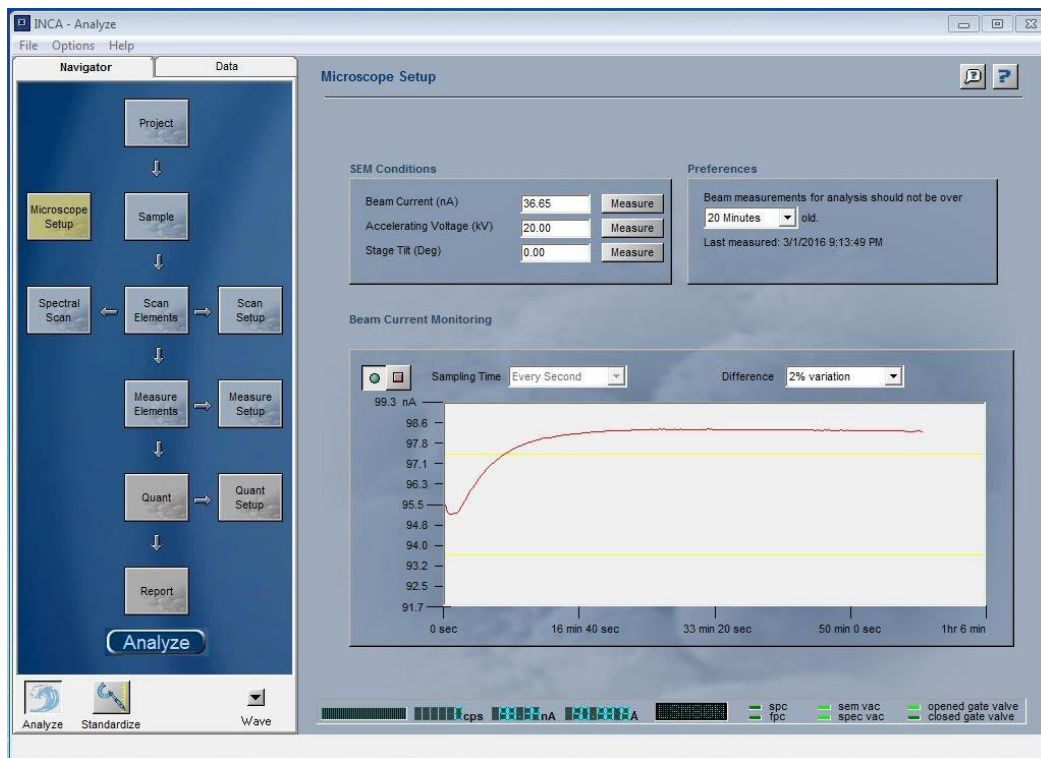
### **3.1.3 Medições preliminares combinando EDS e WDS**

Nessas análises foi utilizado o detector WDS para a quantificação do carbono e o detector EDS para os demais elementos constituintes das ligas. A possibilidade de combinar dados dos dois detectores é uma funcionalidade do software gerenciador do sistema de análise, chamado INCA Energy+. Quando se conduz a quantificação por esse método, o software aplica automaticamente coeficientes de correção às contagens detectadas para cada elemento químico, a fim de compensar as absorções que ocorrem na radiação emitida por cada elemento, em função da composição do material sob análise.

Inicialmente, as amostras foram colocadas na câmara do Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss EVO MA15, para análise química. Para possibilitar medições precisas, esperou-se que a corrente no feixe de elétrons estabilizasse. A curva de estabilização da corrente, medida com o feixe focalizado no copo de Faraday e fornecida pelo software computacional Oxford INCA Energy+, é mostrada na Figura 13. Quando a corrente entra em regime constante faz-se sua leitura. Mesmo não havendo modificação dos parâmetros de controle do MEV é recomendável estabelecer intervalos de tempo para retornar o feixe ao copo de Faraday e repetir a medição. Havendo mudança de parâmetros, principalmente corrente e alinhamento do feixe, a necessidade de nova medição é imediata. Neste trabalho a corrente foi medida toda vez que se iniciava a análise de um novo conjunto de amostras, o que, na prática, significa uma releitura em intervalos não maiores que 10 minutos.

Para todas as medições de carbono com o WDS realizadas utilizou-se o cristal LSM-080N (cristal indicado para o comprimento de onda da radiação emitida pelo carbono), e o padrão de carbono vítreo, cujas características e propriedades podem ser encontradas no Anexo A.

Com a corrente do feixe de elétrons estável procedeu-se com a análise combinada de EDS e WDS, utilizando os equipamentos WDS Oxford INCAWave (para medição do carbono) e EDS Oxford X-Max 20 mm<sup>2</sup> (para medição dos outros elementos). Para cada material foram traçados três espectros e deles retiradas as informações de composição química.



**Figura 13 - Janela no software Oxford Energy+ fornecendo a curva de estabilização da corrente no feixe de elétrons pelo tempo.**

**Fonte: Autoria Própria.**

A fim de conferir que as medições de carbono nas amostras não fossem afetadas por desvios de posição do pico desse elemento, quando comparadas essas análises às medições no padrão de carbono (conforme apresentado na Figura 12), foi traçado um espectro para o carbono no padrão e nas amostras.

Por fim, sabendo que a região varrida pelo feixe de elétrons durante a medição fica contaminada com carbono, alguns cuidados tiveram de ser tomados para a realização das medições: varrer uma região sempre com o mesmo tempo, para não gerar diferentes níveis de contaminação, e ser levado a comparar valores que não significassem a mesma coisa; e nunca analisar duas vezes a mesma região da amostra, para não coletar dados de um local já contaminado.

### **3.1.4 Construção de curvas de %C versus Contagem do Detector para diferentes tensões de aceleração**

Como alternativa ao método anterior, que utiliza toda a base de dados do software de análise no estabelecimento de correções decorrentes das absorções dos raios-X gerados na amostra por sua própria matriz, propôs-se a criação de uma curva que relacionasse diretamente o teor de carbono em uma amostra com a contagem relativa à radiação K do carbono registrada pelo detector WDS.

Nesse método, deve-se dividir o número de contagens por segundo pelo valor da corrente do feixe (medida no copo de Faraday). Com isto, a variável da abscissa será a quantidade de carbono, dada em % massa (previamente determinada por EEO), e a variável da ordenada será contagem/(s.nA).

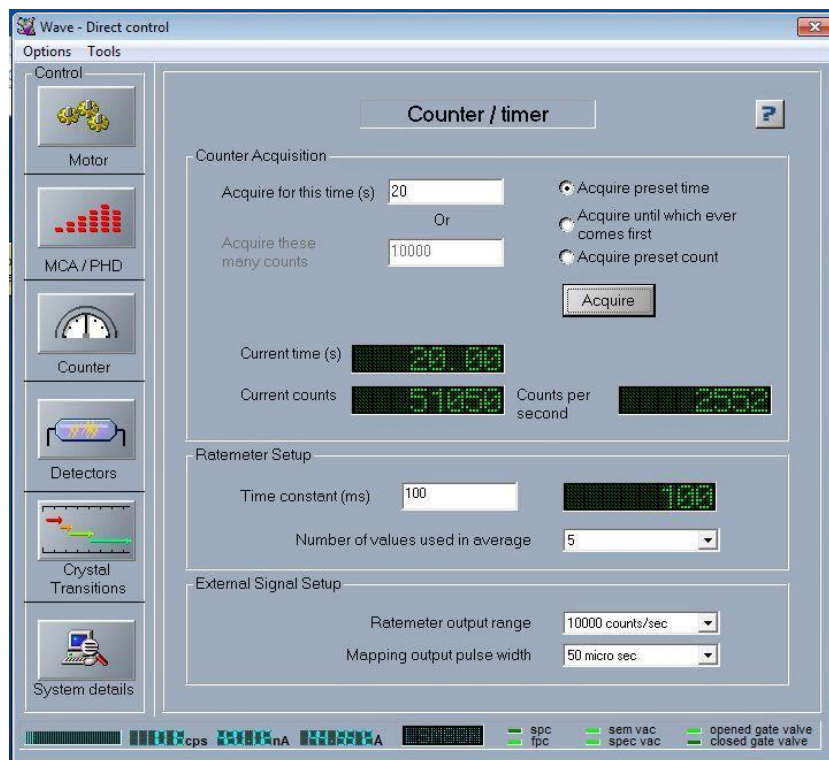
Inicialmente, objetivou-se utilizar cinco amostras para a criação de curvas de medição para quatro tensões distintas de aceleração no feixe de elétrons. As amostras utilizadas foram dos aços C016, C190, C400, C442 e C592, e as tensões de aceleração de 5 kV, 10 kV, 20 kV e 30 kV. A maior parte dos parâmetros de análise foi mantida constante para todas as tensões, havendo, no entanto, a necessidade de se ajustar a corrente do feixe e, portanto, a corrente de análise para que a contagem do detector recaísse dentro de sua faixa de trabalho. Os parâmetros usados estão apresentados na Tabela 6.

Realizaram-se cinco medições em cada amostra, sempre em regiões diferentes, por um tempo constante de 20 s. Ao final de cada medida, o valor de contagens por segundo, fornecido pelo software do detector, era registrado, e conhecendo a corrente do feixe (dada pela curva de estabilização – Figura 13), era calculada a razão de contagem por corrente e tempo. A Figura 14 apresenta a janela do software em que o número de contagens por segundo era mostrado ao final das medidas.

**Tabela 6 - Parâmetros utilizados para o desenvolvimento das curvas de medição para as várias tensões de aceleração no feixe de elétrons.**

Tensão (kV)	5	10	20	30
Distância de trabalho (mm)	8,5			
Tempo de aquisição (s)	20			
Modo de escaneamento	média contínua			
Tempo de permanência (ns)	100			
Velocidade de varredura	1			
Ampliação	~ 110000 X			
Corrente de análise (nA)	89,4	60	152,2	180

Fonte: Autoria Própria.



**Figura 14 - Janela do software mostrando a contagem por segundo para uma tensão de 5 kV no aço C592.**

Fonte: Autoria Própria.

Com o valor médio da razão de contagem por corrente e tempo, traçaram-se curvas de carbono *versus* Contagem/(nA.s) para cada tensão.

## **3.2 Resultados preliminares e discussões**

### **3.2.1 Microestruturas formadas**

As microestruturas formadas, após os tratamentos, são mostradas na Figura 15. Todos os aços, com exceção dos aços C016 e C190, apresentam uma microestrutura martensítica. O aço C016 apresenta microestrutura austenítica, enquanto o aço C190 apresenta uma matriz martensítica com pequenas e dispersas regiões de ferrita e perlita.

### **3.2.2 Resultados da simulação com o CASINO**

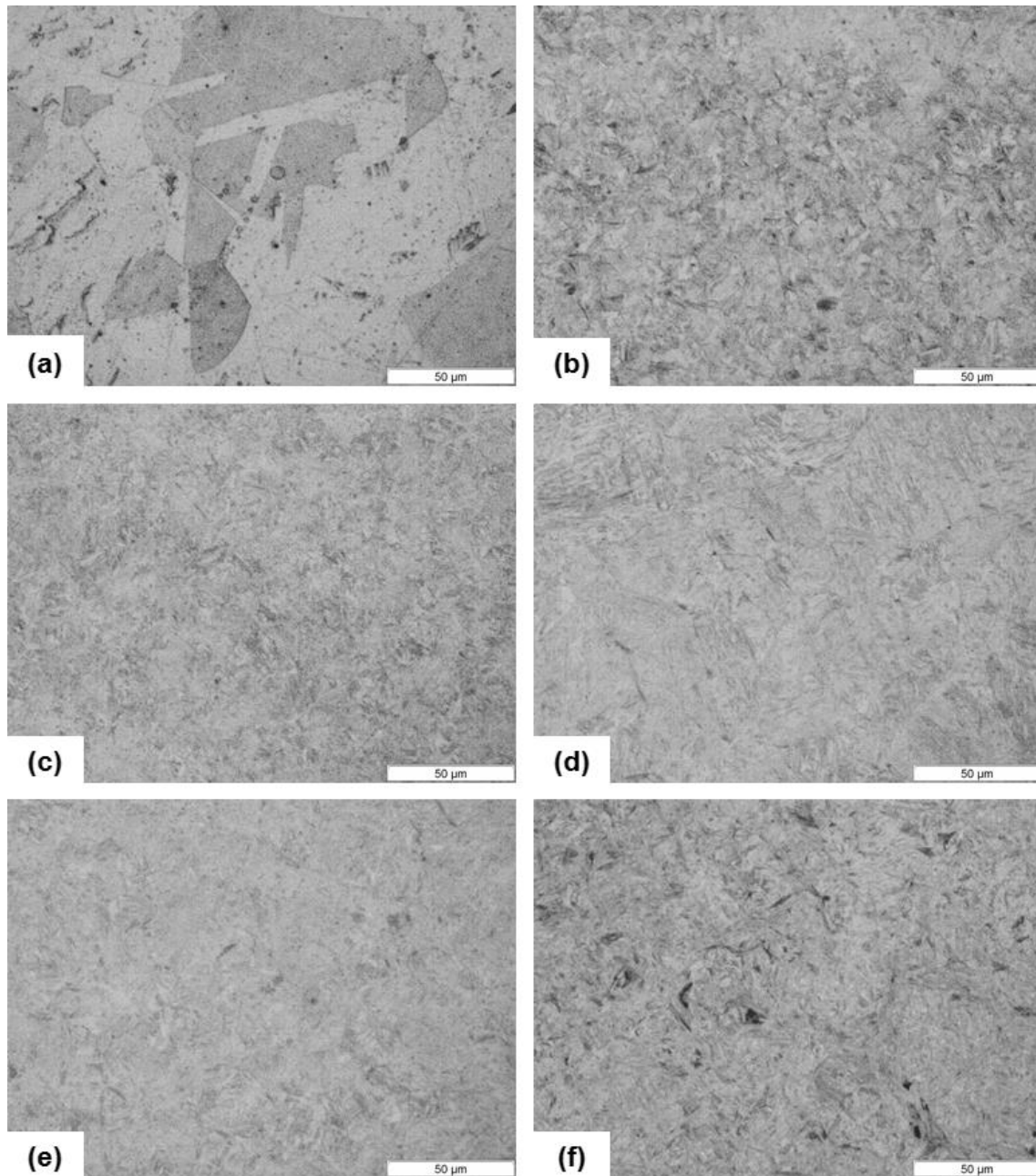
A análise dos materiais com o software CASINO resultou quatro pares de curvas (um para cada tensão de aceleração no feixe de elétrons), que apresentam a intensidade dos raios-X gerados pelo carbono na amostra e dos raios-X não absorvidos, ou seja, que conseguem ser emitidos para o detector, em função da profundidade da amostra. A Figura 16 apresenta tais curvas, para o aço C442.

O aumento da tensão de aceleração acarreta um maior volume de interação na amostra, causando o aumento da quantidade de radiação gerada. Contudo, com as maiores tensões, os picos de geração de raios-X são deslocados para maiores profundidades no material, assim, como o carbono possui um alto fator de absorção pela matriz predominante de ferro, quanto mais distante da superfície, mais os raios-X gerados são absorvidos.

De acordo com a Equação (2), a razão de intensidades é um coeficiente em função de parâmetros físicos e químicos da matriz e do comprimento de saída dos raios-X dentro do material. Se analisada para a matriz de ferro, o produto entre este coeficiente e a intensidade total gerada pelo carbono deve coincidir com a curva de raios-X emitidos (não absorvidos).

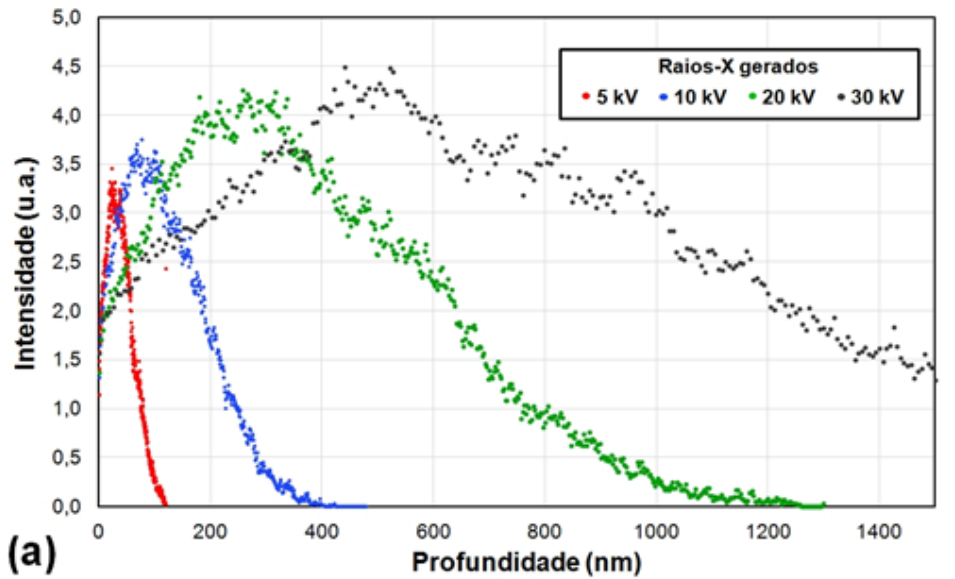
Estando mais próximo da superfície a radiação consegue sair do material e chegar ao detector WDS, pois o caminho percorrido dentro do material é menor. Isto pode ser visualizado no ponto de profundidade zero, no qual ambas as curvas apresentam a mesma intensidade. O mesmo se aplica para a tensão de 5 kV. Entretanto, para o caso do carbono devemos levar em

consideração a contaminação superficial, que passa a ter mais peso quanto menor for o volume de interação, aumentando a dispersão da medida.

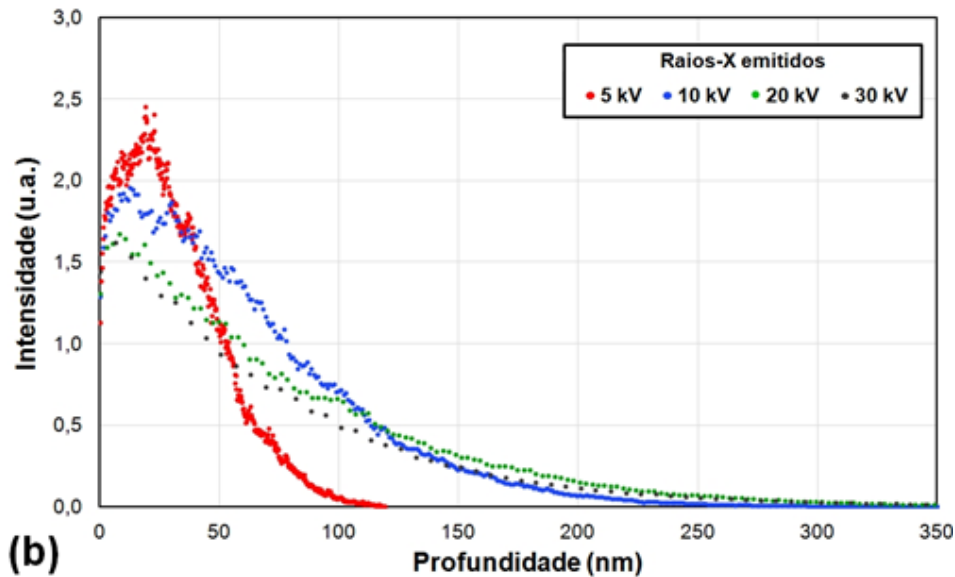


**Figura 15 – Micrografias das amostras de: (a) aço C016 solubilizado; (b) aço C190 temperado e revenido; (c) aço C400 temperado e revenido; (d) aço C442 temperado e revenido; (e) aço C592 temperado e revenido; (f) aço C808 temperado e revenido. Amostra (a) atacada com Marble, e amostras de (b) a (f) atacadas com Nital 2%.**

**Fonte: Autoria Própria.**



(a)



(b)

Figura 16 – (a) Curvas de geração e (b) emissão de raios-X do carbono para o aço C442, para diferentes tensões, usando o software CASINO.

Fonte: Autoria Própria.

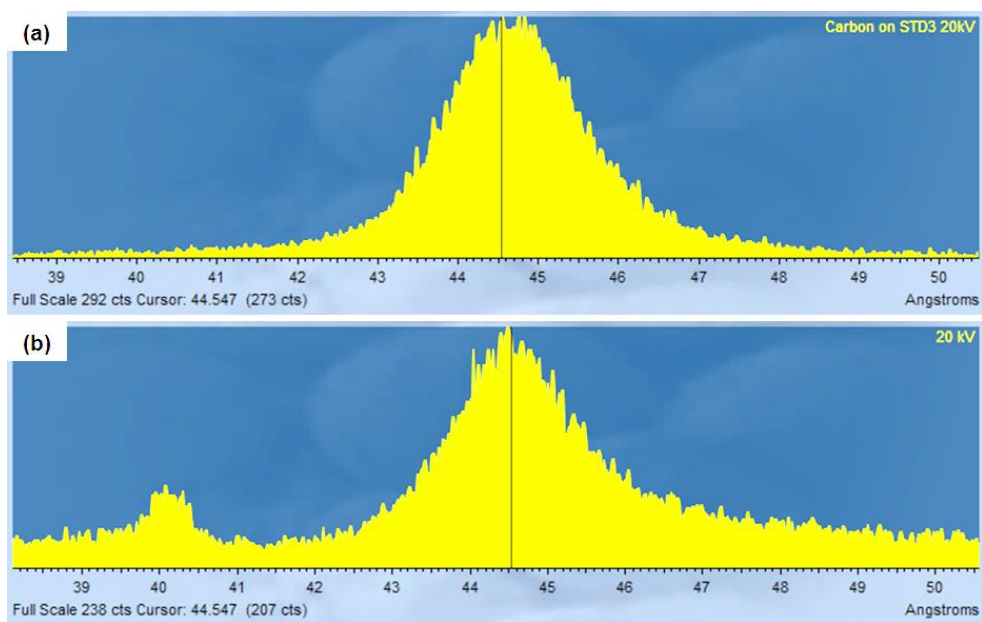
### 3.2.3 Resultado das medições preliminares combinando EDS e WDS

Análises combinando os detectores EDS e WDS foram realizadas como descrito na Seção 3.1.3 para cada um dos aços, nas tensões de 10 e 20 kV, com três repetições.

Previamente à análise foram obtidos espectros do pico de carbono a fim de determinar se para esse elemento haveria deslocamento significativo na

posição do pico ao avaliá-lo no padrão de carbono e no aço C592. A comparação entre os dois espectros, realizada via WDS, é apresentada na Figura 17.

Para o carbono medido sobre o padrão de carbono puro o máximo de intensidade localiza-se na posição 44,6712 Å; já no aço C592, o pico de máximo ocorre na posição 44,547 Å (linha escura traçada sobre ambos os espectros da Figura 16). Como se pode ver, a variação de intensidade devida à posição é muito pequena, logo, a influência do desvio de posição também é pequena. De qualquer forma se assumiu como posição para o pico de carbono o comprimento de onda de 44,547 Å. Os demais parâmetros otimizados usando-se a função “busca de pico” (*peak search*) do software Energy+ foram os indicadores de posição e abertura da fenda localizada em frente à janela do detector, os quais foram, respectivamente, iguais a 0 e 1,23. Visto que, embora tenha sido executada, a correção de deslocamento do pico era desnecessária em termos práticos ao comparar-se carbono puro e carbono no aço, assumiu-se que os deslocamentos do pico de carbono entre um aço e outro seriam desprezíveis.



**Figura 17 - Pico de carbono medido com uma tensão de aceleração de 20 kV (a) no padrão de carbono vítreo; e (b) na amostra de aço com C592.**

**Fonte: Autoria Própria.**



Finalmente, ainda sobre a questão de deslocamento do pico, deve-se destacar que, mais importante do que os valores absolutos encontrados neste trabalho é a metodologia de verificar experimentalmente deslocamentos de picos sempre que padrão e amostra forem quimicamente distintos.

Na Tabela 7 são apresentados os dados obtidos em uma análise conjunta EDS/WDS da amostra de aço C400 a 10 kV. Os dados das outras análises, tanto desse material quanto dos outros materiais estão apresentados no Apêndice A.

**Tabela 7 - Análise química fornecida para um espectro da liga C400 (com 0,400%C) combinado EDS e WDS e usando uma tensão de aceleração no feixe de elétrons de 10 kV.**

<b>Elemento</b>	<b>% em peso</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Técnica de análise</b>
<b>C</b>	1,11	0,01	WDS
<b>Si</b>	0,38	0,02	EDS
<b>Cr</b>	0,78	0,06	EDS
<b>Mn</b>	0,55	0,09	EDS
<b>Fe</b>	94,9	0,23	EDS
<b>Ni</b>	2,14	0,2	EDS
<b>Mo</b>	0,17	0,05	EDS

**Fonte: Autoria Própria.**

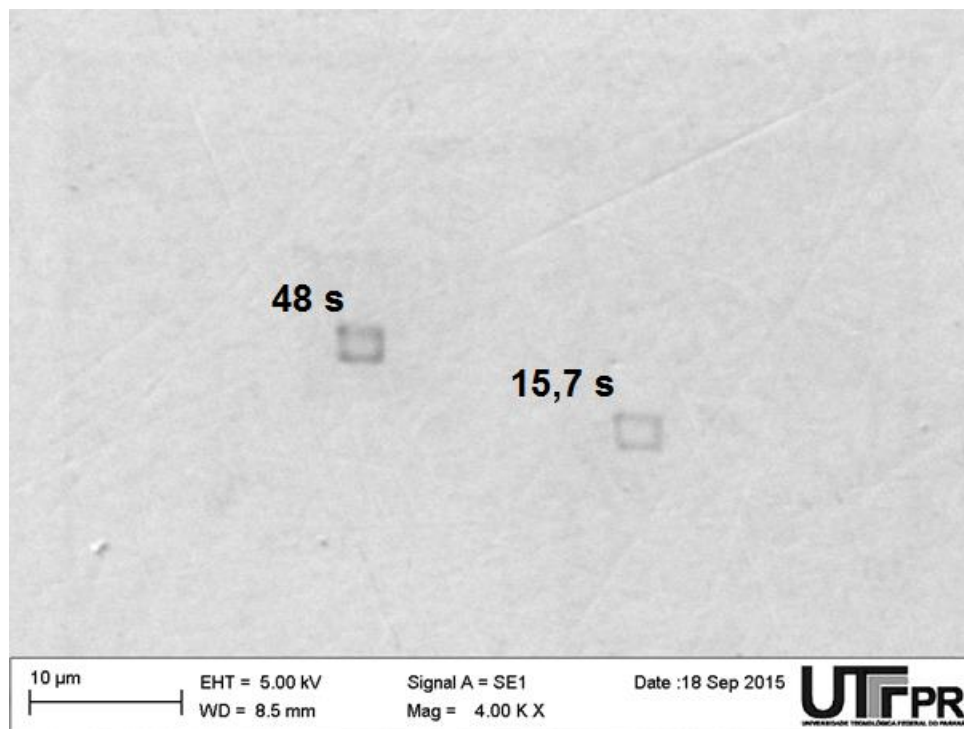
É possível perceber, pela comparação entre as Tabelas 3 e 7, que os teores dos elementos, em peso, medidos por EEO e por EDS, são relativamente semelhantes, enquanto o teor de carbono difere em mais de 200%. Esse fenômeno se repete para todas as ligas. Na Tabela 8 estão apresentados apenas os dados médios de %C para cada uma das ligas, medidos por WDS nas tensões de 10 kV e 20 kV. Isso se deve, principalmente, à contaminação de carbono sofrida pelo material durante a análise, conforme apresentado na Seção 2.2.2. Assim, ficou comprovada a necessidade do desenvolvimento de um método para a medição do carbono que consiga conviver com a contaminação por carbono.

**Tabela 8 - Comparação entre o teor de carbono medido para cinco amostras, usando tensões de aceleração de 10 kV e 20 kV.**

	<b>10 kV</b>	<b>20 kV</b>
<b>C016</b>	0,481	0,484
<b>C190</b>	1,718	0,701
<b>C400</b>	1,130	0,934
<b>C442</b>	1,165	0,945
<b>C592</b>	1,338	1,540

**Fonte: Aatoria Própria**

Uma evidência visual da contaminação por carbono é apresentada na Figura 18, na qual são mostradas duas regiões contaminadas na amostra. Cada qual foi varrida por um tempo diferente, e é possível visualizar que a região varrida por um tempo maior apresenta maior contaminação. Este se mostrou o principal problema para o desenvolvimento do método e impossível de ser eliminado.



**Figura 18 - Regiões contaminadas pela deposição de carbono, para tempos de varredura diferentes (indicados na figura). Ampliação usada em cada região: 110000X.**

**Fonte: Aatoria Própria.**

### 3.2.4 Desenvolvimento das curvas de %C versus contagem no detector para várias tensões

As curvas %C versus contagem/(nA.s) obtidas para as tensões de 5 kV, 10 kV, 20 kV e 30 kV estão apresentadas na Figura 19. É possível perceber, a partir das curvas, que a razão de contagem por tempo e corrente tem um comportamento crescente, de tendência linear, com o aumento do teor de carbono. Nota-se, também, que, à medida que se aumenta a tensão de aceleração no feixe de elétrons, para um mesmo teor de carbono, diminui-se tal razão, ou seja, diminui-se a contagem de carbono no material. Percebe-se ainda que a 5 kV e 10 kV as curvas exibem maiores inclinações do que 20 kV e 30 kV, o que diminui a incerteza ao se associar um valor de contagem por tempo e corrente, e seu respectivo erro, a um valor de composição.

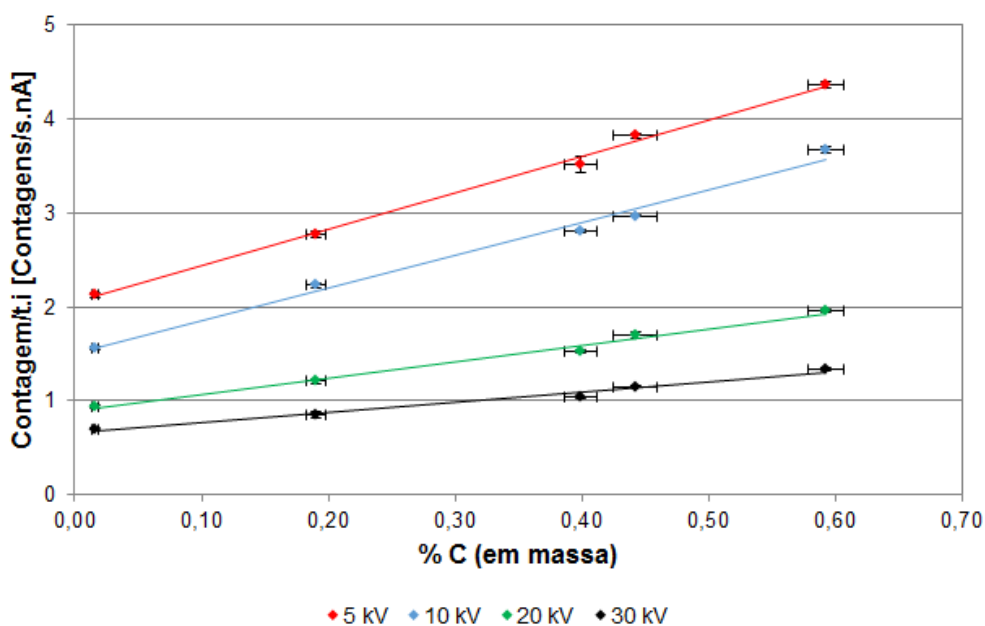


Figura 19 - Curva de medição desenvolvida para várias tensões de aceleração no feixe de elétrons.

Fonte: Autoria Própria.

A maior razão de contagem por tempo e corrente, na medida em que se diminui a tensão de aceleração, é um comportamento geral esperado, uma vez que a menores tensões a geração de raios-X se dá mais próximo da superfície. No entanto, se a Figura 16 seguisse o comportamento de raios-X emitidos das simulações do software CASINO, mostradas na Figura 16, seria esperado uma

maior contagem para a tensão de 10 kV do que para a de 5 kV, já que na simulação a área sob a curva de intensidade a 10 kV é bem maior que sob a curva de 5 kV. Mas ocorre que na simulação, Figura 16, o teor de carbono considerado é o da composição do material, e na medida real, Figura 19, o sinal detectado agrega a contaminação superficial. Por essa razão, mesmo para teores de carbono próximos a 0% há contagem de carbono e essa contagem aumenta inversamente à tensão de aceleração do feixe.

Outro fator foi a qualidade da imagem formada em relação a tensão aplicada. Quanto maior a tensão, melhor a qualidade da imagem obtida. Neste âmbito, foi visto que a tensão de 5 kV dificultava a escolha das regiões a analisar, pois apresentava resolução mais baixa.

Considerando-se que a curva de 10 kV apresenta maior derivada que as curvas de 20 kV e 30 kV e que, provavelmente, fornece informação com menor peso de contaminação de que a curva de 5 kV, com inclinação semelhante e boa resolução de imagem, optou-se por refinar a análise com a tensão de 10 kV para a o estabelecimento de um método de quantificação de carbono em uma amostra desconhecida, a partir de amostras conhecidas.

## 4. Construção de uma curva de calibração para medição de carbono em aços

### 4.1 Materiais e Métodos Finais

#### 4.1.1 Obtenção da curva de calibração

Após a realização dos ensaios preliminares e análise de seus resultados, optou-se por traçar uma nova curva de medição para a tensão de 10 kV, com a introdução de alguns refinamentos:

- Ampliação da faixa de teores de carbono, adicionado à construção da curva a amostra C808 (Tabela 4). Ressalta-se que a amostra C442 não foi usada para a construção da nova curva para poder ser usada na etapa seguinte, de validação do experimento.
- Aumento de 5 para 10 do número de medições em cada amostra, com rotação de 180° (no plano da base do estágio) ao final da quinta medida. A perfeita horizontalidade da superfície da amostra é um fator determinante em uma boa quantificação. Quaisquer desvios afetam o ângulo de saída (*take-off*) e, portanto, o comprimento da trajetória da radiação dentro da amostra, como indicado na Figura 10, modificando a atenuação dos raios-X emitidos. Com a rotação em 180° das amostras a inclinação vai variar entre valores logo acima e logo abaixo do ângulo de saída, cuja média é o próprio do ângulo de saída (35° no caso do WDS da UTFPR). Com esse procedimento, os erros devidos à inclinação são diminuídos. Erros podem se dever às amostras não terem as faces superior e inferior perfeitamente paralelas e a pequenas incorreções na fixação das amostras.

Com isso, as amostras que já estavam preparadas foram novamente polidas com alumina 50 nm, com o objetivo de remover qualquer camada contaminante formada sobre as superfícies, em decorrência da interação com o feixe de elétrons.

Os parâmetros usados para traçar a curva foram os mesmos usados anteriormente, como apresentado na Tabela 5.

#### 4.1.2 Validação da calibração

Para a validação da curva de calibração obtida foram usados dois métodos:

- A amostra C442, que tem teor de carbono conhecido e que não foi usada na obtenção da curva de calibração, foi analisada com o a técnica de WDS conforme descrito no item anterior. O resultado da análise foi aplicado à equação da curva de calibração e então calculado o teor de carbono. O resultado foi comparado ao teor medido por EEO, para estimar a acurácia do método.
- Uma amostra da liga C592 foi descarbonetada para que se produzisse gradiente de carbono próximo à superfície da peça e, então, fosse utilizada a curva gerada para quantificação da variação de carbono entre superfície e núcleo e posterior comparação com um perfil de dureza.

Posto que os cuidados operacionais da primeira parte da validação já foram todos expostos, serão explicados a seguir os cuidados na produção e análise da peça descarbonetada.

Uma amostra, do aço C592, foi cortada austenitizada a 950°C, e mantida nessa temperatura por quatro horas, em ar atmosférico, para que sofresse descarbonetação. Ao término das quatro horas a amostra foi resfriada em água, a fim de formar uma microestrutura com carbono em solução, e posteriormente revenida por uma hora a 170°C.

Após o tratamento térmico, procedeu-se com a preparação metalográfica da amostra, do mesmo modo procedido com as anteriores – lixamento com granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200, e polimento com suspensão de alumina de duas granulometrias, 1 µm e 50 nm. Em seguida, a amostra foi atacada com Nital 2% e analisada por microscopia óptica. Após a análise microscópica, foram traçados perfis de microdureza, com o microdurômetro Shimadzu série HMV-2, na amostra, usando uma carga de 200 g durante 10 s, objetivando compará-los com o perfil de carbono, que seria traçado utilizando o método desenvolvido.

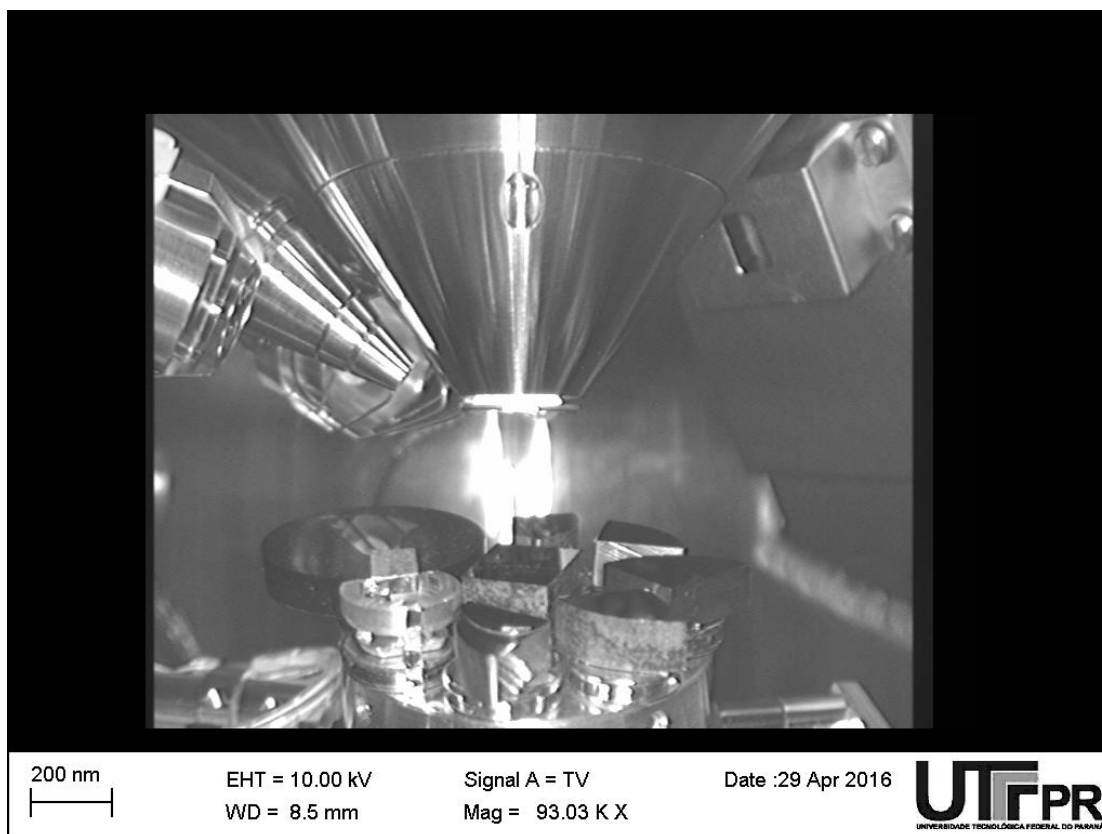
Uma quarta sequência de impressões de dureza foi usada para facilitar a localização dos pontos para medição do teor de carbono via WDS. Nos perfis destinados à medição de dureza as indentações foram feitas respeitando a distância mínima, conforme norma ABNT 6507-1:2008, para evitar regiões encruadas, enquanto a última sequência de indentações não respeitaram a separação mínima, pois serviram apenas como referência para o operador do microscópio eletrônico.

Após traçados os perfis, a amostra foi novamente polida, para remover a camada de material atacada. Todas as amostras foram então limpas por ultrassom, usando álcool isopropílico, e levadas para o MEV para serem efetuadas todas as medições necessárias.

Nas medições do teor de carbono da amostra descarbonetada, foram inicialmente salvas na memória do software as posições das indentações de dureza indicativas de posição, e na hora de cada medição, o ponto de análise foi deslocado para o lado, sempre a uma mesma distância. Isso foi realizado para evitar que o feixe contaminasse significativamente a área a ser medida durante o processo de gravação das coordenadas do ponto de análise.

Embora o software do microscópio permita medir a distância de um ponto até a superfície da amostra e salvar este ponto na memória, para posterior medição, a marcação com indentações de dureza, torna a tarefa mais rápida, diminuindo a contaminação da superfície.

A Figura 20 apresenta as amostras montadas dentro do microscópio para obtenção da curva de calibração e validação do método.



**Figura 20 - Amostras montadas na base do estágio do MEV para obtenção da curva de calibração e validação do método.**

**Fonte: Autoria Própria.**

## **4.2 Resultados finais**

### **4.2.1 Obtenção da curva de calibração e validação do método com material conhecido**

Para possibilitar a obtenção da curva de calibração, para cada liga os valores medidos de contagem e corrente foram anotados, e a razão de contagem por corrente e tempo calculada, para as rotações de  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , como mostrado nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Dos dados fornecidos nessas tabelas pode-se calcular os valores médios da razão, apresentados na Tabela 11. Com esses valores foi traçada a curva apresentada na Figura 21. Finalmente, vale lembrar que todo conjunto final de análises foi realizado com a tensão de aceleração no feixe de elétrons ajustada para 10 kV.



Tabela 9 - Valores da razão de contagem por tempo e corrente e seus respectivos métodos de cálculo para os aços em estudo, com a base horizontal do estágio rotacionada de 0°.

<b>Amostra</b>	<b>C016</b>	<b>C190</b>	<b>C400</b>	<b>C592</b>	<b>C808</b>
<b>% C<sub>EEO</sub></b>	0,016	0,190	0,400	0,592	0,808
<b>%C<sub>EEO, erro</sub></b>	0,0023	0,0076	0,0128	0,0173	0,0183
<b><math>\frac{\text{contagem}}{t}</math></b>	717	972	1271	1720	2049
	700	948	1310	1762	2071
	688	967	1300	1815	1989
	693	986	1344	1771	1995
	701	913	1300	1813	2034
<b>i<sub>feixe</sub> (nA)</b>	514,26	520,06	516,98	514,98	513,67
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math></b>	1,39	1,87	2,46	3,34	3,99
	1,36	1,82	2,53	3,42	4,03
	1,34	1,86	2,51	3,52	3,87
	1,35	1,90	2,60	3,44	3,88
	1,36	1,76	2,51	3,52	3,96
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math> méd</b>	1,36	1,84	2,52	3,45	3,95
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math> erro</b>	0,0084	0,0242	0,0227	0,0338	0,0311

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 10 - Valores da razão de contagem por tempo e corrente e seus respectivos métodos de cálculo para os aços em estudo, com a base horizontal do estágio rotacionada de 180°.**

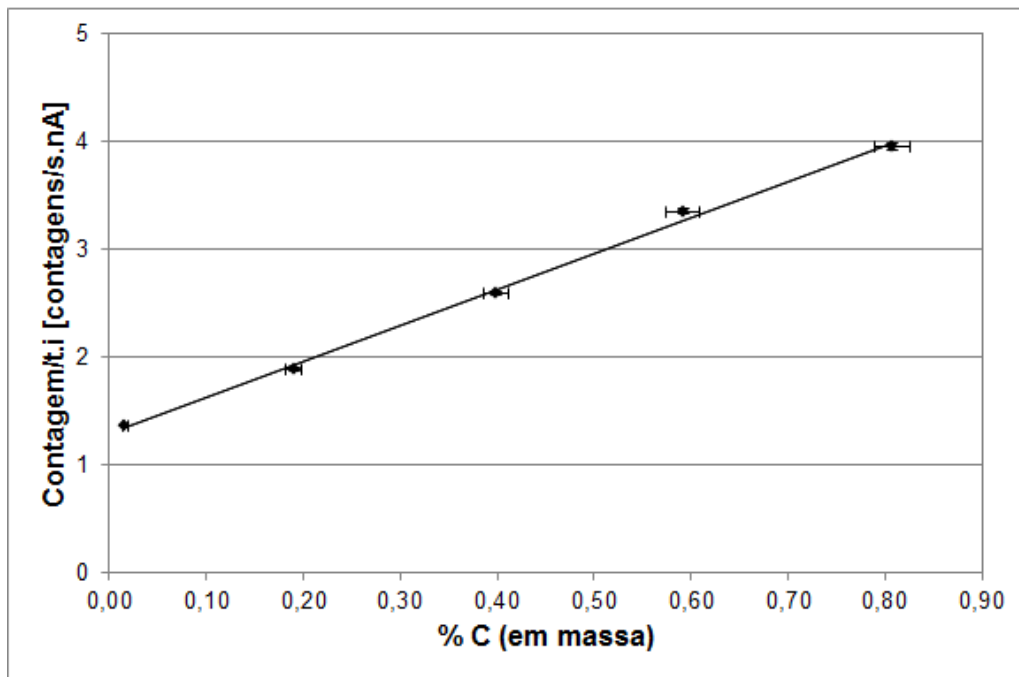
<b>Amostra</b>	<b>C016</b>	<b>C190</b>	<b>C400</b>	<b>C592</b>	<b>C808</b>
<b>% C<sub>EEO</sub></b>	0,016	0,190	0,400	0,592	0,808
<b>%C<sub>EEO, erro</sub></b>	0,0023	0,0076	0,0128	0,0173	0,0183
<b><math>\frac{\text{contagem}}{t}</math></b>	691	996	1409	1644	1989
	700	996	1364	1706	2064
	704	994	1391	1662	2043
	696	1006	1375	1681	2017
	687	969	1369	1649	2054
<b>i<sub>feixe</sub> (nA)</b>	513,04	516,58	519,32	514,22	515,06
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math></b>	1,35	1,93	2,71	3,20	3,86
	1,36	1,93	2,63	3,32	4,01
	1,37	1,92	2,68	3,23	3,97
	1,36	1,95	2,65	3,27	3,92
	1,34	1,88	2,64	3,21	3,99
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math> méd</b>	1,36	1,92	2,66	3,24	3,95
<b><math>\frac{\text{contagem}}{i.t}</math> erro</b>	0,0051	0,0116	0,0146	0,0220	0,0270

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 11 - Comparação entre os valores médios do teor de carbono, dados por EEO, e da razão de contagem por tempo e corrente, para os aços em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>C016</b>	<b>C190</b>	<b>C400</b>	<b>C592</b>	<b>C808</b>
<b>% C<sub>EEO</sub></b>	0,016	0,190	0,400	0,592	0,808
<b>%C<sub>EEO, erro</sub></b>	0,0023	0,0076	0,0128	0,0173	0,0183
<b><math>\left(\frac{\text{contagem}}{i.t}\right)_{\text{méd},0^\circ,180^\circ}</math></b>	<b>1,36</b>	<b>1,88</b>	<b>2,59</b>	<b>3,35</b>	<b>3,95</b>
<b><math>\left(\frac{\text{contagem}}{i.t}\right)_{\text{erro},0^\circ,180^\circ}</math></b>	0,0067	0,0179	0,0187	0,0279	0,0290

Fonte: Autoria Própria.



**Figura 21 - Curva de Calibração de %C versus contagem no detector para a tensão de aceleração no feixe de elétrons de 10 kV.**

**Fonte: Aatoria Própria.**

O parâmetro  $R^2$  (medida do ajustamento da linha de tendência aos pontos medidos) da curva resultante das medições é de 0,9974, e a equação (5) apresenta a equação da reta obtida, em que Y é a razão de contagem por tempo e corrente e T o teor de carbono:

$$Y [\text{contagens/s.nA}] = 3,3493.T[\%C] + 1,2827 \quad (5)$$

É possível isolar o teor de carbono na equação (5), para, por meio da contagem obtida durante a medição com o detector WDS, determinar a quantidade desse elemento no aço. Esse rearranjo matemático é mostrado na equação (6), a qual foi usada para validar o método, por meio da medição da razão de contagem por tempo e corrente para o aço C442.

$$T[\%C] = 0,2986.Y[\text{contagens/s.nA}] - 0,3830 \quad (6)$$

Os valores obtidos pelo WDS e as médias calculadas são apresentados na Tabela 12, e o respectivo teor de carbono, obtido pela equação (6) desenvolvida anteriormente, é apresentado na Tabela 13.

A Tabela 14 apresenta a comparação entre o teor de carbono medido pelo método desenvolvido com o teor de carbono medido por espectrometria de emissão óptica. O valor obtido pela equação apresenta um erro extremamente baixo, comparado relativamente à concentração real, o que permite concluir que o método desenvolvido é adequado para a medição de carbono.

**Tabela 12 - Razão de contagem por tempo e corrente para a liga C442, utilizada validação da curva de calibração.**

Base horizontal do estágio rotacionada de 0°		Base horizontal do estágio rotacionada de 180°	
	1496		1394
$\frac{\text{contagem}}{t}$	1432	$\frac{\text{contagem}}{t}$	1374
	1428		1401
	1457		1421
	1459		1462
$i_{\text{feixe}} \text{ (nA)}$	515,52	$i_{\text{feixe}} \text{ (nA)}$	518,14
	2,90		2,69
$\frac{\text{contagem}}{i.t}$	2,78	$\frac{\text{contagem}}{i.t}$	2,65
	2,77		2,70
	2,83		2,74
	2,83		2,82
$\frac{\text{contagem}}{i.t} \text{ méd}$	2,82	$\frac{\text{contagem}}{i.t} \text{ méd}$	2,72
$\frac{\text{contagem}}{i.t} \text{ erro}$	0,02311	$\frac{\text{contagem}}{i.t} \text{ erro}$	0,02881

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 13 - Teor de Carbono calculado para o aço C442 usando a equação (6) e tendo como dado de entrada a razão de contagem por tempo e corrente, medida por WDS.**

$\% C_{\text{EEO}}$	$\left( \frac{\text{contagem}}{i.t} \right)_{\text{méd}, 0^\circ, 180^\circ}$	$\% C_{\text{WDS}}$
0,442	2,77	0,444

Fonte: Autoria Própria.

Considerando ainda a incerteza da medição do teor de carbono por EEO, apresentada na Tabela 2, pode-se concluir que, além de possuir um erro relativo extremamente baixo, o valor do teor de carbono medido por WDS está dentro da faixa de incerteza da medida por EEO.

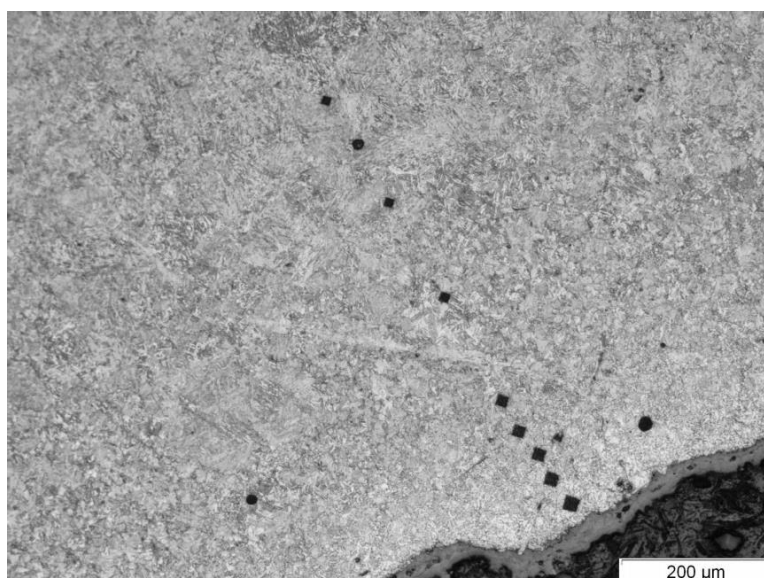
**Tabela 14 - Comparação entre o teor de carbono medido pelo método desenvolvido e pela espectrometria de emissão óptica (EEO) para o aço C442.**

<b>%C<sub>EEO</sub></b>	<b>%C<sub>EEO,erro</sub></b>	<b>%C<sub>WDS</sub></b>	<b>%C<sub>WDS,erro</sub></b>	<b>Erro relativo</b>
<b>0,442</b>	0,013	<b>0,444</b>	0,006	0,47%

Fonte: Autoria Própria.

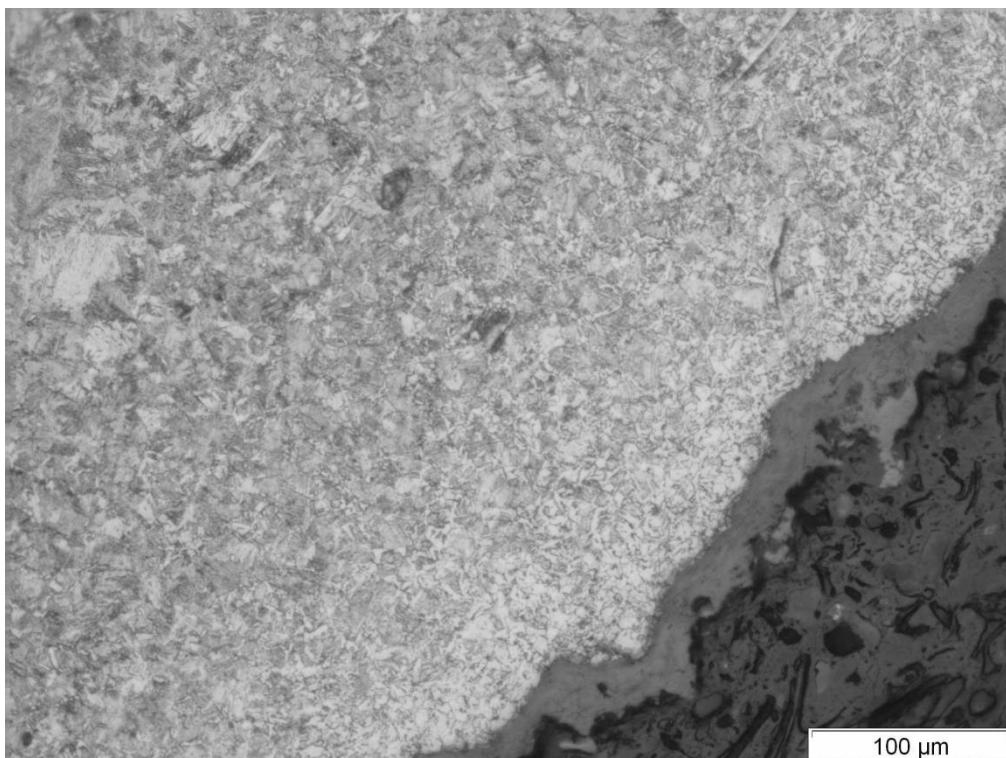
#### **4.2.2 Validação do método com amostra descarbonetada**

Com a curva da razão de contagem por tempo e corrente traçada, apresentada na Figura 21, possibilitou-se também traçar o perfil de concentração de carbono na amostra C592 descarbonetada. Como explicado na Seção 4.1.2, foram utilizadas indentações auxiliares (marcas guias) para facilitar a operação do microscópio no andamento da medição do teor de carbono via WDS. A Figura 22 apresenta essas indentações, enquanto a metalografia da amostra descarbonetada é apresentada em maior detalhe na Figura 23.



**Figura 22 - Marcas de microdureza realizados no aço C592 para facilitar a análise do perfil de carbono. Ataque: Nital 2%.**

Fonte: Autoria Própria.



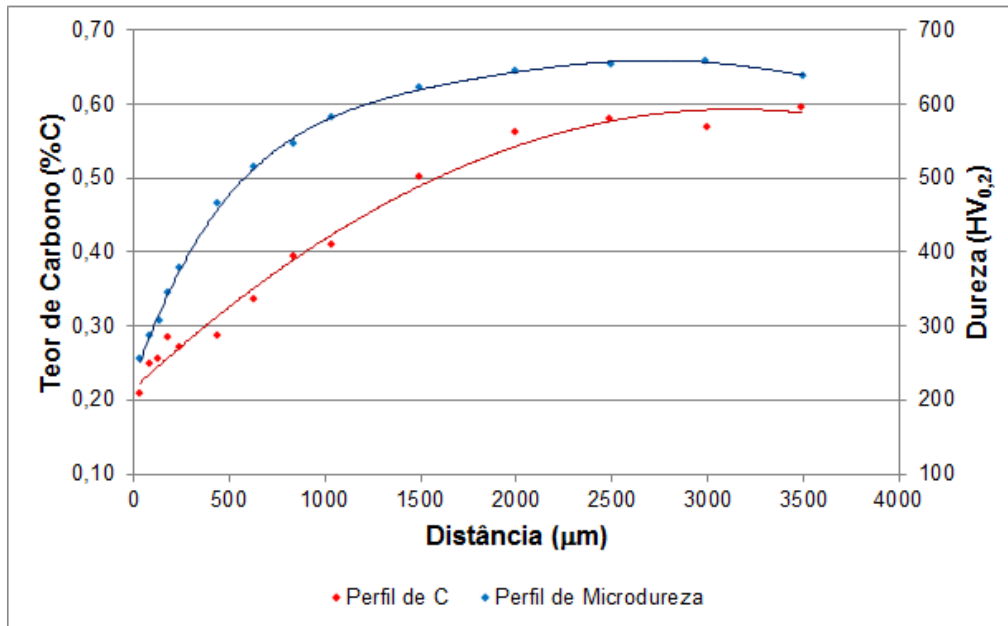
**Figura 23 - Micrografia da região da borda da amostra de aço com C592 descarbonetada.  
Ataque: Nital 2%.**

**Fonte: Autoria Própria.**

A Figura 24 apresenta a comparação entre o perfil de carbono resultante da análise via WDS e o perfil de microdureza traçado na amostra, na mesma região.

É possível notar que tanto o perfil de dureza quanto o perfil de carbono apresentam a mesma tendência. Como a dureza de um aço, com microestrutura martensítica, é função do teor de carbono, pode-se concluir que o aumento gradual da dureza se deu por um respectivo aumento gradual de carbono, como se pode observar pelo perfil de carbono obtido via WDS e equação (6).

Atendo-se um pouco mais à quantificação, pode-se dizer que embora os valores de dureza do perfil não correspondam exatamente às durezas máximas possíveis para os teores de carbono correspondentes, um indicativo da validade da curva de %C é o fato do perfil estabilizar-se ao redor de 0,6%C em um material contendo 0,592% em massa desse elemento.



**Figura 24 - Comparação entre o perfil de carbono e o perfil de microdureza (HV<sub>0,2</sub>) da amostra descarbonetada.**

**Fonte: Autoria Própria.**

Um aspecto importante a ressaltar é que o método empregado neste trabalho utilizou como referência amostras que foram tratadas para que o carbono estivesse homoganeamente distribuído na matriz, seja por meio de solubilização (liga C016) ou de têmpera e revenido à baixa temperatura (demais aços). Mas é preciso destacar que embora o perfil de %C da Figura 24 tenha um comportamento geral bastante coerente com um processo de descarbonetação, a oscilação dos pontos iniciais da curva chama a atenção para a possibilidade da precipitação de carbonetos ocorrida nessa região perturbar a variação suave do %C. De fato, ao reduzir-se muito a concentração de carbono na superfície é esperado que a temperabilidade do material não seja suficiente para sustentar a formação de martensita e, portanto, a homogeneidade da distribuição de carbono, podendo se encontrar uma microestrutura com ferrita e carbonetos, como se vê logo abaixo da camada de óxidos na Figura 23. Esse evento alerta para a necessidade de se avaliar melhor a relação entre o tamanho do volume de interação do feixe com o material e o tamanho e dispersão das fases presentes na amostra antes de, por exemplo, estabelecer que o método se aplique a aços perlíticos.

Como análise mais geral, pode-se dizer que para a faixa de concentração de carbono definida, de 0,016%C a 0,808%C, o método apresentou resultados coerentes para a medição deste elemento, apresentando um erro relativo de 0,47% para a amostra utilizada na validação. Acredita-se que a tendência de linearidade da curva de medição possa ser estendida para maiores teores de carbono, respeitando a saturação do elemento na matriz. Contudo, é indicado que na reprodução do método o último ponto de teor conhecido da curva de medição possua uma concentração maior do que o material a ser estudado, e que os parâmetros de ajuste da linha de tendência sejam analisados.

Observou-se também que a acurácia do método é dependente da preparação das amostras e deve ser feita seguindo a mesma metodologia para todos os materiais. Além disso, é importante que a obtenção de curvas para posterior ajuste de matérias desconhecidos se realize com o mesmo feixe incidente estabilizado. Ou seja, todos os materiais de composição química conhecida e aqueles a serem investigados devem ser preparados da mesma maneira e colocados juntos na câmara do MEV. Com isso, fica claro que as equações (5) e (6) não são soluções gerais nem mesmo para uma nova quantificação de carbono no MEV da UTFPR, elas são na verdade o resultado de uma metodologia que, esta sim, pode ser replicada.

Finalmente, a partir dos resultados obtidos é, ainda, possível dizer que o método utilizado pode ser aplicado não apenas a microanálise química de materiais homogêneos, mas também ao estudo de perfis de composição onde não existam ilhas de concentração do elemento analisado, viabilizando, dentro de certos limites, o uso do WDS ao estudo de tratamentos termoquímicos como cementação.



## 5. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- O método aplicado no trabalho obteve sucesso na quantificação do carbono em aços onde este elemento esteja distribuído homogeneamente, o que pode se observar pelo erro relativo de apenas 0,47% entre os teores medidos por EEO e WDS.
- A influência da contaminação por carbono da superfície da amostra pode ser superior, em várias vezes, ao teor de carbono que se deseja medir;
- A seleção correta da tensão de aceleração do feixe de elétrons é fundamental para se compatibilizar favoravelmente a atenuação dos raios-X vindos de grandes profundidades com o excesso de sinal vindo da superfície contaminada. Nesse aspecto a simulação com o software CASINO foi fundamental para direcionar a escolha adequada de tensão para a quantificação do carbono nos aços, descartando as tensões elevadas (de 20 kV e 30 kV). Em conjunto às simulações, a resolução da imagem fornecida pelo microscópio (que é melhor para 10 kV que para 5 kV) foi o que definiu a escolha da tensão;
- As equações encontradas não são gerais, o método sim é geral, ou seja, para a realização de novas quantificações de carbono as amostras de composição conhecida produzidas neste trabalho devem ser recolocadas na câmara do MEV e obtida uma nova curva de calibração.

## 6. Referências bibliográficas

- [1] COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2008.
- [2] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6. ed. São Paulo: 1988.
- [3] Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM, 2014. 152 p.
- [4] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [5] BRANDON D.; KAPLAN W. D. **Microstructural Characterization of Materials**. 2. ed. Wiltshire: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [6] OXFORD Instruments. **Wavelength Dispersive X-ray Microanalysis**. England: Oxford, 2002. 12 p.
- [7] BEAMAN, D. R.; ISASI, J. A. **Electron Beam Microanalysis**. Philadelphia: ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION 506, 1972.
- [8] CHATTERJEE, N. **Electron Microprobe Analysis by Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry**. Cambridge: MIT, 2006.
- [9] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EdiPUCRS, 2007.
- [10] ZEISS. **ZEISS EVO**: Product Information – Version 2.0. Jena, 2015. 32 p.
- [11] ZEISS. **EVO**: SEM Technology. Jena, 2012. 1 p.
- [12] VAN BORM, W. A.; ADAMS, F. C. **Recent advances in electron-probe x-ray microanalysis**. *Analytica Chimica Acta* v. 218, 1988, p. 185-215.
- [13] ÇUBUKÇU H. E., AYDAR O. E., ÇAKIR U. **WDS versus silicone drift detector EDS: A case report for the comparison of quantitative chemical analyses of natural silicate minerals**. *Micron* v. 39, 2008, p. 88–94.

- [14] GOLDSTEIN J., LYMAN C., NEWBURY D., LIFSHIN E., ECHLIN P., SAWYER L., JOY D., MICHAEL J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3 ed: Springer, 2007.
- [15] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; e WALKER, J. **Fundamentos de Física**. Volume 4: Óptica e Física Moderna. 9ª edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2012.
- [16] OXFORD Instruments. **INCAWave Power with ease**. England: Oxford, 2005. 2 p.
- [17] MICRO-ANALYSIS CONSULTANTS LTD. **No. 9845**: Reference standards for X-ray microanalysis. Cambridgeshire, UK.
- [18] OXFORD Instruments. **INCA Standards**: Reference standards for X-ray Microanalysis. England: Oxford, 1999, 2 p.
- [19] **DIY-CONTRACTOR.COM**: Copo de Faraday. Disponível em: <<http://diy-contractor.com/pt/wiki/tool/332-measuring-instruments/20046-faraday-cup.html>> Acesso em: novembro de 2015.
- [20] **CASINO**: What is Casino? Disponível em: <<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>> Acesso em: maio de 2016.
- [21] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2 ed: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1078.
- [22] MOA INSTRUMENTATION. **FSQ TEST PROCEDURES FOR FINAL TEST**. MOA Instrumentation: 1989. 14 p.

## Apêndice A – Análise química via EDS e WDS de aços selecionados

Nas tabelas abaixo apresentadas estão as análises químicas realizadas utilizando os detectores WDS Oxford INCAWave (para medir os teores de carbono) e EDS Oxford X-Max 20 mm<sup>2</sup> (para medir os outros elementos) do CMCM. Os materiais analisados foram os aços C016, C190, C400, C445 e C592 (medidas resultantes da análise via espectrometria de emissão óptica). Em cada amostra de aço foram traçados três espectros, e deles retiradas as informações de composição química, para as tensões de 10 kV e 20 kV.

Foi considerado, para a geração dos espectros, que as amostras estavam polidas e sem revestimento; o elemento usado para a otimização foi o ferro (Fe); e todos os elementos medidos cujo resultado do teor foi inferior a 3 sigma foram adotados como zero.

Tabela 15 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C016 com tensão de 10 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Espectro 1</b>								
% <sub>peso</sub>	0,537	0,39	17,517	1,343	69,173	9,756	0,695	0,59
$\sigma$	0,007	0,018	0,117	0,106	0,281	0,309	0,101	0,05
<b>Espectro 2</b>								
% <sub>peso</sub>	0,556	0,384	17,195	1,375	69,729	9,419	0,782	0,559
$\sigma$	0,007	0,018	0,114	0,104	0,278	0,304	0,099	0,049
<b>Espectro 3</b>								
% <sub>peso</sub>	0,567	0,35	17,431	1,346	70,161	8,812	0,736	0,597
$\sigma$	0,3487	1,0601	1,085	0,9827	0,9923	0,9815	0,3547	0,8132

Tabela 16 - Análise química via EDS e WDS do aço com C190 com tensão de 10 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Espectro 1</b>							
% <sub>peso</sub>	1,731	0,283	0,546	0,843	95,234	1,362	0
$\sigma$	0,014	0,019	0,067	0,094	0,315	0,304	0
<b>Espectro 2</b>							
% <sub>peso</sub>	1,731	0,283	0,546	0,843	95,234	1,362	0
$\sigma$	0,014	0,019	0,067	0,094	0,315	0,304	0
<b>Espectro 3</b>							
% <sub>peso</sub>	1,691	0,296	0,526	0,906	95,156	1,268	0,157
$\sigma$	0,014	0,019	0,067	0,094	0,319	0,306	0,051

Tabela 17 - Análise química via EDS e WDS do aço com C400 com tensão de 10 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Espectro 1</b>							
% <sub>peso</sub>	1,111	0,38	0,776	0,545	94,871	2,143	0,174
$\sigma$	0,01	0,018	0,055	0,088	0,227	0,204	0,048
<b>Espectro 2</b>							
% <sub>peso</sub>	1,161	0,412	0,783	0,654	95,023	1,807	0,16
$\sigma$	0,01	0,018	0,055	0,088	0,23	0,207	0,049
<b>Espectro 3</b>							
% <sub>peso</sub>	1,119	0,416	0,867	0,536	94,666	2,154	0,242
$\sigma$	0,01	0,018	0,055	0,088	0,226	0,203	0,048

Tabela 18 - Análise química via EDS e WDS do aço com C445 com tensão de 10 kV.

Elemento	C	Si	Mn	Fe
<b>Espectro 1</b>				
% <sub>peso</sub>	1,199	0,285	0,678	97,839
$\sigma$	0,01	0,018	0,086	0,087
<b>Espectro 2</b>				
% <sub>peso</sub>	1,129	0,271	0,586	98,013
$\sigma$	0,01	0,018	0,085	0,087
<b>Espectro 3</b>				
% <sub>peso</sub>	1,166	0,287	0,59	97,957
$\sigma$	0,01	0,018	0,086	0,088

Tabela 19 - Análise química via EDS e WDS do aço com C592 com tensão de 10 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe
<b>Espectro 1</b>					
% <sub>peso</sub>	1,281	0,298	0,757	0,879	96,784
$\sigma$	0,01	0,018	0,054	0,089	0,104
<b>Espectro 2</b>					
% <sub>peso</sub>	1,373	0,279	0,744	0,79	96,814
$\sigma$	0,011	0,018	0,055	0,09	0,105
<b>Espectro 3</b>					
% <sub>peso</sub>	1,36	0,264	0,664	0,655	97,057
$\sigma$	0,011	0,018	0,055	0,089	0,104

Tabela 20 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C016 com tensão de 20 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Espectro 1</b>								
% <sub>peso</sub>	0,436	0,399	18,781	1,362	69,599	8,428	0,358	0,637
$\sigma$	0,009	0,015	0,035	0,03	0,06	0,04	0,031	0,031
<b>Espectro 2</b>								
% <sub>peso</sub>	0,484	0,39	18,707	1,369	69,529	8,512	0,359	0,65
$\sigma$	0,009	0,015	0,035	0,03	0,06	0,04	0,032	0,031
<b>Espectro 3</b>								
% <sub>peso</sub>	0,532	0,372	18,789	1,32	69,938	8,154	0,284	0,613
$\sigma$	0,009	0,015	0,035	0,03	0,06	0,04	0,031	0,031

Tabela 21 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C190 com tensão de 20 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Espectro 1</b>								
% <sub>peso</sub>	0,735	0,289	0,494	0,813	96,551	0,625	0,296	0,197
$\sigma$	0,011	0,014	0,014	0,021	0,055	0,026	0,028	0,029
<b>Espectro 2</b>								
% <sub>peso</sub>	0,655	0,258	0,445	0,73	96,947	0,547	0,265	0,152
$\sigma$	0,01	0,014	0,014	0,021	0,055	0,025	0,028	0,029
<b>Espectro 1</b>								
% <sub>peso</sub>	0,714	0,324	0,514	0,816	96,513	0,582	0,333	0,204
$\sigma$	0,011	0,014	0,014	0,022	0,056	0,026	0,028	0,03

Tabela 22 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C400 com tensão de 20 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<b>Espectro 1</b>							
% <sub>peso</sub>	0,928	0,387	0,807	0,585	95,417	1,709	0,166
$\sigma$	0,012	0,015	0,014	0,021	0,05	0,028	0,03
<b>Espectro 2</b>							
% <sub>peso</sub>	0,954	0,41	0,801	0,604	95,269	1,747	0,214
$\sigma$	0,012	0,015	0,014	0,021	0,05	0,028	0,03
<b>Espectro 3</b>							
% <sub>peso</sub>	0,921	0,438	0,863	0,663	95,17	1,748	0,198
$\sigma$	0,012	0,015	0,014	0,021	0,05	0,029	0,03

Tabela 23 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C445 com tensão de 20 kV.

Elemento	C	Si	Mn	Fe
<b>Espectro 1</b>				
% <sub>peso</sub>	0,951	0,349	0,752	97,796
$\sigma$	0,012	0,015	0,021	0,036
<b>Espectro 2</b>				
% <sub>peso</sub>	0,949	0,32	0,761	97,97
$\sigma$	0,012	0,015	0,021	0,028
<b>Espectro 3</b>				
% <sub>peso</sub>	0,935	0,347	0,816	97,902
$\sigma$	0,012	0,015	0,021	0,028



Tabela 24 - Análise química via EDS e WDS para o aço com C592 com tensão de 20 kV.

Elemento	C	Si	Cr	Mn	Fe
<b>Espectro 1</b>					
% <sub>peso</sub>	1,438	0,326	0,836	0,832	96,568
$\sigma$	0,016	0,014	0,014	0,022	0,033
<b>Espectro 2</b>					
% <sub>peso</sub>	1,553	0,322	0,863	0,885	96,376
$\sigma$	0,016	0,014	0,014	0,022	0,033
<b>Espectro 3</b>					
% <sub>peso</sub>	1,628	0,314	0,837	0,853	96,368
$\sigma$	0,017	0,014	0,014	0,022	0,033

## **Anexo A – Propriedades do Padrão de Carbono Vítreo**

Abaixo, estão listadas algumas propriedades do padrão de Carbono Vítreo presente no detector WDS a ser usado para a realização dos experimentos [17].

**Tabela 25 - Propriedades do padrão de carbono vítreo**

<b>Material</b>	<b>Carbono vítreo</b>
<b>Diâmetro</b>	1mm
<b>Densidade</b>	1,42g/cm
<b>Quantidade de cinzas (DIN 51903)</b>	< 100ppm
<b>Máxima temperatura de serviço</b>	3000°C
<b>Porosidade</b>	100%
<b>Dureza</b>	230HV <sub>1</sub>
<b>Resistência à tensão de flexão</b>	260MPa
<b>Resistência à tensão compressiva</b>	480MPa
<b>Módulo de elasticidade</b>	35GPa
<b>Coefficiente de expansão térmica</b>	2,6 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Condutividade térmica</b>	6,3W/K.m