

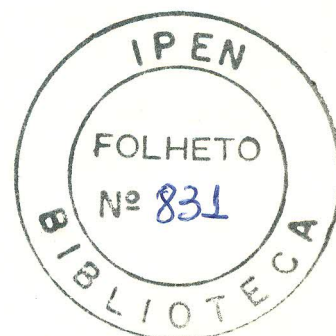
## ANÁLISE QUÍMICA DE MICRO-REGIÕES

Rejane A. Nogueira (1)

Angelo F. Padilha (1)

## R E S U M O

Os fundamentos teóricos, potencialidades e limitação das técnicas mais utilizadas em análise química de micro-regiões são discutidas e ilustradas com exemplos neste trabalho. Inicialmente estuda-se o efeito das correções (ZAF) na análise por comprimentos de onda em dois sistemas binários: uma solução sólida constituída de elementos com números atômicos similares (Fe-Ni) e um composto intermetálico ( $UAl_4$ ) constituído de elementos com números atômicos diferentes. Em seguida compara-se os resultados quantitativos obtidos no sistema multicomponente Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Si-Ti (aço inoxidável austenítico) obtidos por duas técnicas: análise por comprimentos de onda e análise de energia dispersiva.



- 
- (1) Pesquisadores do Departamento de Metalurgia Nuclear  
IPEN-CNEN/SP - Travessa R, nº 400 - Caixa Postal 11 049  
Cidade Universitária - São Paulo - Brasil.

## 1. INTRODUÇÃO

A informação mais importante a respeito de um material é certamente sua composição química, geralmente o primeiro item da lista de especificações que deve ser satisfeito. Tão importante quanto a composição química média do material é o conhecimento da distribuição no volume de seus elementos químicos. Estes componentes podem estar distribuídos homogeneamente formando uma única fase ou particionados nos diversos constituintes microestruturais (fases e inclusões). Mesmo no caso de uma solução sólida podem ocorrer, como decorrência do processo de fabricação, variações de composição. A composição química dos constituintes microestruturais ao lado de sua estrutura cristalina, quantidade, tamanho, morfologia, distribuição e relações de orientação com a fase adjacente tem efeito determinante nas propriedades do material. A determinação da composição química dos constituintes microestruturais é objeto da microanálise. A figura 1 compara a microanálise com os métodos tradicionais de análise química. As principais técnicas utilizadas na análise química de micro-regiões são: microsonda eletrônica (análise por comprimentos de onda), análise de energia dispersiva, espectroscopia AUGER e microsonda iônica. A tabela I apresenta algumas características destas técnicas. Das técnicas mencionadas acima, as duas primeiras são as mais utilizadas e serão abordadas mais extensivamente neste trabalho.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios X característicos da região da amostra que está sendo analisada. A figura 2 ilustra os processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.

Cada um desses eventos fornece informações sobre a amostra. As imagens de elétrons são usadas comumente para a observação da superfície, de detalhes topográficos, informações sobre variações do número atômico, e, também na escolha de pontos para a análise. Os raios X são usados para identificar e quantificar os elementos presentes. A figura 3 mostra esquematicamente a intera-ção do feixe de elétrons com a amostra sólida e as profundidades típicas de escape.

Resumidamente, os sinais mais utilizados são descritos a seguir:

- Elétrons Auger: energia levemente superior a 1500 eV e profundidade de escape entre 5 e 20 Å, utilizados para espectroscopia Auger.

- Elétrons secundários: baixa energia, 50 eV; emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å. Dependem da superfície da amostra e apresentam boa profundidade de foco com aumentos entre 10 - 100 000 X.

- Elétrons retroespalhados: apresentam menor resolução que os elétrons secundários, porque são refletidos principalmente por colisões elásticas, de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Tem uma energia alta podendo ser aproximadamente igual à do feixe incidente ( $E_0$ ). Indicado para aumentos até 2 000 X.

- Elétrons absorvidos: correspondem à fração dos elétrons primários que perde toda sua energia na amostra e constitui a corrente da amostra.

- Raios X: são usados para análise do material. De acordo com a lei de Moseley, a energia dos fótons emitidos do volume irradiado da amostra é proporcional ao número atômico. O volume excitado (V) para a radiação-X é dado pelo espalhamento do feixe primário de elétrons com o núcleo do átomo. A zona excitada é maior que o diâmetro do feixe, como resultado de mudanças no momento do elétron. O volume dos raios X produzidos (D) é determinado essencialmente pela energia do feixe primário, entretanto o formato desse volume (d) depende particularmente do número atômico.

Estes raios X são normalmente analisados ou pelos seus comprimentos de onda (análise por comprimento de onda) ou pelas suas energias (análise de energia dispersiva).

#### Análise por comprimento de onda (microsonda)

O instrumento opera baseado no princípio da análise dos raios X de comprimento de onda dispersivo. O feixe de elétrons induz raios-X característicos da região da amostra que está sendo analisada, estes são difratados por um cristal curvado e com espaçamento conhecido. As condições geométricas são posicionadas de modo a satisfazer a relação de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , onde n é um número inteiro,  $\theta$  e d são conhecidos e  $\lambda$  é o comprimento da onda do elemento desconhecido, figura 4. Para manter rígida a geometria requerida, a superfície da amostra deve ser perfeitamente plana.

#### Análise de energia dispersiva

Uma outra alternativa para identificação dos raios-X obtidos pela amostra é a medida da energia dos mesmos por meio de detectores de estado sólido, como por exemplo silício com uma camada de lítio difundido. Esses

detectores requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis à contaminação de superfície, por isso devem estar fechados em recipientes com janelas de berílio, sob vácuo.

Neste espectrômetro a difração não é envolvida. Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias utilizando-se o contador Si(Li) e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Este contador produz pulsos com alturas proporcionais à energia do feixe incidente. Os pulsos são classificados pelo MCA, segundo suas alturas. Porque não há separação física em espaços de comprimentos de onda ele é geralmente chamado não dispersivo (vide figura 5).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando-se estudar o efeito das correções na análise por comprimentos de onda foram selecionados dois sistemas binários: um sistema envolvendo elementos com números atômicos similares (Fe-Ni) e outro envolvendo elementos bastante diferentes entre si (U-Al). Com o objetivo de comparar-se os resultados quantitativos obtidos por análise por comprimentos de onda com aqueles obtidos por análise de energia dispersiva utilizou-se um aço inoxidável austenítico.

#### Materiais e Tratamentos Térmicos

As ligas binárias Ni-49,7% Fe (% em peso), Ni-25,0% Fe (% em peso) e o composto intermetálico U-Al<sub>4</sub> foram preparados por fusão em forno a arco de eletrodo não consumível a partir dos metais puros. As ligas binárias Ni-Fe foram posteriormente homogeneizadas a 1100°C por 7 horas. O aço inoxidável austenítico DIN Werkstoff Nr. 1.4970 foi solubilizado a 1.150°C por 6 horas. A composição química média do aço, obtida pelos métodos convencionais de análise, é apresentada na Tabela II.

#### Preparação de amostras

Todas as amostras foram embutidas em baquelite e polidas mecanicamente até alumina 0,05  $\mu$ m.

#### Medidas

As medidas foram realizadas em uma microsonda eletrônica Cambridge modelo M-5 e em um microscópio Stereoscan S-250, MK3, com sistema de micro

análise por energia dispersiva LINK, modelo 860, série 2.

### Correções

Quando os elétrons penetram uma amostra espessa, numerosos processos ocorrem afetando a produção e coleta dos raios X da amostra (3,4,5). As medidas realizadas nos dois equipamentos foram corrigidas pelos seguintes fatores de correção: retroespalhamento, poder de desaceleração, absorção (A) e fluorescência (F). Os fatores do retroespalhamento e poder de desaceleração são normalmente agrupados como fator do número atômico (Z). Esse conjunto de correções é denominado ZAF e foi utilizado nesse trabalho. Detalhes sobre o programa de correções ZAF podem ser encontrados em trabalho anterior (6) de um dos autores. Foram também realizadas medidas, visando as correções, nos seguintes elementos puros: Al, U, Ni, Fe, Cr, Mo, Si, Mn e Ti.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Ligas Binárias

A tabela III apresenta os resultados da análise por comprimentos de onda das ligas binárias. Nas ligas Fe-Ni foram feitas em média determinações em 10 pontos diferentes e na amostra de U-Al<sub>4</sub> foram realizadas medidas em 3 pontos. De um modo geral as composições medidas pela microsonda e corrigidas pelo programa ZAF diferem sempre em menos de 5% da composição nominal das amostras.

Enquanto no sistema Fe-Ni as correções pouco modificaram os valores medidos, no sistema U-Al o efeito das correções foi mais significativo. Este comportamento é esperado, pois enquanto o Fe e o Ni são elementos próximos na tabela periódica os elementos U e Al são relativamente dissimilares.

### Aço Inoxidável Austenítico Werkstoff Nr. 1.4970

A tabela IV compara os resultados obtidos por meio da análise por comprimentos de onda (média de 5 medidas) com os resultados obtidos por análise de energia dispersiva (média de 6 medidas) para os principais elementos do aço. Não constam desta tabela as determinações de C e Ti, pois estes elementos estão parcialmente combinados (7), formando partículas de TiC. Além disto, o C não é determinado nos atuais equipamentos comerciais de análise de energia dispersiva.

Pode-se notar que a microsonda fornece resultados mais próximos da composição real que os obtidos por AED. Estas diferenças podem se tornar signi

ficativas para baixas concentrações como no caso do Si. Por outro lado, os resultados obtidos com a microsonda e corrigidos mostraram-se excelentes, possibilitando a utilização desta técnica como uma alternativa rápida de análise química. Deve-se destacar ainda que embora a AED apresente precisão e limite de detecção piores que a microsonda e não detecte elementos leves o tempo de análise por AED é mais curto e em uma única operação se obtém simultaneamente o espectro com todos os elementos detectáveis presentes.

## 5. COMENTÁRIOS FINAIS

A microanálise é extremamente útil em uma infinidade de estudos da microestrutura, todavia três aspectos limitam e/ou determinam a escolha do equipamento mais adequado à cada caso: o tamanho da região a ser analisada, o número atômico e a concentração local do elemento de interesse. Com os equipamentos tradicionais, discutidos neste trabalho só é possível analisar (sem interferência da matriz adjacente) micro-regiões maiores de  $1\ \mu\text{m}$ . Esta limitação exclui importantes materiais como as ligas endurecíveis por precipitação coerente, onde o precipitado ou zona que causa o endurecimento, na situação de dureza máxima, é em geral bem menor. A limitação do número atômico também é bastante crítica, excluindo de detecção por meio da análise de energia dispersiva elementos frequentes na natureza como C, N e O. Das três limitações mencionadas acima, duas (detecção de elementos leves e baixas concentrações) podem ser superadas pela utilização da microsonda iônica.

## AGRADECIMENTO

Agradecemos aos Engenheiros Colin Southworth e Luiz M. Paz da Firma Inserpro - São Paulo-Brasil, pelo auxílio prestado nas análises de energia dispersiva.

## BIBLIOGRAFIA

1. Baumgartl, S. and Buehler, H. E. - Prakt. Metallogr. 13(1976) 263
2. Kossowsky, R. - J. Met., 35(1983) 47
3. Reed, S. J. B. - Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, 1975.
4. Chandler, J. A. - X-ray Microanalysis in Electron Microprobe, in Practical Methods in Electron Microscopy (Ed. Glauert, A. M.), North-Holland, 1977.
5. Maurice F., Meny L., Tixier R. - Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, Summer School. St. Martin-d'Hères, France, Sept. 11-16, 1978.
6. Nogueira, R. A. - Determinação de Heterogeneidades em  $UO_2-ThO_2$  por meio de microsonda eletrônica - Master Thesis, IPEN-CNEN/SP, Brasil, 1984.
7. Padilha, A. F., Schanz, G. and Anderko, K., J. Nucl. Mater. 105(1982) 77.

## A B S T R A C T

Theoretical fundamentals about the working as well as the merits and demerits of the more commonly used techniques of chemical analysis of microregions are illustrated and discussed in this paper. Initially the effect of corrections (ZAF) on wavelength analysis of 2 binary compounds have been studied; one made up of elements with atomic number close to each other (Fe-Ni) and the other made up of elements with atomic number quite different (U-Al<sub>4</sub>). Subsequently the quantitative results obtained in a multicomponent system such as Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Si-Ti utilizing 2 different techniques such as wavelength analysis and energy dispersive analysis are compared.

TABELA I: ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS TÉCNICAS MAIS UTILIZADAS EM ANÁLISE MICROESTRUTURAL (1,2)

	ANÁLISE POR COMPRIMENTO DE ONDA (ACO)	ANÁLISE DE ENFERGIA DISPERSIVA (AED)	ESPECTROSCOPIA AUGER	MICROSSONDA IÔNICA
Região selecionável: diâmetro profundidade	$> 1-2 \mu\text{m}$ $> 2 \mu\text{m}$	$> 1-2 \mu\text{m}$ $> 2 \mu\text{m}$	$> 0,1 \mu\text{m}$ $< 20 \text{ \AA}$	$> 1-2 \mu\text{m}$ $> 10 \text{ \AA}$
Elementos analisáveis (nº atômico)	$\geq 5$	$\geq 11$	$\geq 3$	todos inclusive isótopos
Limite de detecção (% atômica)	$\sim 0,01\%$	$\sim 0,1\%$	$\sim 0,1 - 1\%$	$\sim 10^{-7} - 10^{-4}\%$

TABELA II: COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO) DO AÇO DIN WERKSTOFF 1.4970

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Cu	B	Nb	N	Fe
0.09	0.46	1.70	0.003	0.004	14.6	15.0	0.013	1.25	0.46	0.07	0.0045	0.05	0.01	Rest.

TABELA III: RESULTADOS DE ANÁLISE POR COMPRIMENTOS DE ONDA DAS LIGAS BINÁRIAS (% em peso)

	I/I <sub>0</sub> (%) *	CORREÇÃO ZAF (%)	CORREÇÃO ZAF NORMALIZADA (%)	COMPOSIÇÃO NOMINAL (%)	OBSERVAÇÃO
Fe	75,298 ± 0,825	73,514 ± 0,859	75,401 ± 1,083	75,0	Fundida
Ni	22,009 ± 1,151	23,991 ± 1,225	24,598 ± 1,083	25,0	
Fe	73,590 ± 2,200	71,767 ± 2,156	74,215 ± 1,029	75,0	Homogeneizada
Ni	22,897 ± 0,941	24,926 ± 0,999	25,784 ± 1,029	25,0	
Fe	50,729 ± 1,241	47,443 ± 1,240	48,588 ± 2,303	49,7	Fundida
Ni	47,601 ± 3,873	50,330 ± 3,972	51,411 ± 2,303	50,3	
Fe	55,679 ± 1,752	52,268 ± 1,806	51,667 ± 2,453	49,7	Homogeneizada
Ni	46,175 ± 3,675	48,993 ± 3,773	48,332 ± 2,453	50,3	
U	50,702 ± 0,433	54,981 ± 0,491	67,712 ± 0,188	68,8	Fundida
Al	20,956 ± 0,358	26,219 ± 0,437	32,288 ± 0,188	31,2	

\* I/I<sub>0</sub> = intensidade medida na amostra/intensidade medida no padrão.

TABELA IV: RESULTADOS DE ANÁLISE POR COMPRIMENTOS DE ONDA (ACO) E DE ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA (AED) DO AÇO INOXIDÁVEL (% EM PESO)

	ACO	AED	ANÁLISE QUÍMICA (%)
Fe	66,381 $\pm$ 0,141	67,183 $\pm$ 0,098	66,26
Ni	15,334 $\pm$ 0,089	14,306 $\pm$ 0,188	15,0
Cr	14,911 $\pm$ 0,079	14,729 $\pm$ 0,111	14,6
Mn	1,650 $\pm$ 0,050	1,564 $\pm$ 0,002	1,70
Mo	1,274 $\pm$ 0,058	1,256 $\pm$ 0,238	1,25
Si	0,450 $\pm$ 0,012	0,727 $\pm$ 0,161	0,46

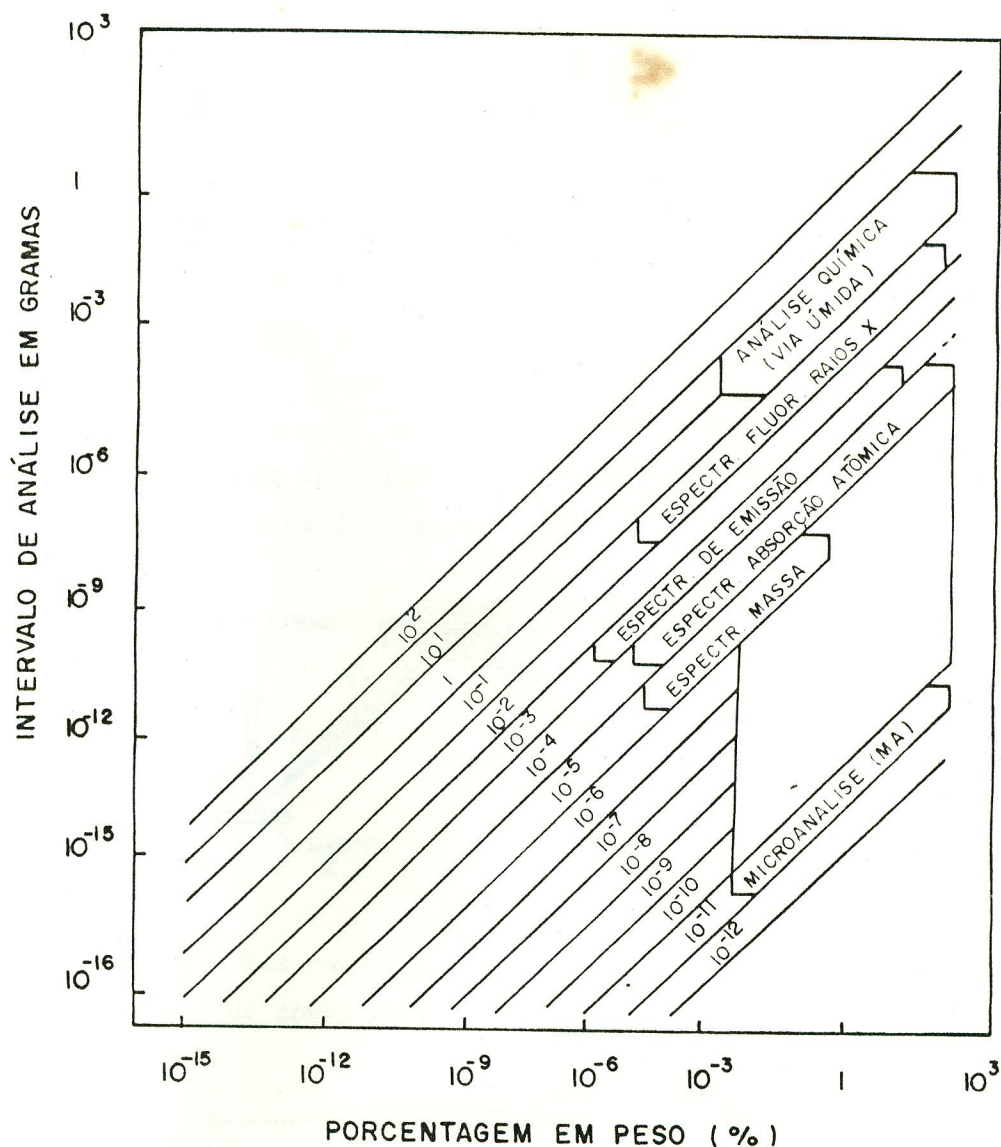


Figura 1 - Intervalo de análise (produto do tamanho da amostra analisada pelo intervalo de detecção) versus concentração (% peso) para diferentes técnicas.

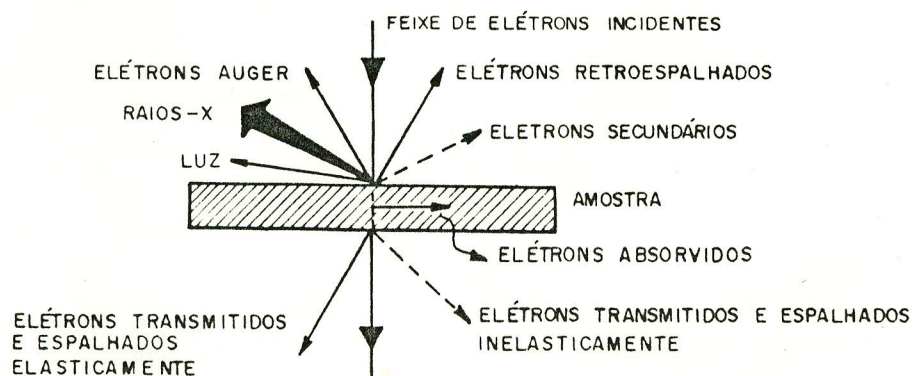
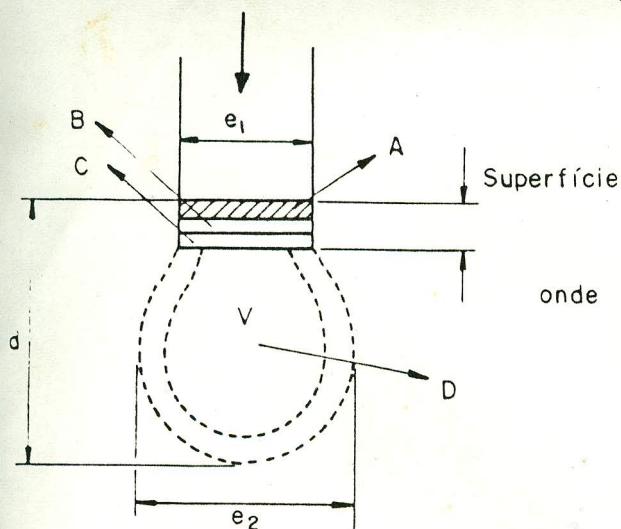


Figura 2 - Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.



onde  $e_1$  = diâmetro do feixe incidente

$e_2$  = alargamento do feixe

$V$  = volume de interação dos elétrons

$A$  = profundidade de escape para elétrons Auger

$B$  = profundidade de escape para elétrons secundários

$C$  = profundidade de escape para elétrons retro-espalhados

$D$  = volume para geração de raios-x

$d$  = profundidade de interação

Figura 3 - Interação do feixe de elétrons com a amostra e as profundidades típicas de escape.

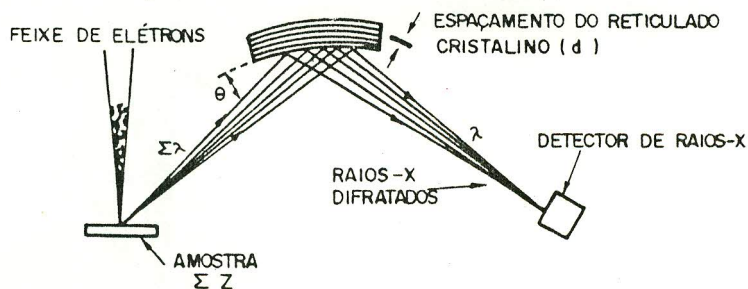


Figura 4 - Coleta dos raios-X em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda.

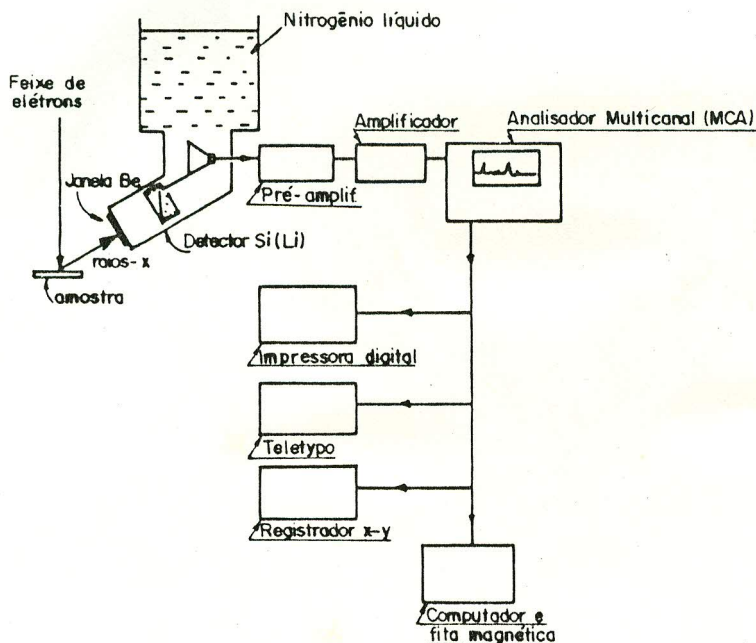


Figura 5 - Diagrama esquemático da análise de energia dispersiva.