

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

APLICAÇÃO DE MICROANÁLISE
ELETRÔNICA PARA O ESTUDO DE DIFUSÃO
DE ELEMENTOS ULTRA LEVES EM
MATRIZES INTERMETÁLICAS

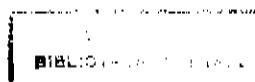
Edison Jesús Ramírez Plaza

Orientador: Prof.Dr. Carlos Alberto Ribeiro

Tese apresentada no Instituto de Física Gleb Wataghin,
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Física.

Campinas
Agosto de 1994

Este exemplar corresponde
a redação final da tese de
mestrado defendida pelo
aluno Edison Jesús Ramírez
Plaza e aprovada pela
Comissão Julgadora.
Campinas, 18 de outubro de 1994
Carlos Alberto Ribeiro



Ramírez Plaza, Edison Jesús

RI45a

Aplicação da microanálise eletrônica ao estudo da difusão de elementos ultra leves em matrizes intermetálicas / Edison Jesús Ramírez Plaza. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador: Carlos Alberto Ribeiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

I. Microanálise com sonda de elétrons. 2. Difusão em sólidos. I. Ribeiro, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

•

À Lisha

Agradecimentos

Às pessoas responsáveis pelo funcionamento do Instituto que me deram a oportunidade de poder trabalhar aqui para o meu desenvolvimento profissional, continuando o que foi iniciado pelo pessoal da UNI em Lima.

Ao professor Ribeiro pela sua ampla visão que soube compartilhar e pelo seu estímulo para o desenvolvimento da presente tese.

Ao professor Sérgio Gama pelas suas orientações no intrincado caminho dos processos difusivos.

Ao professor Mário Tenan pelas suas sugestões.

Um reconhecimento às pessoas anônimas, alhcias apenas nesta folha, que me acolheram para a minha adaptação no interior e no exterior da Universidade, ao pessoal da CPG do Instituto, do SERCA e SAE.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Conteúdo

APLICAÇÃO DA MICROANÁLISE ELETRÔNICA AO ESTUDO DA DIFUSÃO DE ELEMENTOS ULTRA LEVES EM MATRIZES INTERMETÁLICAS.		1
1	CONTEÚDO.	1
2	PREFÁCIO.	4
3	RESUMO.	5
4	INTRODUÇÃO.	6
1	O ESTADO DA ARTE NA MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO.	8
1.1	INTRODUÇÃO.	8
1.2	A TÉCNICA DA MICROANÁLISE ELETRÔNICA.	11
1.3	LIMITAÇÕES.	13
2	DESCRIÇÃO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.	15
2.1	INTRODUÇÃO.	15
2.2	FILAMENTO E GERAÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO.	17
2.3	SISTEMA DE LENTES ELETRÔNICAS.	18
2.4	SISTEMA DE VARREDURA.	18
2.5	SISTEMA DE DETECÇÃO.	19
2.6	SISTEMA DE PROJEÇÃO DE IMAGENS.	19
3	PRINCÍPIOS DE ESPECTROMETRIA DE RAIOS X.	20
3.1	INTRODUÇÃO.	20
3.2	EXCITAÇÃO DE RAIOS X NA AMOSTRA.	20
3.3	SISTEMA DE SEPARAÇÃO DE LINHAS ESPECTRAIS.	21
3.4	SISTEMA DE DETECÇÃO.	27
3.5	REDUÇÃO DE DADOS.	28

4	INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM SÓLIDOS.	29
4.1	INTRODUÇÃO.	29
4.2	INTERAÇÕES ELÁSTICA E INELÁSTICA.	30
4.3	PROCESSOS EM PROFUNDIDADE.	36
4.4	GERAÇÃO DE RAIOS X. CONCEITOS RELACIONADOS	40
5	ASPECTOS DA MICROANÁLISE.	43
5.1	INTRODUÇÃO.	43
5.2	FATORES QUE AFETAM A RESOLUÇÃO ESPACIAL.	43
5.3	PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO EM PROFUNDIDADE.	46
6	MICROANÁLISE QUANTITATIVA.	50
6.1	INTRODUÇÃO.	50
6.2	EXPRESSÕES USADAS EM ALGUNS PROCEDIMENTOS DE REDUÇÃO DE DADOS.	53
6.3	PROCEDIMENTOS DE REDUÇÃO DE DADOS.	60
7	ASPECTOS SOBRE DIFUSÃO.	64
7.1	INTRODUÇÃO.	64
7.2	O FENÔMENO DE DIFUSÃO.	65
7.3	CAMINHOS DE DIFUSÃO.	66
7.4	DIFUSÃO E REAÇÃO QUÍMICA.	67
7.5	CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA.	67
7.6	CINÉTICA DOS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE.	71
7.7	O PROBLEMA DE MOVIMENTO DE FRONTEIRAS.	71
7.8	RELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS DE DIFUSÃO E OS DI- AGRAMAS DE EQUILÍBRIO DAS FASES.	72
7.9	DESCRIÇÃO GERAL DE DIFUSÃO.	74
7.10	CASOS ESPECIAIS.	79

8	DIFUSÃO E FORMA DA PARTÍCULA.	84
8.1	INTRODUÇÃO.	84
8.2	GEOMETRIAS REGULARES.	84
8.2.1	LÂMINA SEMI-INFINITA.	84
8.2.2	LÂMINA DE ESPESSURA FINITA.	87
8.2.3	ESFERA.	88
8.2.4	CUBO E CILINDRO.	91
8.3	GEOMETRIAS IRREGULARES.	92
9	MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS ULTRALE-	
	VES.	93
9.1	INTRODUÇÃO.	93
9.2	DIFICULDADE EM ANÁLISE DIRETA.	93
9.3	PROCEDIMENTOS DE MEDIDA.	95
9.3.1	OBTENÇÃO DE CONCENTRAÇÕES.	95
9.3.2	OBTENÇÃO DE UM PERFIL DE CONCENTRAÇÕES. . .	97
9.4	ANÁLISE EM INTERFACES.	98
10	APLICAÇÃO E RESULTADOS.	101
10.1	INTRODUÇÃO.	101
10.2	ASPECTOS EXPERIMENTAIS.	103
10.3	PERFIL DE CONCENTRAÇÃO.	104
10.4	TAXA DE ABSORÇÃO DE NITROGÊNIO.	106
11	CONCLUSÕES.	110

PREFÁCIO

A presente monografia foi escrita introduzindo primeiramente idéias básicas de uma técnica bastante especializada, a microanálise eletrônica, nos primeiros quatro capítulos. Esta introdução progressiva à técnica foi feita de uma maneira natural começando com uma descrição do microscópio eletrônico de varredura, no que diz respeito à produção de um feixe de elétrons finamente focalizados, seguida de espectrometria de raios-X, para a descrição qualitativa e quantitativa dos elementos que compõem uma amostra. Depois de um breve conhecimento da instrumentação envolvida, um passo prévio à discussão da técnica é uma introdução aos eventos físicos envolvidos. O material contido é de validade geral mas é dada ênfase no que diz respeito à análise de elementos de número atômico baixo ($Z < 12$). O leitor interessado encontrará aqui uma fonte de informação que é a recompilação de uma série de textos que tratam do assunto.

Um outro assunto mais específico tratado nesta monografia, em relação a processos de difusão, é o problema de movimento de fronteiras que dá conta de um mecanismo de transporte onde um soluto ingressa na forma de uma frente avançando no interior de uma rede cristalina. O movimento de fronteira entre duas fases é causado por um fluxo efetivo de matéria através da fronteira, podendo acontecer uma diferença nos volumes molares parciais entre fases adjacentes. É essencial a determinação de uma equação de balanço do fluxo para a descrição do movimento da fronteira devendo ser considerada a diferença nos volumes parciais quando acontece a migração dos átomos.

A contribuição deste estudo é apresentado nas seções finais (8-11). Graças à técnica de microanálise eletrônica é possível a obtenção de um perfil de concentração de elementos ultraleves ($Z < 12$) no interior de uma amostra intermetálica. Isto é chave para o modelamento de um processo de difusão. Para a proposta de um modelo, para o caso da aplicação descrita, recorreremos ao material que apresentamos referente aos processos de difusão.

APLICAÇÃO DA MICROANÁLISE ELETRÔNICA AO ESTUDO DA DIFUSÃO DE ELEMENTOS ULTRA LEVES EM MATRIZES INTERMETÁLICAS.

RESUMO.

Neste trabalho descreve-se um procedimento para a medida indireta de concentração de elementos ultraleves (B, C, N, O, F) em pequenos volumes de um composto intermetálico, o qual é aplicado na obtenção, de um perfil de concentração quando nitrogênio é difundido no interior de uma matriz intermetálica. É demonstrada a viabilidade do procedimento baseado em microanálise eletrônica. Em relação ao processo de difusão é proposto um modelo para o caso de absorção de nitrogênio por compostos intermetálicos do tipo $Fe_{17}R_2$ ($R = Nd, Pr, Sm$).

INTRODUÇÃO.

A difusão de elementos ultraleves (H, B, C, N, O, F) em compostos intermetálicos, é de importância tecnológica devido à possível e importante alteração das propriedades magnéticas do composto original ¹.

Os compostos intermetálicos do tipo $Fe_{17}R_2$ (em que R —terras raras) seriam possíveis candidatos a magnetos permanentes devido à alta concentração de ferro, apresentando elevados momentos magnéticos de saturação. Porém suas baixas temperaturas de Curie ($T_c < 100^\circ\text{C}$) [1] e ausência, à temperatura ambiente, de anisotropia magnetocristalina uniaxial [2] tornam sua utilização como tal inviável.

O descobrimento de que as fases 17:2 dos sistemas $Fe - R$, ao absorver intersticialmente átomos de nitrogênio, levam a um significativo aumento em sua temperatura de Curie (para todo R passa a ter um valor ao redor de 470°C) e que, para o caso de R ser samário, a anisotropia uniaxial aparece sob absorção de nitrogênio [3] [4], tem conduzido a uma série de pesquisas sobre as propriedades magnéticas destes compostos [1] [2].

As fases 17:2, puras ou com nitrogênio, têm estrutura hexagonal ou ortorrômbica, com anisotropia magnética planar. Estabeleceu-se também que o nitrogênio preenche somente os sítios 9c de $Fe_{17}R_2$ (simetria Th_2Ni_{17}) conduzindo a um máximo conteúdo de nitrogênio com 3 átomos por fórmula unitária [5].

O estudo apresentado aqui pretende contribuir por um lado com um método experimental sensível, baseado em microanálise eletrônica para a análise quantitativa dos elementos ultraleves em compostos intermetálicos e, por outro lado, ao estudo da difusão de nitrogênio em ligas do tipo $Fe - R$.

Começaremos discutindo brevemente o estado da arte na medida da concentração de elementos ultraleves na seção 1, apresentando algumas técnicas convencionais para apreciar as dificuldades e limitações. Nas seções seguintes (2, 3 e 4) descrevemos brevemente a instrumentação e os fundamentos envolvidos na técnica de microanálise eletrônica enquanto apresentamos alguns resultados descritos na literatura que são utilizados em conhecidos procedimentos de correção mencionados nas seções subsequentes. Nas seções 5 e 6 discutimos a técnica da microanálise

¹W.E.Wallace em "Progress in Solid State Chemistry" (Vol. 5, co editores: H. Reiss e J. O. McCaldin, Pergamon Press 1971) dá uma revisão de MAGNETISMO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS principalmente onde um destes elementos é uma terra rara.

eletrônica e, com base nas limitações para análise de elementos ultraleves, apresentamos um esquema na seção 9 para uma análise deste tipo de elementos.

Na seção 7 é apresentado um breve estudo sobre a difusão. Na seção 8 são apresentados resultados conhecidos aplicados na descrição de alguns processos difusivos. Posteriormente é desenvolvido um modelo para a descrição da difusão onde uma camada tipo degrau é formada da superfície para o interior de partículas esféricas. Finalmente na seção 10 descrevemos a aplicação ao caso de difusão de nitrogênio na liga $Fe_{17}Sm_2$.

1 O ESTADO DA ARTE NA MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO.

1.1 INTRODUÇÃO.

Um aspecto importante para o estudo da difusão é a medida deste fenômeno de transporte que acontece sob condições de não equilíbrio.

Para a medida da difusão é essencial a determinação do perfil de concentração de um elemento, o que pode ser feito mediante o emprego de sondas, isto é, focalizando um feixe sobre o espécime e logo medindo a resposta gerada em cada ponto respectivamente ao longo de uma direção onde um perfil é esperado acontecer. Várias técnicas foram desenvolvidas para a análise elementar de microvolumes com dimensões na faixa micrométrica ou submicrométrica.

A análise de pequenos volumes no espécime com dimensões laterais menores que $1\mu\text{m}$ são efetuadas usando feixes de pequeno diâmetro, mediante incidência destes sobre a superfície do espécime.

As dimensões da profundidade de informação, que sempre são menores que do respectivo volume de interação, dependem da natureza das partículas emitidas pelo espécime (em resposta à interação com o feixe). Na figura 1 é mostrada a faixa de energias de partículas geradas como resposta da interação e as profundidades até onde estas são geradas (profundidade de informação), para o caso particular de um feixe de elétrons incidentes.

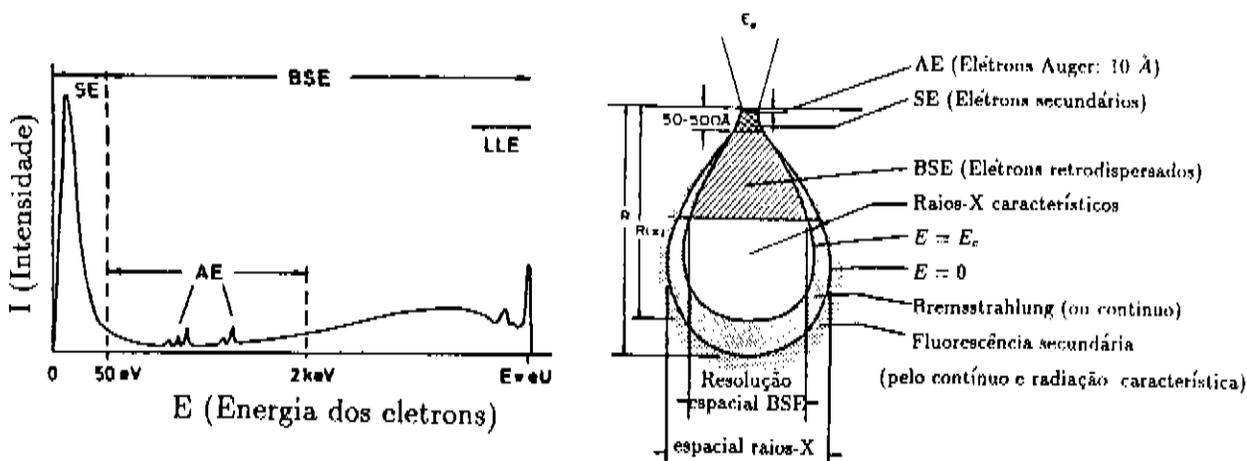


Figura 1: Espectro de partículas geradas e profundidade de informação. E_c é o potencial de excitação crítica para geração de raios-X característicos, R_x denota a profundidade de informação destes. R denota o alcance dos elétrons.

A resolução lateral depende, além da profundidade de informação, do diâmetro do feixe incidente, de sua natureza e energia e da densidade do espécime. Na figura 1 é mostrada esta resolução lateral (resolução espacial) para elétrons retrodispersados e raios-X e pode ser comparada com as dos outros tipos de respostas geradas.

Estas características analíticas além do limite de detecção (em composição fracional quando não é especificada outra coisa) e faixa de elementos abrangidos, são mostrados na tabela 1 [8] para diferentes técnicas. Na continuação mencionaremos algumas das principais, segundo a natureza do feixe.

Técnica	Prof.Informação	Lim.Deteção	Resol.Lat.	Faixa
ESCA	10 – 30 Å	10 ⁻²	15 – 1000 μm	≥ He
EPMA	≈ μm	10 ⁻³	1 μm	> Na
SEM-EDS	≈ μm	10 ⁻³	1 μm	> Na
TEM-EDS	≈ 1000 Å	10 ⁻³	50 Å	> Na
EELS	≈ 1000 Å	< 10 ⁻³	50 Å	> B, C
LAMMA	0,1 – 1 μm	< 0,1 ppm – ppb	≈ μm	≥ H
HEIS	30 – 10 ⁴ Å	100 ppm	1 – 3 μm	> C
PIXE	≈ μm	0,1 – 100 ppm	3 – 1000 μm	> Na
SIMS	3 – 10 Å	0,1 ppm	0,1 – 1 μm	≥ H
AES	4 – 25 Å	10 ⁻³	0,1 – 3 μm	≥ Li

TABELA 1.

EXCITAÇÃO COM RAIOS X.

A espectrometria de emissão secundária de raios X estabeleceu no seu início uma técnica de análise para elementos de números atômicos altos e médios.

Em 1963, Henke [6] mostrou a possibilidade de estender a faixa analítica para incluir elementos desde Na(Z=11) até B(Z=5). Um tubo de raios X fracos de alto poder e janela delgada e um cristal de estearato de chumbo foram empregados para excitar e dispersar radiação K destes elementos, com a finalidade de obter uma maior intensidade de radiação detetada.

Porém, estes feixes de raios X não podem ser focalizados para produzir sondas de pequeno diâmetro. Cazaux [7] sugeriu o emprego de uma fonte de raios X com tamanho de uns poucos μm, mediante varredura de um feixe fino de elétrons de alta energia através de uma folha delgada de alumínio, a qual seria colocada sobre o espécime a ser analisado. Devido à limitada espessura da folha, o volume de

interação para geração de raios X é pequeno e uma fonte de raios X de alguns μm é assim obtida, porém com pequena resolução lateral. Em ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), elétrons são liberados como consequência da interação de raios X com a superfície da amostra a ser analisada.

EXCITAÇÃO COM ELÉTRONS.

Com excitação mediante feixe de elétrons, são gerados raios X característicos primários e secundários (fluorescência), junto com Bremsstrahlung (espectro branco ou espectro contínuo de raios X), elétrons secundários e elétrons retrodispersados. A extensão e forma do volume no qual raios X e elétrons (secundários e retrodispersados) são criados (volume de interação) é específico para qualquer dos diferentes produtos da interação. Em EPMA (Electron Probe Microanalysis) a radiação X gerada pode ser detetada usando o modo EDS (Energy Dispersive Spectrometer) ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Em TEM (Transmission Electron Microscope) deteta-se tanto a emissão de raios X quanto os elétrons transmitidos.

Em STEM (Scanning Transmission Electron Microscope: modo TEM-EDS) o bico do volume de interação tem um papel importante em espécimes com espessuras na faixa 400 – 1000 Å. Uma resolução lateral de 250 Å em um espécime de 1000 Å de espessura tem sido reportado na literatura para um diâmetro de feixe primário de 100 Å. A mínima concentração detetável com esta resolução lateral é situada na faixa de 0.1%-0.3% em peso [8].

EPMA, TEM, EELS (Electron Energy-Loss Spectrometry), na conjunção com a coluna eletrônica do SEM (Scanning Electron Microscope) ou aquela do TEM constitui um grupo da ampla instrumentação analítica desenvolvida para a análise elementar de uma ampla gama de amostras, porém, é necessário que a amostra seja condutora (ou a sua superfície tornada condutora) e que possa ser colocada sob vácuo ($< 10^{-6} \text{ Torr}$).

Tanto em EPMA quanto no STEM, a resolução é determinada pela extensão lateral do volume de interação.

A análise direta de elementos ultraleves é difícil de realizar ainda que com sistemas modernos baseados na excitação de raios X mediante feixe eletrônico, devido à necessidade de padrões e de fatores de correção.

EXCITAÇÃO COM LASER.

Em LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis) um espécime delgado é bombardeado com um feixe de laser focalizado e os íons emitidos são detetados. Jansen e Witmer, combinando esta técnica com espectrometria de massa de focalização dupla, tem mostrado que resultados semiquantitativos sem uso de padrões ou procedimentos de correção podem ser obtidos e que sua aplicabilidade abrange espécimes condutores e não condutores ([8], p. 22).

EXCITAÇÃO COM FEIXE DE ÍONS.

Em HEIS (High-Energy Ion Scattering) e PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) o espécime é bombardeado com um feixe de íons focalizados (com energias da ordem de alguns MeV). A colisão inelástica de íons (p ou α) produz no alvo raios X característicos podendo ser analisados elementos com $Z > 11$ em concentrações da ordem de ppm. A complexidade experimental destas técnicas limitam seu uso.

Em SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) são usados feixes finos de íons (em geral de gás nobre) com energias da ordem de keV , que ao incidir sobre a superfície a ser analisada, provoca a sua pulverização (sputtering). Os íons secundários de elementos da superfície são analisados com um espectrômetro de massa. Oechsner [8] reproduz resultados da literatura de cálculos de concentrações mínimas detetáveis mediante emprego desta técnica.

A produção de elétrons Auger [10] é um processo ineficiente pois aproximadamente são requeridos $10^3 - 10^5$ elétrons primários para produzir um elétron Auger singular. Isto implica na necessidade de maiores correntes no feixe o que fixa a resolução espacial desta técnica da ordem de alguns μm . Em AES (Auger Electron Spectroscopy) com o SEM requer uma fonte especial de alta voltagem tipicamente da ordem de 500-1000 V assim como um alto vácuo (uns $10^{-8} torr$ ou menor).

1.2 A TÉCNICA DA MICROANÁLISE ELETRÔNICA.

Neste estudo estamos interessados em demonstrar a viabilidade do uso de um procedimento de medida indireta de concentração de elementos ultraleves em microvolumes e especialmente ao longo de interfaces, baseados na técnica de microanálise eletrônica (EPMA) controlada por microcomputador, desenvolvida para este traba-

lho.

Nesta técnica um feixe é produzido por uma, duas ou três etapas de demagnificação presentes no SEM, o resultado é a obtenção de um feixe de elétrons de seção mínima depois da aceleração. O mínimo diâmetro do feixe eletrônico é limitado pela mínima corrente aceitável de elétrons nele, a qual se situa na faixa de $10^{-9} - 10^{-8} A$. Este feixe incide sobre a superfície da amostra produzindo, como resultado da interação os fenômenos mencionados anteriormente.

Um feixe de alta energia é de interesse para microanálise de raios X, se a camada K de elementos pesados tem que ser excitada. Um decremento na energia dos elétrons tem a vantagem que informação pode ser obtida de uma região próxima à superfície do espécime, mas o diâmetro do feixe eletrônico cresce devido ao decremento do brilho ² do feixe.

Em análise por microsonda eletrônica a resolução lateral depende da natureza do espécime, isto é, materiais de grande densidade fornecem melhores valores para resolução lateral. Para elementos de baixa densidade pode ser adequado a diminuição da energia do feixe. Por exemplo [8] a resolução lateral em Al melhora com um decremento na energia de elétrons incidentes, sendo aproximadamente $0,6 \mu m$ para excitação da radiação de $1,46 keV$ ($AlK\alpha$) mediante elétrons de $10 keV$. O volume de interação é mais ou menos esférico (vide figura 2).

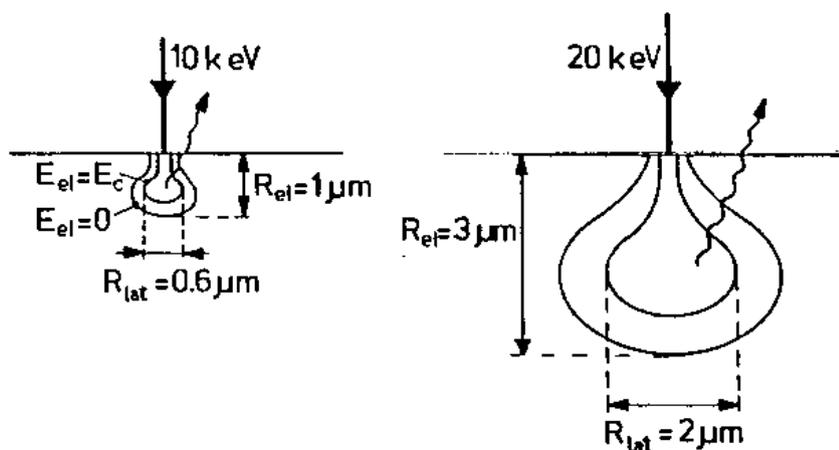


Figura 2: Resolução lateral, R_{lat} e alcance eletrônico, R_{el} para feixes incidentes de 10 e 20 keV em Al.

A técnica da microanálise eletrônica é baseada no fato que a intensidade de

²O brilho de um feixe de elétrons é definido pela corrente transmitida por unidade de área e por unidade de ângulo sólido.

radiação primária característica excitada pelo feixe de elétrons em uma amostra multicomponente é aproximadamente proporcional à fração em massa do elemento emissor. Para análise quantitativa considera-se a amostra como homogênea dentro do volume de interação. Então uma comparação com a intensidade de radiação característica de uma amostra padrão, em que a concentração do elemento analisado é conhecida, permite determinar a concentração de tal elemento presente no espécime, a partir da medida da intensidade de radiação primária dispersada por ele.

1.3 LIMITAÇÕES.

As propriedades dos raios X característicos que são usados (na técnica de EPMA) para identificar e quantificar os elementos constituintes de uma amostra, estabelecem limites para os elementos que são acessíveis para a análise qualitativa e quantitativa.

H e *He* não produzem raios X, embora *Li* e *Be* o façam, estes tem comprimentos de onda muito grandes e de tão baixa energia que são absorvidos no espécime e componentes do espectrômetro. No caso de análise com emprego de EDS, os raios X destes elementos não produzem pulsos de carga de suficiente magnitude para exceder o ruído no sistema detetor/amplificador. Os raios-X dos elementos *B*, *C*, *N* e *O* podem ser detetados com ambos os tipos de técnicas de análise, EDS e WDS, mas devido às baixas energias envolvidas a sensibilidade limite é da ordem de 1 – 10%, dependendo da matriz na qual estes elementos residem.

Além da baixa energia, o campo fluorescente ω , isto é, a probabilidade de emissão de raios X característicos em lugar de elétrons Auger (que é o processo competitivo) é muito pequeno para os elementos mencionados.

A importância da técnica reside no fato da sua capacidade para obter um alto grau de exatidão ³ em análise quantitativa, melhor que 5% (relativo), mediante o emprego de padrões (puros ou compostos) adequados. Esta capacidade fornece grande flexibilidade ao tratar com amostras de composição arbitrária. Porém, uma análise quantitativa adequada mediante procedimentos de correção usuais (ZAF) é

³O grau de exatidão é definido como o grau no qual, resultados calculados da análise, estão em concordância com o verdadeiro valor do que é medido. Sob condições usuais intensidades de raios X podem ser medidas com uma exatidão de 1 a 2%. Em análise quantitativa é esperada a mesma ordem de magnitude para estimativas da concentração [17].

limitada a elementos com números atômicos maiores que 11 (Na). A extensão dos procedimentos para incluir elementos com $Z < 11$, além do que já foi mencionado, é limitada principalmente pela incerteza dos coeficientes de absorção para estes elementos.

As vezes, é preciso um conhecimento do estado químico dos elementos presentes no espécime. Isto permite, mediante alguns procedimentos de redução de dados, uma determinação indireta de um constituinte mediante cálculos estequiométricos. Mas em casos onde a valência do elemento pode ter múltiplos valores, estes cálculos são incertos. Quando raios-X de baixa energia (0,2-2 keV) são medidos, pequenos deslocamentos são observados na posição do pico correspondente aos comprimentos de onda da radiação do elemento emissor. Estes deslocamentos do valor ideal são observados quando elementos de interesse estão quimicamente ligados de maneira que os níveis de energia dos elétrons das camadas exteriores são alterados pelo estado químico (combinação) do elemento. Devido a este efeito, o espectro de emissão K dos elementos ultraleves são bandas relativamente largas em comparação às *nítidas* linhas dos elementos pesados. Então devido a que os comprimentos dos raios X dos elementos ultraleves dependem da ligação química [10], seria preciso um conhecimento das mudanças na forma e intensidade das bandas de emissão em dependência do estado químico para uma análise quantitativa direta adequada.

Assim, medidas diretas de intensidade de radiação característica na região de raios-X brandos (espectro de emissão K de elementos ultraleves além das emissões das linhas L e M de outros elementos) têm limitações em microanálise eletrônica convencional.

2 DESCRIÇÃO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

2.1 INTRODUÇÃO.

O Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (ou SEM: Scanning Electron Microscope), é um instrumento eletro-óptico para a pesquisa de espécimes volumétricos. É constituído essencialmente pelos seguintes elementos:

Uma unidade de óptica eletrônica que gera o feixe que incide e se desloca sobre a amostra (a coluna do MEV é mostrada na figura 3).

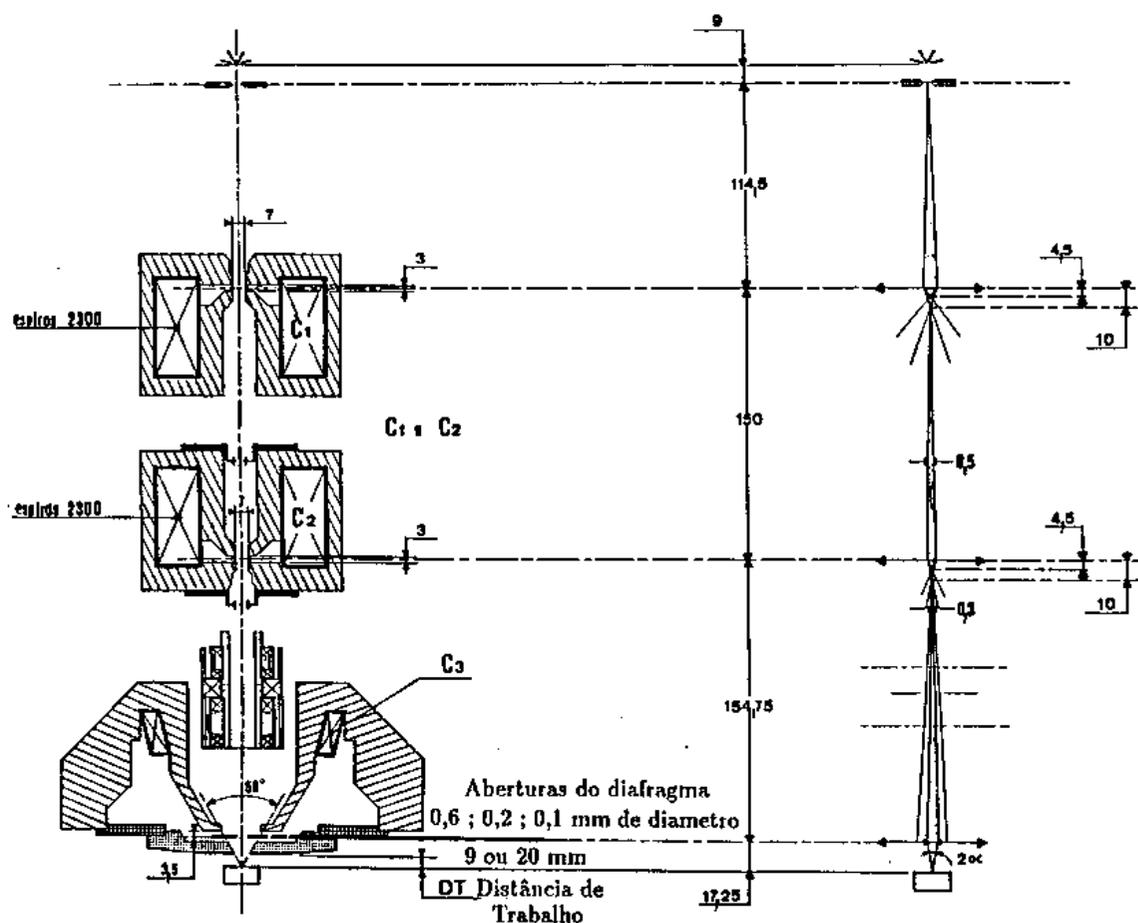


Figura 3: A coluna do MEV.

- Um porta amostras com distintos graus de movimento.
- Uma unidade de deteção dos sinais originados na amostra, seguida de um sistema de amplificação adequado.

- Um sistema de visualização de imagens (tubo de raios catódicos).

A unidade de óptica eletrônica inclui uma fonte emissora de elétrons, um anodo para acelerar os mesmos, e um sistema de lentes para obter um feixe finamente colimado. Ao fazer incidir este feixe sobre a superfície da amostra, é gerada a série de sinais já detalhada na seção 1. A variação de intensidade destes sinais, que pode ser convertida em sinais elétricos por meio de detectores adequados, é que permite a obtenção de imagens. Para isto introduz-se uma série de bobinas deflectoras na unidade óptica eletrônica, que permitem deslocar o feixe de elétrons sobre a amostra de maneira a varrer uma determinada parte de sua superfície.

O mesmo sinal que foi aplicado à bobina defletora é utilizado para varrer, de forma sincronizada, o feixe do tubo de raios catódicos, como em um tubo de televisão corrente. Desta maneira existe uma correspondência ponto a ponto entre a superfície da amostra varrida pelo feixe e a tela de observação.

Se além disso é modulada a intensidade do feixe do tubo de raios catódicos com o sinal elétrico dado por algum dos detectores ter-se-á na tela uma imagem da amostra, nela descreve-se a variação de algum tipo de emissão produzida pela superfície da amostra varrida pelo feixe de elétrons (primário). Por exemplo, se o sinal corresponde à emissão de elétrons secundários, a região brilhante da imagem dada pelo tubo de raios catódicos visualiza os pontos da amostra caracterizados por uma alta emissão secundária. Da mesma maneira, se o feixe é modulado com a emissão correspondente à radiação X característica de um certo elemento, será obtido um mapa da distribuição desse elemento sobre a amostra (que é o caso da microsonda eletrônica).

Em todos os casos a magnificação linear dessa imagem é dada pelo quociente entre a largura da tela de observação e a largura da zona varrida pelo feixe primário. Por exemplo, para uma imagem sobre a tela (de 10cm×10cm), magnificações de 100×, 1000× e 10000× são obtidas mediante varredura do feixe sobre 1mm; 0,1mm e 0,01mm através da amostra respectivamente.

Estes são os princípios gerais nos quais é baseado o MEV. Seu uso é estendido ao estudo de uma ampla gama de superfícies nos campos da metalurgia, biologia, geologia, tecnologia de semicondutores e ciência dos materiais.

2.2 FILAMENTO E GERAÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO.

A fonte de elétrons clássica mais usada é o filamento de tungstênio. Este é aquecido até uma temperatura da ordem de 2800 K por meio de uma corrente elétrica em um ambiente sob vácuo, obtido por uma bomba difusora, da ordem de 10^{-5} torr . Entre o anodo acelerador e o filamento é colocado um eletrodo adicional de controle chamado cilindro de Wehnelt, que faz com que os elétrons emitidos pela zona quente do filamento focalizem em um ponto levemente por baixo do cilindro. Com um desenho adequado e um potencial convenientemente escolhido, o diâmetro desta zona de entrecruzamento pode ser tornada muito menor que o diâmetro da zona emissora de elétrons no filamento. De fato, enquanto que esta última é da ordem de 100 micrômetros, a zona de entrecruzamento pode chegar a 10 micrômetros.

O único caminho para incrementar a corrente máxima possível do feixe é incrementar a voltagem do feixe incidente ou o brilho da fonte de elétrons. O cátodo de hexaboreto de lantânio (LaB_6) fornece um brilho maior, por um fator dez sobre a fonte de tungstênio, e no caso de fontes de emissão de campo (tamanhos de feixe muito pequenos) o brilho é melhorado em vários ordens de magnitude.

Para aumentar a emissão eletrônica é preciso aumentar a temperatura de trabalho do emissor. Na prática isto não pode ser feito além de um limite dado pela resistência mecânica do filamento e a duração do mesmo.

Alguns microscópios utilizam um catodo feito de LaB_6 mas para sua operação estável é preciso um vácuo da ordem de 10^{-6} torr .

O fenômeno de emissão de elétrons, conhecida faz muito tempo, foi aplicado em 1970 para a construção de uma fonte emissora mais potente chamada de catodo frio ou sistema de emissão de campo. Na prática é obtida uma emissão 30 ou 50 vezes maior mas só é possível trabalhar com vácuo da ordem de 10^{-10} torr . A tabela 2 [10] é útil para uma comparação entre os diferentes sistemas de geração do feixe, note-se principalmente os brilhos obtidos e os níveis de vácuo necessários.

Tipo catodo	Diâmetro feixe	Brilho (A/cm^2sr)	T (K)	Vácuo(torr)
Fil.Tungstenio	50Å	7×10^4	2850	5×10^{-4}
Fil. LaB_6	25Å	6×10^6	2000	1×10^{-6}
Emissão campo	5Å	2×10^9	Ambiente	1×10^{-9}

TABELA 2.

2.3 SISTEMA DE LENTES ELETRÔNICAS.

Um microscópio eletrônico de varredura pode utilizar duas, três ou quatro lentes óptico-eletrônicas que têm a mesma função : diminuir o diâmetro do feixe de elétrons que é obtido do filamento até incidir sobre a amostra.

A lente condensadora tem como finalidade produzir uma boa focalização do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra de maneira de permitir condições de iluminação ótima. Isto depende do comprimento focal da lente, que é controlado variando a corrente que circula pelas espiras, para uma voltagem de aceleração determinada.

Assim então elétrons gerados desde um catodo termoiônico ou de emissão de campo são acelerados por uma voltagem de 1-50 kV aplicados entre catodo e anodo. A mínima seção do feixe com um diâmetro da ordem de 10-50 μm para emissão termoiônica e 10-100 nm para emissão de campo é demagnificada pelo sistema de lentes de maneira que um feixe eletrônico de diâmetro 1-10 nm transportando uma corrente de $10^{-10} - 10^{-12} \text{ A}$ é formada na superfície da amostra. Para modos de operação que precisam uma corrente de feixe maior da ordem de $10^{-9} - 10^{-8} \text{ A}$ o diâmetro do feixe é incrementado.

O microscópio eletrônico do Laboratório de Microscopia Eletrônica do DFA/IFGW (LabMic) apresenta um duplo condensador do tipo eletromagnético (vide figura 3) o qual é constituído por duas lentes idênticas. Uma terceira lente condensadora com três aberturas intercambiáveis (0,6; 0,2 e 0,1 mm) constituem a lente objetiva. A distância de trabalho da objetiva pode ser de 9 a 20 mm.

2.4 SISTEMA DE VARREDURA.

Consiste em um conjunto de bobinas colocadas junto à última lente e produz um campo de deflexão simples ou duplo que pode ser eletrostático ou magnético e que faz varrer o feixe eletrônico sobre a superfície da amostra nas direções X e Y.

O mesmo sinal que é aplicado às bobinas defletoras é utilizado para varrer em forma sincronizada o feixe do tubo de raios catódicos.

2.5 SISTEMA DE DETEÇÃO.

Se utiliza um mesmo detetor para elétrons secundários e elétrons retrodispersos. Estes são detetados mediante um cristal cintilador e um tubo fotomultiplicador. Cada elétron excita o cristal cintilador e produz um fóton luminoso, que ao passar pelo fotomultiplicador é convertido numa cascata de elétrons fazendo assim uma pré-amplificação do sinal ($10^4 - 10^5$ vezes) com um nível de ruído muito pequeno. Estes elétrons produzem um pulso elétrico que é amplificado pelo sistema eletrônico subsequente. Os elétrons secundários tem uma energia muito baixa (10-50 eV) por isso é preciso fornecer uma alta voltagem (1-3 kV) a uma grade que se antepõe ao detetor. Desta maneira os elétrons secundários que chegam ao detetor são acelerados para o cristal cintilador.

Os elétrons retroespalhados tem uma alta energia, praticamente a mesma do feixe primário, não sendo necessário a voltagem para captá-los.

As radiações X características são analisados mediante um espectrômetro de raios-X atuando neste caso o microscópio como uma microssonda.

2.6 SISTEMA DE PROJEÇÃO DE IMAGENS.

As imagens obtidas são projetadas em dois tubos de raios catódicos que funcionam em sincronismo com a varredura eletrônica da amostra.

Um deles tem uma tela de grande persistência, na qual é observada a amostra fixando o tempo da varredura em 10 segundos e tendo uma imagem de 500 linhas. A tela do outro tubo é de pouca persistência e alta resolução, nela são registradas as imagens e é utilizada com uma varredura mais lenta, geralmente de 50 segundos, obtendo uma imagem de 1000 linhas. Acoplada a esta segunda tela tem-se uma câmara fotográfica.

As duas telas são do mesmo tamanho (100 mm por 100 mm), sendo este portanto o tamanho máximo da imagem, mas que pode ser reduzido a qualquer dimensão até um mínimo de 10 mm por 10 mm em qualquer parte da tela fluorescente.

3 PRINCÍPIOS DE ESPECTROMETRIA DE RAIOS X.

3.1 INTRODUÇÃO.

A espectrometria de raios X é um método de análise qualitativa e quantitativa para elementos químicos, baseado nas medidas de comprimentos de onda e intensidades de linhas espectrais de raios X emitidos por excitação de uma amostra.

Mediante o uso de um espectrômetro de raios X o valor analítico do MEV é aumentado notavelmente para a caracterização de materiais, permitindo a análise química da amostra juntamente com a sua visualização topográfica superficial.

A excitação de cada elemento químico na amostra produz uma emissão de raios X de comprimentos de onda característicos para o mesmo (base da análise qualitativa) e intensidades relacionadas à sua concentração (base da análise quantitativa).

A espectrometria de raios X envolve quatro etapas:

- Excitação da amostra obtendo-se o espectro de linhas características do elemento de interesse na amostra.
- Isolamento da linha analisada utilizando um ou uma combinação de: dispersão por cristal (segundo comprimento de onda) ou dispersão por energia mediante um analisador de pulsos.
- Detecção, medida e leitura de intensidade da linha de interesse envolvendo o detetor, amplificadores, analisador de pulsos e o medidor de intensidade.
- Redução de dados de intensidade de raios X, em concentração analítica.

3.2 EXCITAÇÃO DE RAIOS X NA AMOSTRA.

Existem muitas maneiras de excitar raios X em amostras. Em espectrometria de raios X convencional a excitação é devida à irradiação da amostra por tubos de raios X.

Com o microscópio eletrônico dispõe-se de um feixe de elétrons altamente colimado que ao incidir sobre uma pequena região da amostra produz excitação local com a subsequente geração de raios X. Descrevemos brevemente o fenômeno físico da interação feixe-amostra na seção 4.

3.3 SISTEMA DE SEPARAÇÃO DE LINHAS ESPEC- TRAIS.

Temos dois caminhos para separar as linhas características de raios X dos diferentes elementos contidos num espécime: dispersão por comprimento de onda com espectrômetro de cristal (WDS:Wavelength-Dispersive Spectrometer) e dispersão por energia com detectores eletrônicos (EDS:Energy Dispersive Spectrometer).

Como é ilustrado na figura 4, o WDS é um aparelho de focalização .

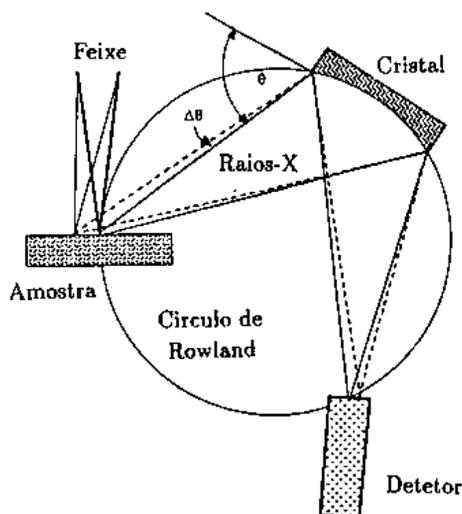


Figura 4: *Espectrômetro dispersivo por comprimento de onda WDS*

A condição exata de focalização somente é obtida quando o ponto de emissão de raios X sobre a amostra, o cristal difractor e o detetor ocupam posições apropriadas sobre o círculo de focalização , conhecido como círculo de Rowland. Devido ao fato de que o cristal tem uma largura (perpendicular ao plano da figura) da ordem de 1cm, a condição exata de focalização é realmente satisfeita ao longo de um vetor no plano da amostra e paralelo ao raio de curvatura da seção cilíndrica do cristal. Quando o feixe incide fora do círculo de Rowland, longe da linha de focalização exata, a condição geométrica necessária para satisfazer a lei de Bragg não é estabelecida e o espectrômetro fica desintonizado do pico desejado do comprimento de onda de interesse e a intensidade de raios X medida é diminuída.

No modo WDS, um cristal de espaçamento conhecido, d , separa os raios X de acordo à lei de Bragg:

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

nesta expressão λ é o comprimento de onda, n é a ordem de difração e θ é o ângulo de difração ; de maneira que em um ângulo de difração de θ (ângulo de coleção 2θ), raios X de comprimentos de onda específicos são detetados. Para cobrir a faixa total, os difractômetros são usualmente equipados com vários cristais. A resolução destes cristais para separar raios X de diferentes comprimentos de onda é muito boa (da ordem de 10 eV), mas sua eficiência é muito pobre. Para melhorar a eficiência da coleção cristais curvados são usados.

Variando θ de 0° a 90° o comprimento de onda λ difractado muda para satisfazer a relação de Bragg. Então o espectro total pode ser difractado sequencialmente.

Os comprimentos de onda λ característicos presentes no espectro dependem dos elementos presentes na amostra e as intensidades dependem da composição relativa, infelizmente a relação entre intensidade e composição se afasta do comportamento linear.

Há duas limitações sobre a faixa de comprimentos de onda λ (feita a escolha de um detetor apropriado). λ_{min} gerado depende da energia dos elétrons do feixe segundo a relação :

$$\lambda_{min} = 12398/E \text{ (com } \lambda \text{ em } \text{Å} \text{ e } E \text{ em eV)}.$$

Assim, para $E=25keV$ ($V=25kV$), $\lambda_{min} = 0.5\text{Å}$.

Teóricamente λ_{max} que pode ser difractado depende do espaçamento d quando $\theta \rightarrow 90^\circ$ e então $\lambda_{max} = 2d$ (devido a considerações mecânicas não é possível atingir 2θ e $\lambda_{max} \approx 1,8d$).

Neste modo (WDS), podemos trabalhar com altas taxas de excitação de raios X e correntes do feixe de $10^{-8} - 10^{-7} A$, ainda que o diâmetro da sonda eletrônica seja grande, $0.1 - 1 \mu m$.

Na figura 5 é ilustrado como raios X dos diferentes elementos presentes na amostra são detetados simultaneamente no modo EDS para uma varredura da posição 1 à posição 2.

Este modo consiste em um detetor, geralmente um cristal de silício com difusão de lítio, $Si(Li)$, um analisador multicanal e a eletrônica associada. A dispersão por energia é o processo de distinguir os raios X característicos dos elementos da amostra de acordo a suas energias. É baseado na proporcionalidade entre energia do fóton e amplitude do pulso gerado e depende para seu sucesso da resolução do detetor. A resolução em detetores de estado sólido (a semilargura da amplitude do pulso) é

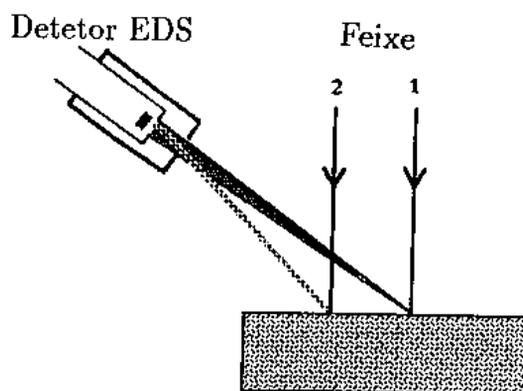


Figura 5: *Espectrômetro dispersivo por energia EDS.*

limitada a uns 200eV devido ao ruído eletrônico.

No modo EDS, a energia de um fóton de raios X é convertida em um pulso elétrico mediante uso do cristal de $Si(Li)$. Uma voltagem aplicada ao cristal coleta esta carga, a qual é proporcional à energia do fóton incidente. Este pulso é amplificado, convertido a um pulso de voltagem e levado a um analisador multicanal. O analisador separa os pulsos de acordo a sua energia e os armazena na memória do canal correspondente. O espectro resultante é logo registrado.

O EDS opera em um modo “line-of-sight”, diferentemente do WDS, não envolve um processo de focalização. Neste caso, o detector vê diretamente a amostra e mede todos os raios X característicos simultaneamente, sendo assim possível estabelecer rapidamente que elementos estão presentes na amostra. A diferença do EDS onde tem lugar uma detecção simultânea de todos os elementos presentes na amostra, em WDS é detetado um elemento de cada vez. Microanálise de raios X segundo espalhamento em energia (EDS) em MEV é principalmente feito usando detectores de $Si(Li)$. Este detector com uma resolução de 150–200eV de energia do quantum de raios X, $E_x = h\nu$, tem a desvantagem que linhas características vizinhas são menos separadas e a sensibilidade analítica é menor que em WDS; além disso, como os quanta característicos de raios X são emitidos isotropicamente apenas um pequeno ângulo da ordem de $10^{-2}sr$ é coletado; com um WDS, o ângulo sólido é uma ou duas ordens de grandeza menor. (Em EELS elétrons que são dispersados inelásticamente por processos de ionização são concentrados em pequenos ângulos de dispersão e o espectrômetro tem uma grande eficiência na coleção de ordem de 10 – 50%).

Para análise de elementos ultraleves, devido à baixa intensidade de radiação gerada, são utilizados espectrômetros por comprimento de onda (WDS) em virtude de sua inerente melhor razão sinal/ruído e a sua amplamente melhor situação de contagem comparada com EDS. Além disso, não é apenas ser o tempo morto umas 10 vezes menor, o que permite contagens que excedem 100.000 cps mas a discriminação estreita em energia do processo de difração que pode ser aplicada ao constituinte de interesse usando WDS.

Com EDS a taxa de contagem é aplicada ao espectro total de raios X que atinge o detetor de estado sólido.

O CRISTAL ANALISADOR.

O cristal analisador é a parte mais importante do espectrômetro (no modo WDS), realiza a dispersão espacial do espectro de comprimentos de onda que nela incidem para sua posterior detecção.

Em princípio, o maior comprimento de onda que um cristal pode difractar é igual a duas vezes o espaçamento interplanar ($2d$), pois da lei de Bragg, temos:

$$n\lambda \leq 2d \sin(\theta) \leq 2d$$

Segue-se que para dispersão de grandes comprimentos de onda grandes valores de $2d$ são requeridos.

Entre os primeiros cristais usados para dispersar radiação de elementos leves, está incluído o filme multicamada de estearato de chumbo (Lead Stearate Decanoate: LSD) convencional. Este cristal tem um espaçamento $2d$ de aproximadamente 100 Å.

Quando é usado LSD depositado sobre mica tem-se a vantagem de ser utilizada a mica como cristal difractor para radiação branda e dura, e o LSD para radiação ultra branda. Usando a terceira e quinta ordens de difração deste cristal LSD-mica, é possível cobrir uma região de comprimentos de onda entre 0,4 e 70 Å em uma faixa angular de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Consequentemente é coberta uma faixa de elementos desde B($Z=5$) até U($Z=92$) sem trocar o cristal do espectrômetro. Ordens indesejadas podem ser separadas usando discriminadores de pulsos altos.

Em vista de problemas apresentados para a medida de intensidade da radiação K excitada em elementos ultraleves, tais como taxas de contagem muito baixas assim como razões sinal/ruído baixas, foram desenvolvidos cristais sintéticos multicamadas

que provêm intensidades de pico 2-15 vezes maiores que os correspondentes convencionais LSD, e que ao mesmo tempo suprimem fortemente reflexões de alta ordem facilitando a determinação de fundo.

Um bom cristal analisador deve ter principalmente as seguintes características: alta resolução, alta intensidade difratada, alta razão sinal/ruído.

RESOLUÇÃO.-Uma alta resolução é desejável para minimizar interferência espectral.

A resolução de um cristal é a capacidade que este tem para separar duas linhas espectrais de comprimentos de onda semelhantes. Pode ser expressado como o valor recíproco da semilargura relativa do pico difratado de uma radiação monocromática ($R = \lambda/\Delta\lambda$). No caso do LSD (considerando que fosse um cristal perfeito) a resolução é proporcional ao número de camadas. Porém, aumentando o número de camadas é mais provável um maior número de imperfeições no cristal.

A melhor resolução disponível no modo EDS (de 150-170 eV) é muito pobre comparada com aquela do modo WDS (ao redor de 10 eV). Na prática, porém, a pequena resolução em energia do EDS não é uma severa limitação devido que a maioria dos elementos acima do fluor ($Z=9$) são facilmente detetados.

Analizadores EDS tem sido usados para detetar elementos abaixo do oxigênio ($Z=8$), embora problemas sejam encontrados quando elementos excitados que emitem fótons de energias muito parecidas coexistem na amostra. Por exemplo, para elementos ultraleves temos que as linhas K de B, C, N, O ficam na faixa 190-530 eV. Estes elementos estão usualmente presentes com outros elementos de números atômicos maiores de maneira que as linhas L e M destes elementos de Z mais alto interferem com a detecção absoluta dos elementos de Z menor. Esta é uma grande dificuldade na detecção de elementos ultraleves. Outros fatores que limitam a detecção deste tipo de elementos são a eficiência do cristal e o ruído eletrônico. Melhores detetores e eletrônica (ruído inferior) podem levar a níveis de detecção comparáveis a sistemas WDS (com limite de detecção até o B).

INTENSIDADE DIFRATADA.-Uma alta intensidade difratada é desejável para fornecer alta precisão estatística em relativamente curtos tempos de contagem,

para a detecção de níveis mínimos de concentração e para uma rápida varredura em pontos de interesse sobre a amostra.

A figura 6 mostra o perfil substancialmente gaussiano de um pico difratado e é ilustrada a razão de intensidades difratada a incidente, P , a semilargura W e a razão de intensidades integrada, R (a área sob a curva é denominada também coeficiente de reflexão integral).

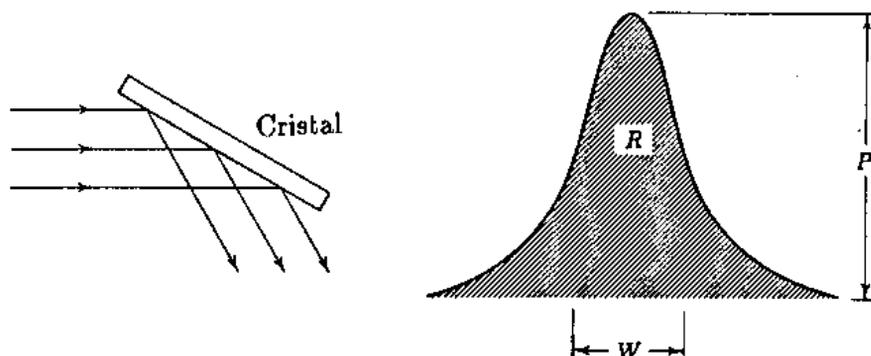


Figura 6: Parâmetros de um cristal para difração de um feixe paralelo e monocromático de raios X.

Estes parâmetros podem variar amplamente ainda em cristais do mesmo material cortados no mesmo plano cristalográfico. Assim por exemplo para a linha CuK_{α} temos os parâmetros do cristal LiF mostrados na tabela 3.

	$W(seg)$	$P(\%)$	$R(rad)$
LiF (Clivada)	14	40	3×10^{-5}
LiF (Desgastada)	120	50	4×10^{-4}

TABELA 3

No caso do EPMA, a intensidade difratada é sempre proporcional a P devido que a fonte puntual de radiação tem uma dispersão angular desprezível. Diferente é o caso da fonte estendida em fluorescência de raios X onde a intensidade é proporcional a R .

A intensidade no EPMA está também relacionada com a voltagem do feixe de elétrons, a corrente do feixe e a produção de raios X de cada elemento. Assim por

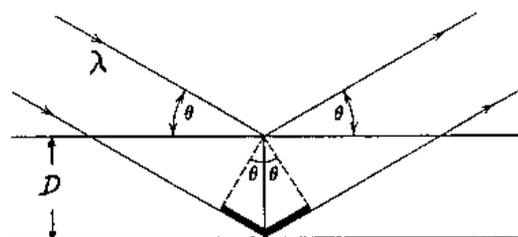
exemplo, para a linha CuK_{α} e uma voltagem do feixe de $25kV$, tem-se produção de 2×10^{-4} fótons por segundo por elétron incidente.

RAZÃO SINAL/RUÍDO.-A contribuição do cristal para o ruído de fundo é devido ao fato que quando o cristal dispersa os raios X que incidem sobre ele, são excitados os elementos dos quais o cristal está composto com a emissão de um espectro próprio característico.

Para poder avaliar uma ampla faixa de comprimentos de onda é necessário o emprego de diferentes cristais difratores. Nós dispomos dos cristais denominados: LiF (Fluoreto de Lítio), PET (Penta Eritritol), TAP (Phtalatoacido de Túlio) e ODPb (Octadecanoato de Chumbo). As suas características são mostradas na tabela 4.

CRISTAL	$2D(\text{Å})$	$K \times 10^{-4}$
LiF	4,0267	0,58
PET	8,75	1,44
TAP	25,745	21,8
ODPb	100,7	175

TABELA 4



As relações de reflexão são :

$$\text{sen}(\theta) = \frac{N \lambda}{2 D_N} \quad , \quad D_N = D \left(1 - \frac{K}{N^2}\right)$$

referidas ao diagrama mostrado ao lado da tabela 4.

3.4 SISTEMA DE DETEÇÃO.

Um sistema adequado deve transformar os fótons de raios X detetados em sinais elétricos, luminosos ou de algum outro tipo com grande eficiência.

Além de detetores de raios X, o MEV pode ser equipado com detetores para elétrons retroespalhados, elétrons Auger, eletroluminiscência (visível, UV, IV).

Em detetores gasosos, os raios X ionizam átomos do gás produzindo pares íon-elétron, enquanto que em detetores semicondutores de estado sólido, os raios X

elevam elétrons da banda de valência para a banda de condução criando pares elétron-buraco.

O sistema de detecção pode produzir uma corrente contínua proporcional à intensidade de raios X incidentes ou em um pulso discreto de corrente por cada fóton detetado.

O sistema detecção -leitura pode ser *instantâneo*, indicando intensidade instantânea diretamente ou *integrada* (cumulativa), acumulando os sinais elétricos gerados pelos raios X para um dado intervalo de tempo.

3.5 REDUÇÃO DE DADOS.

A conversão de dados de intensidade de raios X em concentração analítica, envolve o desenvolvimento de esquemas para calibração mediante modelos empíricos ou para correções baseadas em modelos matemáticos. Isto será visto em detalhe na seção 6.

4 INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM SÓLIDOS.

4.1 INTRODUÇÃO.

A dificuldade de um tratamento quantitativo para tratar a interação de elétrons com sólidos, leva a incorporar aos modelos, fundamentos qualitativos e resultados empíricos.

No MEV um feixe de elétrons impinge na superfície de uma amostra. Cada um destes elétrons primários interage diferentemente dependendo da natureza de sua primeira interação e da distribuição de todos os outros elétrons no sólido. Alguns elétrons penetram no sólido a profundidades da ordem de 1 micrometro (o alcance pode variar de 0,1 a 10 micrometros dependendo da energia do feixe de elétrons e da densidade do alvo). Dado que as colisões são com outros elétrons (devido à voltagem de operação do MEV), estas interações podem resultar em grandes perdas de energia ou marcadas mudanças na direção, ou seja, os elétrons podem ser espalhados para trás escapando da superfície por onde ingressaram. Estes são chamados elétrons refletidos (RE) ou elétrons retroespalhados (BSE). Alguns dos elétrons primários (PE) excitam elétrons secundários que abandonam a superfície (SE). A profundidade média de escape dos SE é aproximadamente $10^{-3}\mu\text{m}$ em metais (vide figura 7).

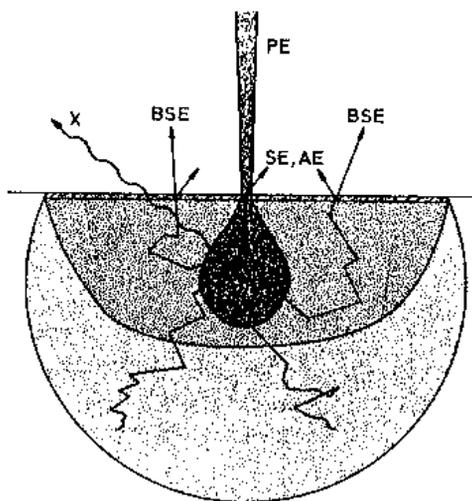


Figura 7: Profundidade de escape de alguns produtos da interação .

Com a finalidade de desenvolver procedimentos com a microanálise eletrônica, é preciso formular um modelo para a interação do feixe de elétrons com o espécime.

Mediante tal modelo pode-se descrever quantitativamente alguns dos produtos da interação feixe-espécime:

- Raios X característicos.
- Bremsstrahlung.
- Elétrons secundários.
- Elétrons retroespalhados.

Existem ao menos quatro diferentes aproximações para modelar estas interações :

- Equações analíticas simples baseadas sobre seções eficazes de dispersão .
- Simulação de trajetórias eletrônicas pelo método de Monte-Carlo.
- Cálculo de transporte de elétrons.
- Teoria de difração dinâmica.

No que segue introduzimos alguns conceitos necessários ao tratar este tipo de interações . Nas seções 5 e 6 introduzimos algumas equações analíticas.

4.2 INTERAÇÕES ELÁSTICA E INELÁSTICA.

Dispersões elástica e inelástica são processos de interação atômica elementar. Longe de ter no material um processo de dispersão singular, temos uma completa difusão de elétrons causada pela gradual perda de energia dos elétrons e pelo espalhamento lateral devido a múltiplas dispersões elásticas de grande ângulo. As colisões elásticas ocorrem muito mais frequentemente que as inelásticas. Colisões inelásticas podem ter um efeito apreciável sobre a dispersão de elétrons incidentes em elementos de número atômico menor que sete.

Em um evento de dispersão singular o elétron incidente pode passar tão perto do núcleo que os elétrons orbitais tem pouco efeito, e a dispersão do elétron incidente, usualmente através de um grande ângulo, pode ser calculada pela expressão original de Rutherford.

Agora, se o elétron incidente passa através da parte exterior do átomo onde o campo do núcleo é blindado em maior ou menor intensidade, então o cálculo de dispersão dependerá do modelo de como o campo blindado pelos elétrons orbitais muda com a distância ao centro do átomo.

Quando a distância de aproximação mínima é grande comparada às distâncias atômicas, o átomo reage como um todo ao campo do elétron incidente (interação coulombiana principal).

Se a distância de aproximação mínima é comparável às dimensões atômicas, o spin deve ser levado em conta para a probabilidade de colisão. Também deve ser levado em conta o fenômeno de "exchange".

Para distâncias de aproximação mínimas menores que as dimensões atômicas, há perdas radiativas e a radiação emitida, chamada de radiação de frenagem, cobre o espectro inteiro de energias até a energia máxima, E_0 , do feixe de elétrons incidente.

A eletrodinâmica quântica determina que:

- i) $E_0 \gg (h\nu)$; (ou seja, é emitido um grande número de quanta de baixa energia).
- ii) De vez em quando é emitido um fóton de energia comparável com E_0 .

O espectro resultante é referido como espectro branco, contínuo ou Bremsstrahlung (aqui usaremos o termo contínuo para referirnos a este espectro resultante). A intensidade relativa em função de E é dada por:

$$I(E) = C Z (E_0 - E)$$

em que Z é o número atômico do alvo e C uma constante (vide figura 8).

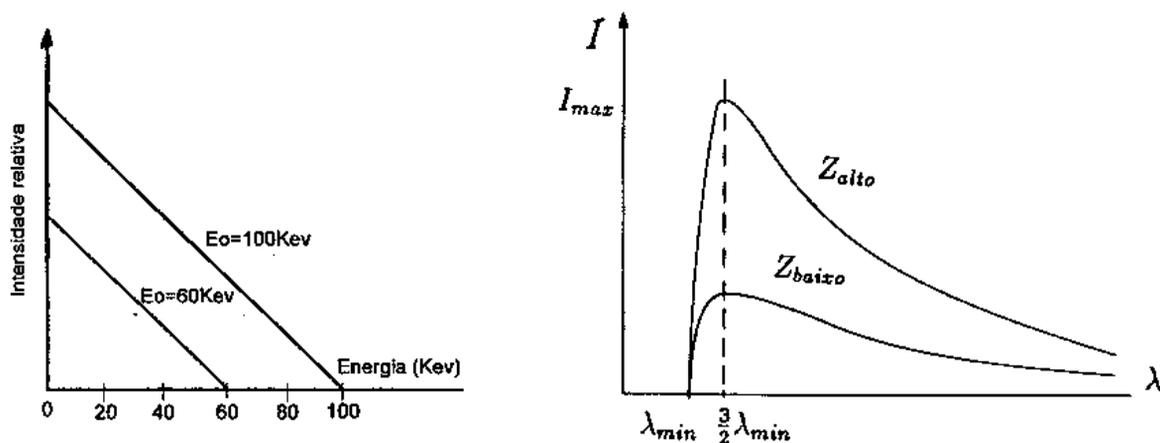


Figura 8: Espectro contínuo.

λ_{Imax} ocorre em aproximadamente $1,5\lambda_{min}$ e é referida para efeitos práticos como o comprimento de onda efetivo para o contínuo.

Para propósitos de nomenclatura (vide figura 9) mencionemos que a linha $K\alpha_1$ (transição $L_3 - K$) é aproximadamente 10 vezes mais intensa que a linha $K\alpha_2$ ($L_2 - K$) e umas 4 vezes maior que a linha $K\beta_1$ ($M_3 - K$). Esta linha $K\alpha_1$, que em geral é a mais intensa, é a principal linha usada em EPMA. Tem-se também que a linha $L\alpha_1$ (transição $M_5 - L_3$) é 10 vezes mais intensa que a linha $L\alpha_2$ ($M_4 - L_3$) e 100 vezes maior que $L\beta_{15}$ ($N_4 - L_3$), também é 10 vezes mais intensa que a linha $L\gamma_1$ ($N_4 - L_2$).

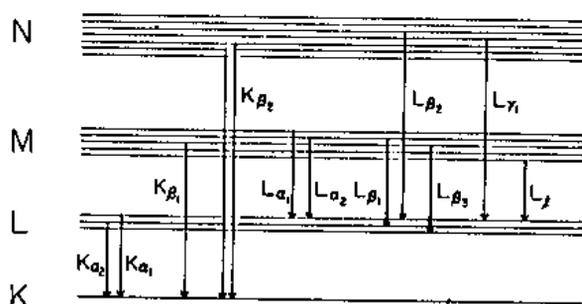


Figura 9: *Linhas espectrais.*

Falamos sobre a interação de elétrons incidentes com um gás de elétrons em um sólido e sobre a interação com o átomo como um todo. Vejamos agora que acontece quando na interação, uma vacância é formada por ionização de uma camada interna do átomo.

Logo que um elétron incidente tira um elétron, digamos da camada K , temos o estado (vacância) representada na figura 10 parte (a) que denominaremos estado inicial.

Pode acontecer que um elétron no nível L_3 preencha a vacância em K com a emissão de um fóton de raios X (linha $K\alpha_1$) com uma probabilidade ω_K . Com probabilidade complementar $(1 - \omega_K)$ ocorre um processo alternativo que é a emissão de elétrons Auger durante uma transição sem radiação (nem sequer intermediária como é mencionado em alguns livros).

Para elementos de número atômico baixo $\omega_K \rightarrow 0$ ou seja, a probabilidade de

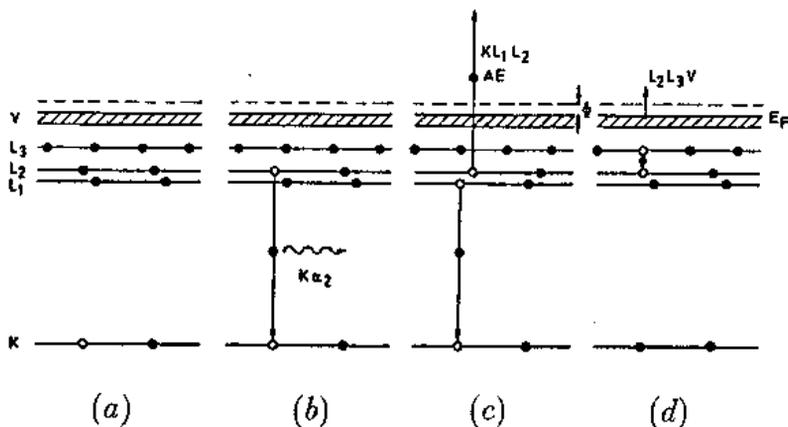


Figura 10: (a) Vacância criada, (b) Emissão de raios-X, (c) Emissão de elétrons Auger, (d) Transição Coster-Kronig.

emissão de raios X é baixa enquanto que a produção de elétrons Auger é muito favorecida.

Para os níveis L temos tres probabilidades ω_{L_1} , ω_{L_2} e ω_{L_3} , sendo esta última a mais importante devido que a linha $L\alpha_1$ é a mais intensa da série.

Semelhante aos elétrons Auger, há transições sem radiação de elétrons de níveis mais altos de uma sub-camada a níveis inferiores, estas são chamadas de transições Coster-Kronig e afetam o número de vacâncias nas sub-camadas, sendo estas vacâncias produzidas pela colisão de elétrons.

Em resumo os estados finais possíveis são :

EMISSÃO DE RAIOS X.

Por exemplo na situação mostrada na figura 10 parte (b) para a transição $L_2 - K$ temos a emissão da linha $K\alpha_2$.

EMISSÃO DE ELÉTRONS AUGER.

Temos a situação representada na figura 10 parte (c) onde um elétron da sub-camada L_1 cai ao nível K com uma disponibilidade de energia $(E_K - E_{L_1})$ que é usada para emitir um elétron da sub-camada L_2 .

TRANSIÇÕES COSTER-KRONIG.

Para ilustrar a transição Coster-Kronig consideremos os estados inicial e final mostrados na figura 10 parte (d).

O estado inicial é produzido por uma colisão de um elétron incidente com o elétron emitido em L_2 (vacância). No estado final, um elétron do sub-nível L_3 desce ao nível L_2 deixando uma vacância em L_3 . A diferença de energia ($E_{L_3} - E_{L_2}$) pode ser transferida a algum elétron na periferia atômica. Por exemplo, se a energia é transferida a um elétron de valência dando lugar à transição (L_2L_3V), ter-se-á um elétron com essa energia.

Nestes diferentes processos vão sendo criadas novas vacâncias que dão lugar a outra série de processos similares mas que envolvem energias menores. Isto é, uma cascata de emissões.

Uma outra situação possível acontece com átomos duplamente ionizados. Por exemplo, se um elétron incidente cria uma vacância K , um elétron da camada L pode cair com a emissão de um fóton, deixando uma vacância, mas se em lugar da emissão do fóton, é emitido um elétron Auger da camada L então ficarão duas vacâncias nessa sub-camada. O átomo fica então em um estado LL . Se logo um elétron da camada M cai em uma vacância em L o átomo ficará em um estado LM .

Se um elétron incidente expulsa dois elétrons da camada K ter-se-á um estado KK . É de se esperar que transições nestes átomos duplamente ionizados terão linhas levemente diferentes daquelas para átomos singularmente ionizados. Tais linhas são conhecidas como linhas satélites.

Para elementos de número atômico alto e intermediário, as linhas satélites tem intensidades muito baixas. Porém, para elementos de número atômico baixo elas podem ser relativamente intensas. Por exemplo, a linha $Al s K\alpha_3$ (aqui s denota linha satélite) que resulta da transição $LK - LL$ tem aproximadamente 10% da intensidade da linha $Al K\alpha_{1,2}$.

Esmail [18]⁴ descreve um método para a detecção de elementos leves. O método é baseado no fato de que quando um elemento pesado se combina com um elemento leve, linhas satélites aparecem mais perto às linhas diagrama (não espectrais) que as que se originam de transições de elétrons desde sua camada de valência. A

⁴"Detection of Light Elements by X-ray Emission Spectroscopy with use of Low-Energy Satellite Peaks", ANALYST, London 98,725-31 (1973).

diferença de energia entre as linhas satélites e linhas diagrama é característica do elemento leve da liga e é aproximadamente 5; 9; 14 e 20 elétronvolts para C , N , O e F respectivamente. Assim elementos leves combinados com um elemento pesado podem ser identificados medindo o comprimento de onda das linhas satélites do elemento pesado.

4.3 PROCESSOS EM PROFUNDIDADE.

Na figura 1 estão representados os principais processos em profundidade devido à interação de um feixe de elétrons na amostra.

Como a curva do rendimento de elétrons emitidos pela amostra passa por um mínimo (≈ 0) para energia em torno de 50 eV , convencionou-se que o limite de energia emitida pelos elétrons secundários (entre SE e BSE) é 50 eV . O amplo espectro de BSE entre 50 eV e E_0 é causado pela desaceleração de elétrons que sofreram múltiplas perdas de energia e múltiplas dispersões através de grandes ângulos.

Elétrons Auger e elétrons secundários, SE, são altamente susceptíveis à dispersão elástica e inelástica e podem abandonar o espécime apenas de uma camada superficial muito delgada, da ordem de alguns poucos nanômetros. Porém, eles são gerados não só pelos elétrons primários incidentes mas também pelos elétrons retroespalhados (BSE). A profundidade de informação de BSE (R_x) é da ordem da metade do alcance dos elétrons, $R/2$ (vide figura 1).

Os elétrons LLE (low-loss electrons) em uma janela de energia de $10\text{-}100\text{ eV}$ antes de E_0 , podem apenas abandonar a superfície desde uma fina camada superficial comparável a aquela de ES ou de elétrons Auger.

Além destes processos mencionados tem-se processos que envolvem a geração de raios X e estamos interessados em detectar os raios X característicos de um elemento determinado. Estes podem ser somente excitados em um volume no qual a energia dos elétrons excede a energia de ionização da camada interna envolvida. Porém, raios X excitados em átomos de um elemento "a" podem ser absorvidos por átomos de um elemento "b" se a energia dos quanta do elemento "a" é maior que a energia de ionização dos átomos "b". A consequência é a emissão secundária de raios X ou fluorescência de raios X (vide figura 11). O volume de informação de fluorescência de raios X depende da absorção tanto do feixe de elétrons primários como da absorção de radiação secundária e pode exceder o alcance de elétrons, R (vide figura 1).

Em resumo, se uma linha espectral de interesse é excitada, ela pode sofrer absorção e então não ser avaliada pelo espectrômetro com a consequente falta de contagem. Também pode acontecer que outras linhas diferentes sejam excitadas e que estes fótons sejam absorvidos pelo elemento de interesse produzindo as linhas características sob estudo. Assim, é importante ter um coeficiente que permita medir

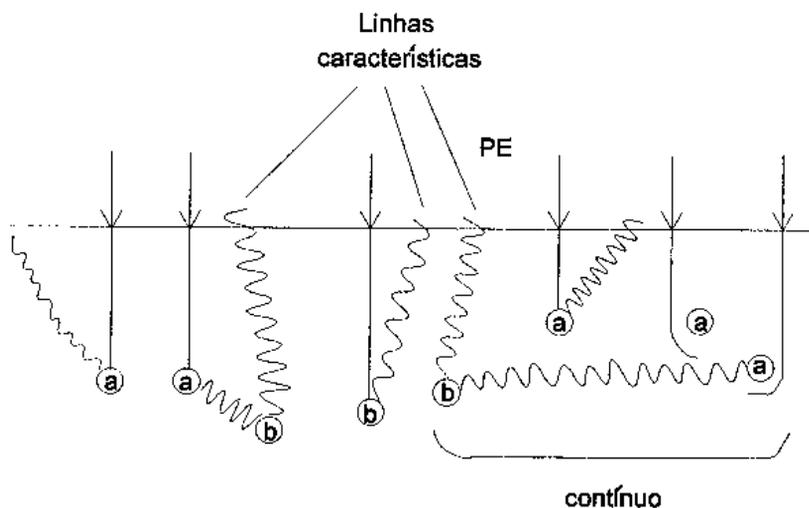


Figura 11: *Fluorescência de raios X.*

estes fatos. Este coeficiente é o coeficiente de absorção. O coeficiente de absorção linear depende da densidade do material. Um coeficiente de absorção mais fundamental é o coeficiente de absorção em massa, que é obtido dividindo o coeficiente de absorção linear pela densidade, ρ , do material ficando assim independente de ρ .

O elétron incidente em um meio pode perder energia por colisões ou por emissão de radiação branca (bremsstrahlung).

Quando um fóton de energia E , interage no seio do material, transfere a este uma energia que denominaremos E_{tr} , uma parte desta é absorvida pelo meio, E_{ab} . Então da E_{tr} transferida como energia cinética aos elétrons do meio, E_{ab} é absorvida, e a diferença $E_{tr} - E_{ab}$ é irradiada como bremsstrahlung. O restante $E - E_{tr}$ é dispersada dentro do material.

Na figura 12 está esquematizado o acontecimento de processos em cascata que tem lugar quando um feixe de elétrons impinge sobre a superfície da amostra.

E_{tr} ou E_{ab} são melhor entendidas a partir de processos fundamentais. Veremos aqui os dois mais importantes (para a faixa de energias de nosso interesse).

PROCESSO FOTOELÉTRICO: Quando um fóton de energia $h\nu$ colide com um átomo e expulsa um dos elétrons ligados K, L, M, ..., o elétron expulso é chamado de fotoelétron e emerge com energias $h\nu - E_s$, onde E_s é a energia de ligação do elétron, o átomo é levado a um estado excitado e emite radiação característica ou elétrons Auger quando retorna ao estado base. Dada a natureza descontínua deste fenômeno atômico, tem lugar uma mudança no coeficiente de atenuação em massa.

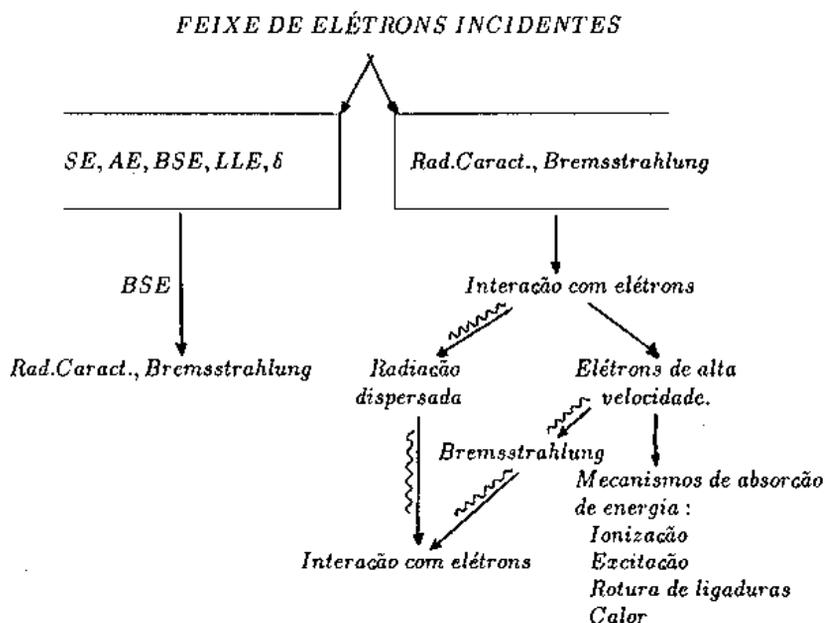


Figura 12: *Processos em cascata.*

Por exemplo, considere-se como material um alvo de *Pb*. Para uma amostra deste elemento a energia de ligação na camada *K* é de 88 keV , abaixo desta energia o fóton não tem suficiente energia para ejectar um elétron-*K* e a emissão fotoelétrica é limitada às camadas *L* e *M*. Justamente acima de 88 keV os elétrons-*K* podem ser ejectados e a absorção é incrementada por um factor de 5 (temos então uma discontinuidade). Assim, em 88 keV o coeficiente de absorção fotoelétrica aumenta de $0.184 \text{ m}^2/\text{Kg}$ a $0.748 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Este incremento é devido a participação dos dois elétrons da camada *K*.

Os elétrons-*L* e *M* contribuem com $0.184 \text{ m}^2/\text{Kg}$ enquanto que os dois elétrons-*K* contribuem com $0.748 - 0.184 = 0.564 \text{ m}^2/\text{Kg}$, então, os dois elétrons-*K* são 5 vezes mais efetivos que os oito elétrons-*L*. Concluimos que os elétrons mais fortemente ligados são os mais importantes na absorção fotoelétrica e que a máxima absorção acontece quando o fóton tem justamente suficiente energia para ejectar o elétron ligado.

De 16 a 13 keV aparecem três discontinuidades: L_I em 15.8 keV , L_{II} em 15.2 keV e L_{III} em 13.0 keV . Abaixo destas energias somente os elétrons-*M* são envolvidos. Entre 2 e 4 keV aparecem cinco discontinuidades M_I em 3.85 keV , M_{II} em 3.55 keV , M_{III} em 3.07 keV , M_{IV} em 2.59 keV e M_V em 2.48 keV .

Na figura 13 são mostrados as curvas de absorção para *Cu*, *Zn*, *Sn* e *Pb* em função dos comprimentos de onda. Nela aparece a discontinuidade singular *K* e as três discontinuidades *L* para o chumbo.

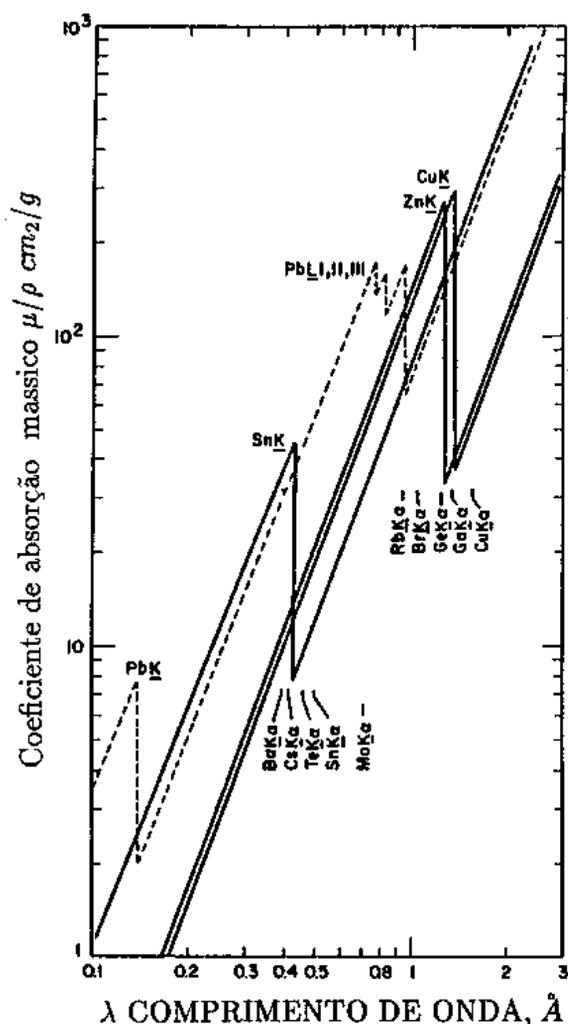


Figura 13: *Curvas de absorção de raios-X.*

A seção efetiva por átomo é aproximadamente função de Z^4 para materiais de número atômico alto e em $Z^{4,8}$ para materiais de Z baixo. Desde que cada átomo contenha Z elétrons, o coeficiente por elétron depende em Z^3 e em $Z^{3,8}$ para materiais de Z alto e baixo respectivamente. Agora, como o número de elétrons por grama é mais ou menos independente de Z , podemos esperar que o coeficiente em massa varie como Z^3 e $Z^{3,8}$ para estas duas classes de materiais [19].

PROCESSO COMPTON: Quando os elétrons podem dispersar fótons independentemente temos dispersão incoerente ou Compton. Estas interações são quase

independentes do número atômico e diminuem com o aumento da energia.

Na dispersão coerente, a onda eletromagnética incidente coloca os elétrons do átomo em vibração e estes elétrons emitem radiação do mesmo comprimento de onda, isto é um processo cooperativo e chamado por isso dispersão coerente. Decresce rapidamente ao incrementar a energia do fóton e é desprezível para energias maiores que 100 keV em materiais de número atômico baixo. Devido a este processo o feixe é espalhado ligeiramente de sua direção original.

Quando fótons de baixa energia (10-100 keV) interagem em um processo Compton, muito pouca energia é transferida ao meio e a maior parte da energia é simplesmente dispersada [19].

4.4 GERAÇÃO DE RAIOS X. CONCEITOS RELACIONADOS

Os raios X característicos de um determinado elemento são gerados ao longo da trajetória de elétrons logo após a ionização de camadas interiores de átomos deste elemento.

Quando o feixe de elétrons impinge sob a superfície da amostra, os elétrons são freados no alvo por um processo de desaceleração quase contínuo e ao mesmo tempo são desviados de sua direção original. Alguns elétrons emergem da superfície com pouca perda de energia, esta energia seria suficiente para excitar raios X do elemento de interesse, resultando em uma diminuição da intensidade de raios X gerados, em um fator R (efeito de retrodispersão), o qual decresce rapidamente com o incremento do número atômico.

Se η_A é o número de ionizações produzidas por um único elétron até que este chegue ao repouso no alvo, $\eta_A R$ será o número médio de ionizações por elétron incidente. Agora, o número de fótons da linha n gerada por ionizações da camada eletrônica m , é obtida multiplicando $\eta_A R$ pela produção fluorescente ω_m e pela razão de intensidade da linha de interesse à intensidade de todas as linhas que podem ser originadas desta camada m , ρ_{mn} (peso da linha).

Outros elétrons deixam sua energia em um volume que tem aproximadamente a mesma extensão lateral quanto a profundidade de penetração. A forma do volume é caracterizada pela razão profundidade/largura e varia com o número atômico do material alvo, mas é relativamente independente da voltagem de aceleração.

Ao aumentar a voltagem, as dimensões lineares crescem mas a forma é mantida relativamente constante. A distribuição de elétrons com a profundidade é função do número atômico, Z , e da voltagem de aceleração, E_0 , mas para um Z dado, as distribuições para diferentes E_0 são obtidas mediante simples "scaling" em profundidade.

Para o cálculo da correção por absorção é preciso conhecer a distribuição de emissão de raios X com a profundidade melhor que a distribuição de elétrons. Logo é possível calcular a absorção, na amostra, de fótons gerados a cada profundidade e então deduzir a fração $f(\chi) \equiv I_p/I'_p$ (isto é, a razão entre as intensidades de raios-X emergentes e os gerados no volume) a qual emerge finalmente da superfície. $f(\chi)$ depende de Z , E_0 e do potencial de excitação crítica do elemento sob estudo em que $\chi \equiv (\mu/\rho)\text{csc}(\psi)$, sendo ψ o ângulo de emergência dos raios-X.

Emissão de raios X característicos podem só ser produzidos se a energia do elétron exceder o potencial de excitação crítico do elemento sendo analisado e isto acontece na região inicial da trajetória dos elétrons. Então o volume do qual os raios X característicos são emitidos é menor do que o volume que contem as trajetórias dos elétrons em uma quantidade que depende do potencial de excitação crítico (PE).

Por exemplo, [11] em um alvo consistente de traços de Cu em Al temos representados, na figura 14, os volumes que encerram a excitação $CuK\alpha$ (potencial de excitação 8,980 keV) e a excitação $AlK\alpha$ (potencial de excitação 1,559 keV). Também na mesma figura é mostrada a profundidade de origem (relativa) de linhas de raios X das séries K , L e M para um mesmo elemento (Nd) e para a mesma linha de elementos diferentes (os números mostrados são potenciais de excitação crítico) [18].

Devido a que $P.E. CuK\alpha > P.E. AlK\alpha$ o volume no qual a radiação $CuK\alpha$ é produzida é em média mais próximo à superfície que o volume do qual a radiação $AlK\alpha$ é produzida. Ainda quando as fronteiras não são nítidas, podem ser definidos contornos onde a densidade de ionização cai a um valor dado. Estes argumentos levam a pensar que o potencial de excitação crítico deve ser levado em conta, particularmente quando a energia do feixe incidente é baixa. Então a emissão de um componente de uma liga pode provir de muito perto da superfície enquanto que a emissão de um outro componente pode provir de grandes profundidades e por

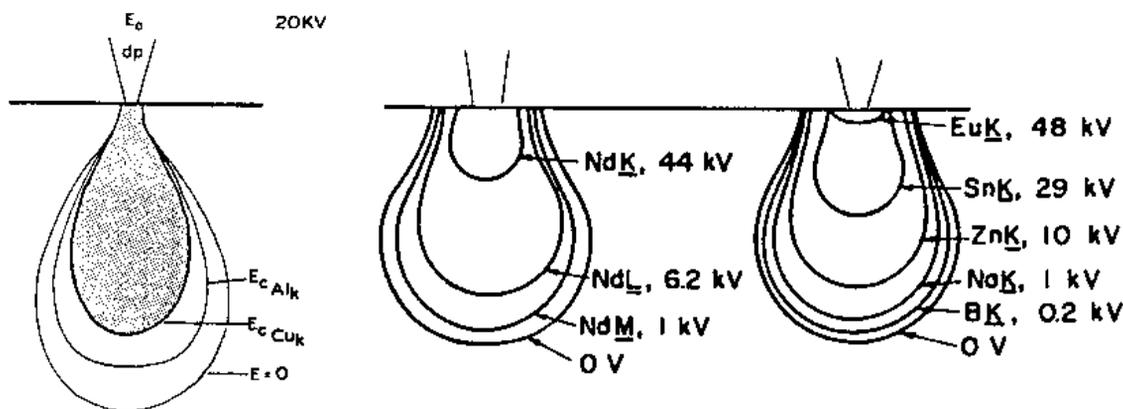


Figura 14: Comparação dos volumes de excitação para $CuK\alpha$ e $AlK\alpha$ assim como de outros elementos.

isso estar sujeita a maior absorção .

$f(\chi)$ pode ser avaliada teoricamente seguindo a trajetória de um elétron singular e calculando a ionização produzida em cada ponto até que a energia do elétron remanescente fique abaixo do potencial de excitação crítico. Para definir uma trajetória tem-se que recorrer a algum modelo de dispersão de elétrons como por exemplo o modelo de Monte-Carlo.

Outra alternativa é levar em conta a dispersão de elétrons por meio de um modelo que faz a média do efeito sobre todos os elétrons; isto foi feito por Philibert⁵ que dá a expressão :

$$\frac{1}{f(\chi)} = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1 + h} \frac{\chi}{\sigma}\right)$$

onde $h=1,2A/Z^2$ e σ é inversamente proporcional à faixa desde E_0 até zero, o que significa que se E_0 é mudado, o volume contendo os elétrons absorvidos poderia variar em extensão linear em proporção direta à faixa de elétrons desde E_0 até o repouso. Desde que o volume contendo a emissão de raios X é similar em forma, ainda que reduzida em tamanho, é esperado que varie em proporção à faixa de elétrons desde E_0 até E_c (potencial de excitação crítico). Com uma escolha da constante de proporcionalidade a partir dos melhores dados experimentais tem-se a expressão :

$$\sigma = 4,5 \times 10^5 / (E_0^{1,65} - E_c^{1,65}). \quad 6$$

⁵Philibert, Proc. Third International Congress on X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Academic Press, New York, 379-392 (1963).

⁶Heinrich, Adv.in X-ray Anal 11, pp 40-55 (1968).

5 ASPECTOS DA MICROANÁLISE.

5.1 INTRODUÇÃO.

O análise de volumes microscópicos é de grande utilidade na tecnologia moderna, nos estudos de corrosão , difusão , fases em minerais, em metalurgia onde são observadas segregações e precipitados e em muitas outras áreas onde é requerida a observação e interpretação de fenômenos realizados em escala micrométrica.

A técnica de microanálise eletrônica surge como consequência do desenvolvimento da microscopia eletrônica (ao desenvolver técnicas para gerar e controlar feixes de elétrons) e a análise espectroquímica de raios X (ao desenvolver uma técnica para análise química quantitativa). Esta união do SEM com espectrometria de raios X foi introduzida por Castaing em 1951 [16]. É uma técnica de análise não destrutiva e bastante sensível (300 ppm) que permite obter informação composicional no caso de materiais heterogêneos, mas homogêneos em pequenos volumes (da ordem de $1\mu^3$).

A sensibilidade desta técnica está intimamente ligada à resolução dos sistemas para medir a intensidade dos raios-X emitidos pela amostra. Os dois sistemas normalmente empregados, WDS e EDS, tem suas diferenças, e a maior delas é o poder de resolução das linhas de raios-X. A resolução é maior para o sistema WDS mas aparecem dificuldades por exemplo quando a amostra tem componentes com linhas de comprimentos de onda muito próximos (um exemplo é um composto de *Al* e *O*), de maneira que a separação das linhas é inferior á resolução do espectrômetro (na seção 9.3.1 são indicadas medidas de oxigênio em alguns óxidos sendo de fato excluído o composto com *Al*), uma outra dificuldade é a impossibilidade da separação de fótons gerados em transições eletrônicas daqueles devido à fluorescência com origem em outras linhas ou no contínuo. Aqui descreveremos alguns fatos que devem ser levados em conta na análise quantitativa (descrita na seção 6).

5.2 FATORES QUE AFETAM A RESOLUÇÃO ESPACIAL.

RESOLUÇÃO E TAMANHO DA SONDA.

Dado que o feixe de elétrons gera raios X de um volume da amostra geralmente excedendo $1\mu\text{m}$ em diâmetro e $1\mu\text{m}$ em profundidade, é desnecessário o emprego de

feixes de muito pequeno diâmetro. Porém, existe uma inter-relação entre o tamanho da sonda e a resolução espacial no MEV. A resolução espacial pode ser pior mas não melhor que o tamanho da sonda.

Nos modos de emissão de raios X e de BSE, a resolução espacial é limitada pelo diâmetro da nuvem de difusão de elétrons; isto é, por um comprimento da ordem do alcance dos elétrons, usualmente alguns micrômetros dependendo do material e da energia do feixe. Então uma medida do tamanho da sonda não é necessariamente idêntica a uma medida da resolução espacial.

Usualmente é suposto um perfil gaussiano para a sonda eletrônica.

POSICIONAMENTO DO FEIXE E ESTABILIDADE.

É indispensável que seja possível a localização física do feixe eletrônico com o diâmetro adequado sobre a região de interesse na amostra, e que as partes mecânica e eletrônica do MEV sejam suficientemente estáveis para assegurar que o feixe permaneça no ponto pré-selecionado o tempo necessário para coletar uma adequada intensidade de raios X. Na prática, limitações de tempo são impostas pelas taxas de contaminação da amostra e deslocamento instrumental.

PENETRAÇÃO E DISPERSÃO DE ELÉTRONS.

É o fator mais crítico que determina a resolução espacial [9]. Ainda que o diâmetro do feixe seja infinitamente pequeno, os elétrons serão espalhados vários micrômetros em todas as direções antes de perder toda sua energia inicial, ou para no nosso caso de interesse, até atingir uma energia menor que o potencial de excitação crítico para produção de raios X.

O tamanho do volume de raios X excitados é incrementado com um aumento da voltagem do feixe que por sua vez melhora a razão sinal-ruído e a intensidade de raios X por unidade de corrente do feixe. Para alguns elementos a intensidade do pico varia com $(E_0 - E_c)^{1,6}$,⁷ sob uma faixa limitada de E_0 , porém, o ruído correspondente varia quase diretamente com E_0 . Medidas deste tipo tem sido relatadas na literatura para amostras de elementos puros e podem não ser válidas para ligas devido à absorção e deslocamento na distribuição do contínuo que pode resultar em um decremento

⁷M. Green, V.E. Cosslett, Proc. Phys. Soc. (London), 78,1206 (1961).

da sensibilidade com um incremento da voltagem. Estes efeitos são particularmente importantes para a análise de elementos leves em matrizes de elementos pesados.

Estes fatos são essenciais para a análise quantitativa de microvolumes, desde que o método de análise mais comum, o método ZAF (vide seção seguinte) requer não só que o volume de raios X excitados esteja contido dentro da fase sendo analisada, mas também que o sinal gerado exista através daquela fase.

O presente limite prático de resolução espacial de raios X por métodos de análise convencional é raramente menor que 1 ou $2\mu\text{m}$, e o analista está frequentemente inseguro se a sonda está ou não contido inteiramente dentro da região sendo analisada.

EXCITAÇÃO INDIRETA DE RAIOS X.

A intensidade de raios X característicos medidos tem duas contribuições : a excitação direta pelo feixe eletrônico e a excitação indireta pelo contínuo. Em sistemas multicomponentes tem-se a contribuição adicional por fluorescência secundária devido a linhas características dos outros elementos na amostra.

O volume de produção direta de raios X, o qual é definido pela extensão da penetração e dispersão de elétrons, pode ser significativamente menor que aquele correspondente a raios X gerados pelo contínuo ou linhas características dos outros elementos. Devido a isto, resultam dois efeitos indesejáveis. O primeiro é a identificação errônea de elementos em uma fase que estão realmente em fases adjacentes. Por exemplo, em uma amostra de *Cu* puro e *Fe* puro em contato (não interdifundidos) a radiação *FeK α* poderia ser detetada com o feixe de elétrons localizado até 30μ longe da interface sobre o *Cu* puro [9].

O segundo efeito é que a análise quantitativa é complicada pelo fato de que a intensidade da linha medida de uma partícula pequena seria menor que aquela obtida para uma grande fase da mesma composição medida sob idênticas condições de operação, devido a que as intensidades de linhas características teriam pequena contribuição por fluorescência indireta. Por exemplo [9] para a linha *CuK α* em *Cu* puro, aproximadamente 4% da intensidade desta linha característica observada é devido à excitação pelo contínuo.

5.3 PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO EM PROFUNDIDADE.

A perda de energia ao longo das trajetórias de elétrons é devido a processos de ionização . Parte da energia transferida ao meio é logo liberada (BSE, raios X, etc.) o restante é dispersado dentro do material e finalmente é convertido em calor (fónons). Um conhecimento da distribuição em profundidade $\phi(\rho z)$, isto é, a quantidade de radiação característica primária (excitada por elétrons) de um determinado elemento em função da profundidade, é importante para corrigir, por exemplo, efeitos de absorção ou discutir geração de catodoluminescência e de calor (em amostras metálicas, efeitos de aquecimento não são importantes devido à alta condutividade térmica destes materiais o que permite a refrigeração apropriada).

Como é mencionado na referência [17], Castaing pesquisou a distribuição em profundidade da geração de raios-X por meio de experimentos em que um elemento traçador emitindo a radiação observada foi colocada em uma matriz em diversas profundidades. Ele definiu a função $\phi(\rho z)$, a qual descreve a variação da geração de raios-X como função da profundidade, ρz ; com z sendo a profundidade linear e ρ a densidade do material alvo. Então, se ψ é o ângulo de emergência de raios-X, a razão entre intensidades geradas e detetadas será:

$$f(\chi) = \frac{\int_0^\infty \phi(\rho z) dz e^{-\mu z \csc(\psi)}}{\int_0^\infty \phi(\rho z) dz}$$

Nesta expressão é suposto que o detetor (espectrômetro) observe os raios-X cobrindo um ângulo sólido Ω , e desde que os raios-X são emitidos isotropicamente a intensidade que alcança o detetor é $I(\Omega/4\pi)$, onde I é a intensidade emitida total.

A figura 15 mostra curvas de distribuição em profundidade, obtidas por Castaing [11], de emissões características primárias (curvas ϕ) para amostras de *Al*, *Cu* e *Au*. Também são mostradas para comparação curvas obtidas segundo diferentes modelos [17] (onde a escala vertical foi normalizada de maneira que as áreas sob as curvas sejam iguais à unidade).

A quantidade de radiação característica primária (excitada por elétrons incidentes) de um elemento "a" gerada em uma camada de espessura dz na profundidade $z \text{sen}(\epsilon)$ é (vide figura 16):

$$G_{ab,a} \phi_{ab,a}(\rho z) \rho dz$$

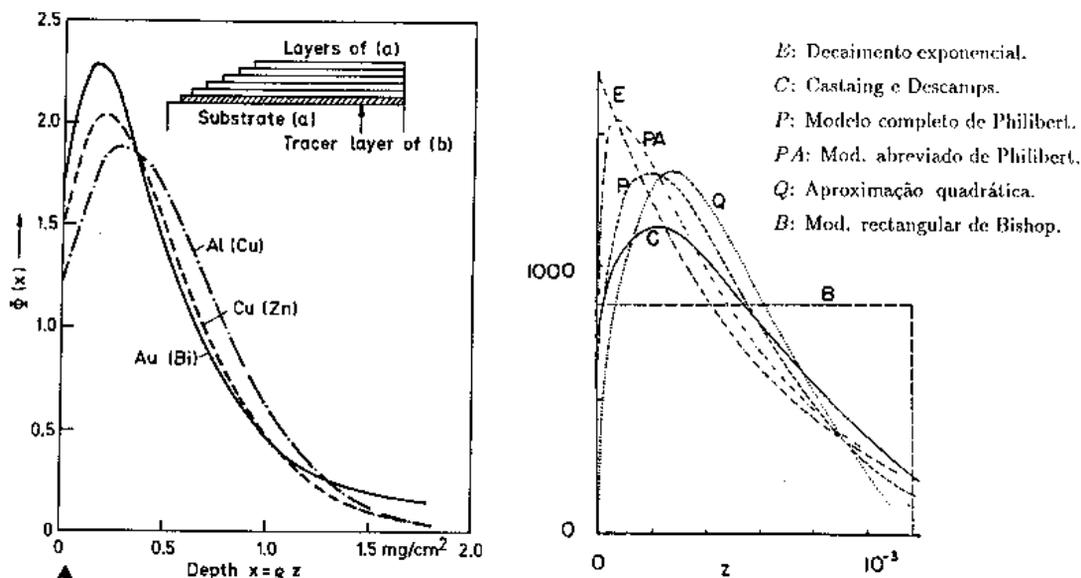


Figura 15: Distribuição em profundidade de geração de raios-X primários.

onde $G_{ab,a}$ é definida como a quantidade total de radiação do elemento "a" gerado na matriz ab . $\phi_{ab,a}(\rho z)$ é definida como a distribuição desta radiação gerada em relação à profundidade (a área sob esta curva é normalizada).

A quantidade de radiação que abandona a amostra (vide figura 16) na direção do detetor é:

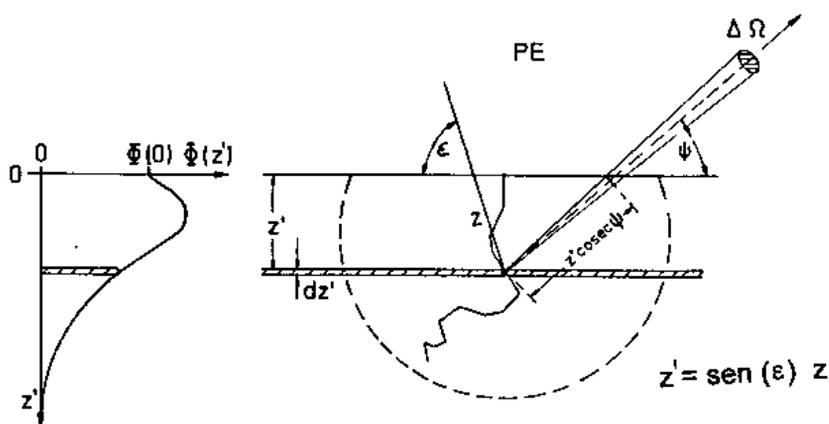


Figura 16: Interação de elétron incidente na profundidade $z \text{ sen}(\epsilon)$.

$$\frac{\Omega}{4\pi} G_{ab,a} \phi_{ab,a}(\rho z) \exp(-\chi_{ab,a} \rho z \text{ sen}(\epsilon)) \rho dz$$

onde $\chi_{ab,a} \equiv \mu_{ab,a} \csc(\psi)$ corrige por absorção.

Então uma medida total de radiação primária gerada do elemento "a" é:

$$\int_0^{\infty} \frac{\Omega}{4\pi} G_{ab,a} \phi_{ab,a}(\rho z) \exp(-\chi_{ab,a} \rho z \text{sen}(\epsilon)) \rho dz$$

Da mesma maneira, a quantidade de radiação característica primária do elemento "b" na camada de espessura dz na matriz é:

$$G_{ab,b} \phi_{ab,b}(\rho z) \rho dz$$

A fração desta radiação gerada incluída entre os dois cones de semiângulos θ e $\theta + d\theta$ é $0,5 \text{ sen}(\theta) d\theta$.

A fração desta radiação entre os cones que alcançam uma outra camada dy e que é absorvida nela é (vide figura 17):

$$\exp(-\mu_{ab,b} \rho y \text{sec}(\theta)) \mu_{ab,b} \rho \text{sec}(\theta) dy$$

Agora, desta radiação absorvida na camada dy , a fração que é absorvida pelo

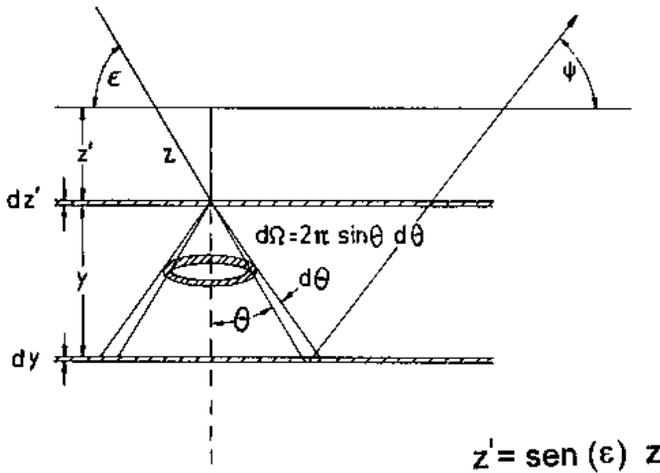


Figura 17: Radiação gerada absorvida em profundidade.

elemento de interesse "a" é $(C_a \mu_{a,b}) / \mu_{ab,b}$, onde C_a é a fração em peso deste elemento. Finalmente, desta radiação absorvida pelo elemento "a", a fração que é convertida em radiação característica é: $\omega \times (r - 1) / r$, onde $(r - 1) / r$ é a fração de quanta

absorvidos do elemento "b" por átomos do elemento "a" e ω é a probabilidade de emissão de quanta de raios-X.

Não todos os quanta de raios-X do elemento "b" podem causar fotoionização em átomos do elemento "a", mas apenas aqueles que correspondem ao salto do coeficiente de atenuação em massa (vide figura 18). Por exemplo, no caso da

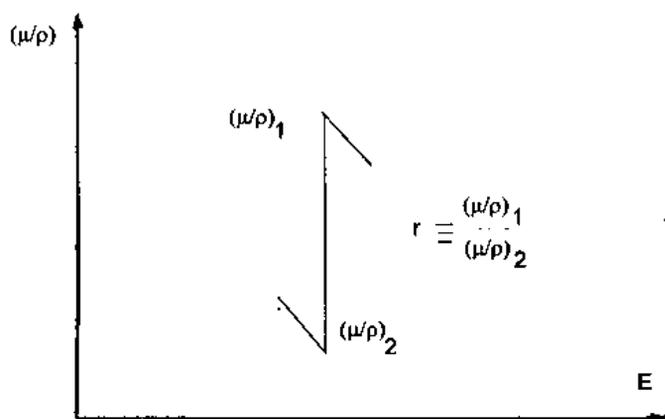


Figura 18: Definição de r a partir do salto no coeficiente de absorção em massa.

discontinuidade singular K (vide figura 19) para $\lambda > \lambda'_K$ os fótons não tem suficiente energia para excitar radiação K do elemento "a". Quando λ decresce, os fótons são mais energéticos, e o coeficiente de absorção em massa decresce. Em λ'_K os fótons tem exatamente a energia certa para causar fluorescência secundária e linhas K são excitadas. Quando λ vai diminuindo, os fótons são tão energéticos que eles são menos absorvidos e o coeficiente de absorção decresce. O mesmo argumento aplica-se ao caso de excitação L ou M .

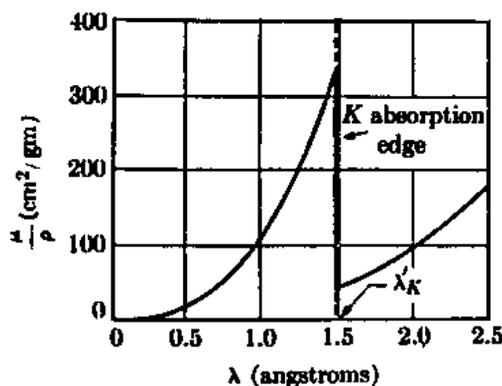


Figura 19: Variação de (μ/ρ) do Ni com o comprimento de onda.

6 MICROANÁLISE QUANTITATIVA.

6.1 INTRODUÇÃO.

O objetivo da microanálise quantitativa é a determinação de frações atômicas, m_i , ou frações em massa, C_i , dos elementos em uma amostra multicomponente ($i = a, b, c, \dots$) contidos em um determinado microvolume, maior que o tamanho da sonda eletrônica efetiva.

Suponhamos um caso em que tanto o espécime como o padrão são expostos a feixes equivalentes, com energia adequada para excitar uma linha espectral de um determinado elemento que denotaremos a , de maneira que a transmissão de energia é total e onde toda esta energia é absorvida e liberada como raios-X, característicos do mencionado elemento e que logo são medidos com resultados ${}_iI_a^e$ e ${}_iI_a^p$, respectivamente no espécime (e) e padrão (p) (o sub-índice esquerdo indica esta situação ideal).

Nesta situação estamos considerando nulos os efeitos adicionais (somente consideramos a excitação de raios-X característicos do elemento a) que tem lugar como interações não radiativas do feixe incidente com a amostra e interações com perda de energia da radiação gerada no meio. Para análise quantitativa do elemento a , os dois conjuntos de contas de raios X da linha característica são comparados e definimos a razão: ${}_i k_a = {}_i I_a^e / {}_i I_a^p$. Então, dado que o conteúdo do elemento a no padrão, ${}_i C_a^p$, é conhecido, podemos determinar o conteúdo deste elemento no espécime mediante a seguinte relação: ${}_i C_a^e = {}_i k_a {}_i C_a^p$

No caso em que os efeitos adicionais mencionados anteriormente sejam pequenos ou que ocorram com aproximadamente a mesma intensidade tanto no espécime como no padrão, poderemos escrever igualmente (em primeira aproximação):

$C_a^e = k_a C_a^p$ (para um padrão do elemento puro tem-se que $C_a^p = 1$) onde $k_a = I_a^e / I_a^p$. Para isto, as contas devem ser realizadas com um número igual de elétrons incidentes, ou seja, em tempos iguais e mesma corrente no feixe primário. Este método tem a vantagem que quantidades pobremente conhecidas como a eficiência de coleção do detetor, as seções efetivas de ionização e a produção fluorescente podem ser canceladas na razão de intensidades de raios X, isto é: $k_a = I_a^e / I_a^p \approx C_a^e / C_a^p$. Esta situação implica uma curva de calibração linear para o cálculo de C_a^e .

Porém uma falta de linearidade é observada na prática e várias correções são

necessárias desde que vários fatores são diferentes para o espécime e padrão, então deve se adotar um procedimento de redução de dados conveniente.

Por exemplo, para uma liga binária $Fe - Ni$ uma curva de calibração convexa ($FeK\alpha$) ou concava ($NiK\alpha$) é observada (vide figura 20). Uma tentativa para modelar esta falta de linearidade toma em conta os seguintes efeitos [11] (tomaremos como exemplo a medida da linha $CuK\alpha$ em um espécime $40\%Cu - 60\%Au$ e um padrão de Cu puro):

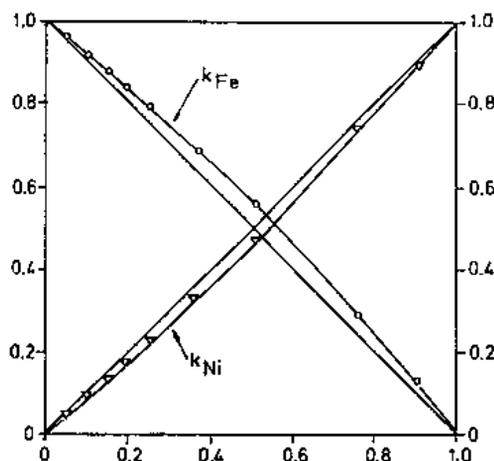


Figura 20: Curva de calibração.

• EFEITO DO NÚMERO ATÔMICO.

É devido à diferença na dispersão de elétrons e perda de energia no espécime e padrão. Por exemplo na liga $40\%Cu - 60\%Au$, a presença de Au incrementa a dispersão elástica e reduz o poder de frenagem. O resultado é um melhoramento do sinal $CuK\alpha$ na liga, em relação ao sinal de $CuK\alpha$ em Cu puro.

Tem-se então duas considerações (vide figura 21).

1) O poder de frenagem de Bethe, $S = |dE_m/ds|$, depende da composição e o alcance de Bethe, R_B , o qual é o máximo comprimento de caminho das trajetórias dos elétrons, influem na probabilidade de ionização. Não pode ter lugar a excitação de raios X uma vez que a energia do elétron é inferior à energia de ionização E_{nl} da correspondente camada com números quânticos n, l .

2) A fração de elétrons retroespalhados com energias de saída E_B maiores que a energia de ionização E_{nl} causam um decremento no número de quanta que deviam

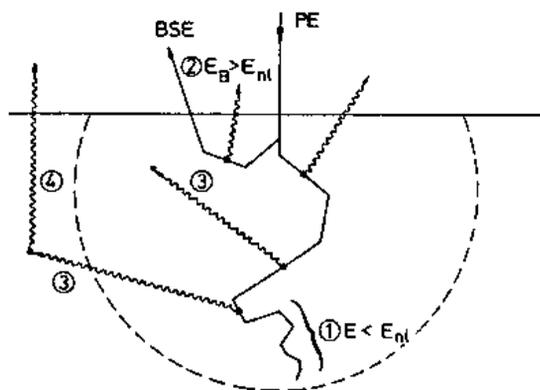


Figura 21: *Efeitos que limitam o comportamento ideal.*

ser gerados pelo feixe incidente. Este decremento depende do coeficiente de retrodispersão e do espectro de energia dos BSE na amostra. Então os BSE's escapam sem perder toda sua energia. Aproximadamente 50% em *Au* escapam com energias $E > E_0/2$.

• EFEITO DA ABSORÇÃO.

Os raios X podem ser absorvidos dentro da amostra (vide figura 21) dependendo da profundidade de sua geração e do coeficiente de atenuação em massa médio (μ/ρ) da amostra. Tem-se então uma diferença no grau de absorção de fótons de raios-X da linha característica no espécime e padrão. Por exemplo, a absorção de fótons gerados da linha *CuK α* é maior na liga *Cu - Au* do que em *Cu* puro. Isto origina um decremento no sinal medido desta linha na liga.

• EFEITO DA FLUORESCÊNCIA.

Os raios X característicos de um elemento *b*, e parte do espectro contínuo de raios X com energias maiores que a energia de ionização da camada *n, l* de um elemento *a*, $E_{nl,a}$, podem ionizar átomos do elemento *a* (vide figura 21) por fotoionização (fluorescência) resultando em um incremento no número de quanta de raios X do elemento *a* gerados. Por exemplo o efeito de fluorescência por linhas características na liga *Cu - Au* é devido a alguns fótons *CuK α* , que são produzidos como resultado

da absorção de fótons $AuL\alpha$ e $AuL\beta$. Isto causa um aumento do sinal $CuK\alpha$ medido na liga.

No caso de fluorescência devido ao contínuo para o caso de Cu puro por exemplo, alguns fótons $CuK\alpha$ são produzidos pelo espectro contínuo gerado pelo Cu . O Au tem um espectro contínuo mais intenso e então uma maior quantidade de fótons $CuK\alpha$ são produzidos pelo espectro contínuo devido ao Au , na liga $Cu - Au$.

Em particular, a análise de um elemento ultra leve em uma matriz de dois elementos pesados de relativamente grande diferença em número atômico, pode ser limitada por distorsão, isto é, devido ao efeito do número atômico, a radiação característica do elemento mais pesado é diminuída, ao mesmo tempo que aquela do elemento menos pesado é aumentada. Uma estimativa da magnitude deste efeito é incerto desde que o efeito do número atômico sobre a radiação contínua não seja adequadamente quantificado, para sua inclusão em um procedimento de correção.

No caso de um sistema binário que tenha pouca diferença em seus números atômicos (por exemplo a liga $Fe - Ni$), os efeitos do número atômico podem ser desprezados, mas não os outros efeitos.

6.2 EXPRESSÕES USADAS EM ALGUNS PROCEDIMENTOS DE REDUÇÃO DE DADOS.

O propósito dos procedimentos de redução de dados em microanálise é transformar as intensidades medidas de raios X em frações em massa (ou frações atômicas) dos elementos presentes numa amostra. Assim, para a análise quantitativa de microvolumes homogêneos, vários modelos de correção tem sido propostos. O procedimento de correção mais frequentemente usado é o procedimento ZAF, o qual pode ser definido:

$$C_a = k \times k_Z \times k_A \times k_F(C_a, C_b, \dots)$$

em que k_Z , k_A e k_F , representam, respectivamente, os efeitos de número atômico (retrodispersão e poder de frenagem), de absorção e de fluorescência, os quais são calculados independentemente e são apenas dependentes das concentrações verdadeiras dos elementos presentes na amostra (as quais são inicialmente desconhecidas).

Baseados nesta aproximação ZAF, tem sido desenvolvidos programas de correção como o MAGIC (Microprobe Analysis, General Intensity Corrections) [9] e o FRAME [9]. O programa COR [9] foi desenvolvido de uma maneira diferente e leva em conta o efeito da fluorescência contínua.

No caso em que seja possível o desenvolvimento de um modelo matemático ideal que realize adequadamente a correção dos diversos efeitos, dada correção seria realizada em apenas um passo. Porém devido à inexistência de tal, foram desenvolvidas correções individuais para os diferentes tipos de efeitos. No restante desta subseção apresentamos os diversos resultados que levaram a um bom entendimento dos processos resultantes na emissão de raios-X e que permitiram o desenvolvimento dos principais procedimentos de correção.

Consideremos E_0 a energia cinética inicial dos elétrons incidentes (o máximo valor de energia que pode perder o elétron incidente), E a energia cinética do elétron particular em qualquer outro instante e E_K o potencial de excitação crítico da linha K do elemento "a".

O número de ionizações produzidos por um único elétron incidente até ficar em repouso no alvo pode ser escrito como [11]:

$$n_a = N_{Av} \frac{C_a}{A} \int_{E_0}^0 \frac{Q dE}{-dE/\rho dx} \quad (1)$$

em que N_{Av} é o número de Avogadro, ρ é a densidade do alvo, C_a é a fração em massa ("concentração") do elemento "a", Q é a seção efetiva de ionização, $-dE/\rho dx$ é o poder de frenagem em massa e A é o peso atômico do elemento "a" (de número atômico Z).

Tem-se ainda as expresões analíticas propostas por Bethe para a seção efetiva de ionização [11]:

$$Q = b\pi e^4 z_l \frac{\ln(U)}{U} E^{-2} \quad (2)$$

em que z_l é o número de elétrons na camada que produz a linha de interesse, $U \equiv E/E_K$ é a sobrevoltagem em relação à energia do nível K considerado e:

$$S \equiv \frac{-dE}{\rho dx} = 2\pi e^4 N_{Av} \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{\alpha E}{J} \quad (3)$$

e tem-se estabelecido na literatura que um valor de $b = 0,76$ pode ser considerado válido para todos os níveis de ionização. Um valor de $\alpha = 2$ é adequado, porém usando teoria quântica tem sido sugerido o valor $\alpha = 1,166$ para elétrons [11].

Para o potencial de ionização média, J , para substituir a inadequada expressão $J = 11,5Z$ usada no passado, tem sido sugeridas várias expressões:

$$J = 9,76Z + 58,5Z^{-0,19} \quad (4)$$

proposta por Berger e Seltzer [11] assim como:

$$J/Z = 14,0(1 - e^{-0,1Z}) + \frac{75,5}{Z^{Z/7,5}} - \frac{Z}{100 + Z} \quad (5)$$

proposta por Duncumb e colaboradores.

Esta última expressão foi obtida empiricamente para otimizar os resultados de um grande número de análises por sonda eletrônica de amostras de composição conhecida.

Para obter a expressão correspondente ao número de ionizações produzidas em um alvo multicomponente são introduzidas as variáveis M e V definidas como:

$$M \equiv \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \quad V \equiv \exp\left(\frac{1}{M} \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln(\alpha E/J_i)\right) \quad (6)$$

Como é mostrado por Springer ⁸ substituindo as expressões (2), (3) e (6) em (1) conduz a:

$$n_a = \frac{1}{2} \frac{C_a}{A} z_i b \frac{1}{M} (U_0 - 1 - \frac{\ln V}{V} (EI(\ln(U_0 V)) - EI(\ln V))) \quad (7)$$

em que $U_0 = E_0/E_n$ é a sobrevoltagem em relação à energia do nível n e EI é a integral exponencial:

$$EI(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt = CE + \ln(x) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x^s}{s \times s!}$$

em que CE é a constante de Euler, $CE = 0.5772156649$.

Temos então uma expressão para calcular o número de ionizações produzidas quando um elétron interage com o alvo, mas é preciso que este libere toda sua energia no alvo. Porém uma fração de elétrons incidentes abandonam o alvo com energia suficiente para excitar raios-X característicos da linha sendo analisada conduzindo a uma diminuição na intensidade por um fator R (efeito de retrodispersão).

Duncumb [11] propôs a expressão :

$$R = 1 + \sum_{i=1}^5 k_i R_i Z^i$$

⁸G.Springer, N.Jb.Miner.Abh.106, 304-317 (1967).

com $R_i = \sum_{i=1}^5 r_i W^i$, em que k_i e r_i são constantes e $W = 1/U_0 = E_0/E_K$ (R decresce rapidamente com um incremento do número atômico Z , vide [11] por exemplo).

Então, como foi indicado na subseção 4.4, o número de fótons de raios-X da linha n gerados por ionização da camada eletrônica m será dada por:

$$I'_{ap} = n_a R \omega_m p_{mn} \quad (8)$$

Esta última expressão permite calcular a intensidade de radiação primária gerada (não a emergente) de raios-X da linha n do elemento "a". Mas é a intensidade emergente a que é medida e devemos considerar os efeitos da atenuação da radiação primária sob emergência desde o alvo. Como foi indicado na subseção 4.4, Philibert [11] propôs a seguinte expressão:

$$\frac{1}{f(\chi)} = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right)$$

em que $h = 1, 2 \frac{A}{Z^2}$ ou $h = \sum_i \frac{C_i A_i}{Z_i^2}$ para alvos multicomponentes.

O fator $f(\chi)$ é o fator de correção para absorção de radiação primária definida como a razão entre as intensidades de radiação primária atenuada e não atenuada, isto é $f(\chi) \equiv I_p/I'_p$.

$f(\chi)$ foi obtida por Philibert usando uma expressão simplificada para a curva $\phi(\rho z)$ a qual desvia-se da curva experimental $\phi(0)$, isto é, do valor da geração de raios-X em profundidade zero, que na realidade é diferente de zero. Para compensar, o máximo da curva foi deslocada significativamente para a superfície da amostra e dado que a forma da função de absorção é insensível a mudanças na forma da curva $\phi(\rho z)$, a expressão de Philibert é usada em procedimentos de análise da maioria de elementos exceto na determinação direta de elementos ultraleves.

Expressões para o coeficiente σ , o qual depende da energia dos elétrons incidentes, tem sido propostas por diversos autores, por exemplo Duncumb e Shields [13], Andersen e Wittry [14], Heinrich [15] que propõem a expressão:

$$\sigma = \frac{4,5 \times 10^5}{E_0^{1,65} - E_K^{1,65}}$$

Temos considerado até aqui somente linhas características geradas por elétrons primários. Porém, radiação secundária pode contribuir na intensidade das linhas

características sendo examinadas. Estas podem ser excitadas por outras linhas características ou pelo contínuo.

Para ter em conta a contribuição pelo primeiro tipo de excitação mencionado, Castaing [11] p.382, propôs a expressão (aqui é considerada a produção fluorescente da linha $K\alpha$ do elemento "a" devido à linha $K\alpha$ do elemento "b"):

$$r_f \equiv \frac{I_{fa}}{I_{pa}} = C_b \frac{I'_{pb}}{I'_{pa}} \frac{r_a - 1}{r_a} \frac{\omega_b}{2} \frac{\mu(a, bK\alpha)}{\mu(ab, bK\alpha)} \frac{A}{B} \left(\frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1+v)}{v} \right)$$

r_f é a razão entre a radiação fluorescente atenuada e a radiação primária atenuada do elemento "a" sendo examinada, C_b é a concentração do elemento "b"; I'_{pb}/I'_{pa} é a razão das emissões primárias geradas da linha excitadora (gerada no elemento "b") e da linha excitada (gerada no elemento "a") obtidas a partir de amostras puras destes elementos; $(r_a - 1)/r_a$ é o fator de eficiência mencionado na seção 5.3 (a fração de quanta absorvidos do elemento "b" por átomos do elemento "a"); ω_b é a produção fluorescente do elemento "b"; $\mu(ab, bK\alpha)$ é o coeficiente de atenuação em massa da amostra contendo os elementos "a" e "b" para radiação $K\alpha$ do elemento "b" e $\mu(a, bK\alpha)$ o correspondente para uma amostra pura do elemento "a". A, B são os pesos atômicos dos elementos "a" e "b" respectivamente, finalmente, u e v são variáveis auxiliares para atenuação de radiação fluorescente.

A razão I'_{pb}/I'_{pa} , pode ser aproximada pela expressão :

$$\left(\frac{U_b - 1}{U_a - 1} \right)^{1,67}$$

em que U_a e U_b são as correspondentes sobrevoltagens [21] dos elementos "a" e "b".

Tem-se aceito que os raios-X viajam através da amostra em linhas retas até serem absorvidos, ou seja, apenas absorção fotoelétrica é considerada sendo que a dispersão é ignorada. Outra hipótese feita é que a absorção de raios-X obedece a lei exponencial $I = I_0 e^{-\mu\rho z}$.

A contribuição da radiação secundária excitada pelo contínuo tem sido descrita por Hénoc [9]. O modelo assume que entre discontinuidades de absorção o coeficiente de absorção em massa varia com o comprimento de onda elevado a um expoente próximo de três.

A dificuldade prática principal em realizar a correção por fluorescência excitada pelo contínuo é que a posição das discontinuidades de absorção de todos os elementos contidos no espécime e padrão devem ser levados em conta e cada faixa em

comprimentos de onda entre as discontinuidades de absorção devem ser calculadas separadamente.

Quando elétrons incidem sobre a amostra além de excitar um espectro de linhas de raios-X características, é excitada uma banda de radiação contínua, iniciando com um comprimento de onda $\lambda_{min} = 12398/E_0$, que acompanha os picos característicos usado como linha analítica. Esta banda contínua contém quanta de energia suficiente para excitar a radiação característica de acordo com a relação proposta por Hénoch [9]p.348:

$$I'_c = 0,5C_a K \omega_a \frac{r_a - 1}{r_a} p_a \frac{\bar{Z}}{\bar{\chi}} F(\lambda)$$

em que I'_c é a intensidade da linha característica do elemento "a" produzido pelo contínuo, C_a é a sua concentração na amostra, K é uma constante (constante de Kramer) descrevendo o contínuo, ω_a é a produção fluorescente do elemento "a", $(r_a - 1)/r_a$ é a razão do salto na curva do coeficiente de absorção do elemento "a", p_a é a razão entre a energia sob o pico característico e a energia espectral total na curva do espectro de raios-X, \bar{Z} é o número atômico médio e $\bar{\chi}$ é o valor de χ médio. $F(\lambda)$ é dada pela expressão :

$$F(\lambda) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda'_n} \mu(a, \lambda) \left(\frac{1}{\lambda_{min}} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \csc(\psi) \frac{\mu(ab, aK\alpha)}{\mu(ab, \lambda)} \right) d\lambda$$

em que λ'_n é o comprimento de onda correspondente à discontinuidade na curva do coeficiente de absorção (vide seção 5.3), $\mu(a, \lambda)$ é o coeficiente de atenuação em massa do elemento "a" para os comprimentos de onda contínuos, $\mu(ab, aK\alpha)$ o correspondente na amostra para a linha característica ($K\alpha$) do elemento "a" e $\mu(ab, \lambda)$ da amostra para o contínuo.

A magnitude da correção por fluorescência devido ao contínuo pode ser desprezada quando $f(\chi) < 0,95$ (segundo Myklebust [9] p.349) ou quando a concentração do elemento analisado é maior que 50%. No caso em que $f(\chi) > 0,95$ esta correção não pode ser desprezada. Este é o caso, por exemplo, em análise usando linhas de raios-X duras e matrizes de elementos leves como acontece na análise de elementos pesados em óxidos. A variação da voltagem e erros no ângulo de emergência, no fator de produção de fluorescência e na razão de salto na discontinuidade do coeficiente de absorção não tem efeito significativo sobre esta correção, sendo sugerida

na literatura o emprego de baixas sobrevoltagens e altos ângulos de emergência para análises quantitativas adequadas.

6.3 PROCEDIMENTOS DE REDUÇÃO DE DADOS.

Consideremos um procedimento simples proposto por Ziebold e Ogilvie [9].

Para um sistema binário a concentração do elemento a seria dada pela seguinte expressão :

$$(1 - k_a)/k_a = \alpha_{ab} (1 - C_a)/C_a$$

com k_a , a razão de intensidades de raios X do elemento a corrigidas por ruído de fundo e tempo morto, e onde α_{ab} é dado por:

$$\alpha_{ab} = 0.95((\sigma + \chi_b^a)/(\sigma + \chi_a^a))(Z_a/Z_b) 0.28 (1/1 + 0.7k)$$

σ é o coeficiente de Lenard (vide [9] por exemplo) e $\chi_j^i = (\mu/\rho)_j^i \csc(\theta)$ onde $(\mu/\rho)_j^i$ é o coeficiente de absorção em massa para a linha i absorvida no elemento j . k é um parâmetro para fluorescência por radiação característica. Os fatores na expressão para α são fatores para correção por efeitos de absorção, número atômico e fluorescência por radiação característica respectivamente, sendo evidente o procedimento ZAF. Esta expressão é válida para ligas binárias compostas por elementos pesados quando a razão $E_{aceler.}/E_{excit.}$ é aproximadamente 2 (por exemplo para linhas M_β de urânio com $E_0 = 10kV$) enquanto que para outros valores da razão ou para análise de elementos leves poderia não ser adequado. Então, ainda que procedimentos simples possam dar bons resultados, são limitados em sua aplicabilidade.

Existem muitos procedimentos de correção que podem ser adequados em certas situações simples ou complexas, mas uma análise previa dos elementos presentes na amostra e das condições de operação deve preceder a escolha de um procedimento de correção.

Deve se levar em conta que no desenvolvimento de um procedimento de correção hipóteses simplificadoras são usualmente feitas para reduzir a complexidade matemática e, correspondentemente, para simplificar os cálculos. Isto resulta em limitar a aplicabilidade do método. Por exemplo, os primeiros modelos de correção por fluorescência consideram que a radiação é gerada na superfície da amostra, então estes modelos limitam seu emprego a valores pequenos de E_0 , outros foram desenvolvidos sem considerar o ângulo de emergência dos raios-X, o que limita seu emprego para pequenos ângulos de emergência. Poucos esquemas desenvolvidos tem considerado além da fluorescência por linhas características a devida ao contínuo.

Em procedimentos de correção convencionais as correções são usualmente expressas como fatores multiplicativos (procedimentos ZAF). Assim, a concentração de um elemento "a" numa matriz seria dada por:

$$C_a = k \times k_Z \times k_A \times k_F \quad (9)$$

em que k é a medida experimental da razão de intensidades da linha detetada do elemento "a" no espécime e padrão, k_Z é a correção por efeitos do número atômico, k_A é a correção para os efeitos devido à absorção e k_F para os devidos à fluorescência. Cada um destes fatores de correção dependem das composições tanto do espécime como do padrão.

Este procedimento é baseado no conceito que idealmente o método poderia produzir uma curva de calibração linear, sendo que os fatores multiplicativos corrigem os desvios do comportamento ideal. Porém os valores dos fatores de correção dependem da composição do espécime, a qual é desconhecida.

O problema é resolvido usando-se uma estimativa inicial da composição (em geral o próprio valor de k para a primeira estimativa, vide equação (9)) e usando as frações obtidas no cálculo como uma nova estimativa da composição, faz-se a iteração do procedimento até que a $(estimativa)_{i+1} - (estimativa)_i$ seja inferior a um erro estipulado, em geral 0.01%.

Como ilustração do emprego das expressões apresentadas anteriormente consideremos um sistema binário, composto dos elementos a e b , e um padrão do elemento puro a . Os termos de correção serão:

$$k_Z = \frac{R_a}{R_{ab}} \times \frac{(Z/A)_{ab}}{(Z/A)_a} \times \frac{U_0 - 1 - \frac{\ln V_a}{V_a} (EI(\ln(U_0 V_a)) - EI(\ln V_a))}{U_0 - 1 - \frac{\ln V_{ab}}{V_{ab}} (EI(\ln(U_0 V_{ab})) - EI(\ln V_{ab}))}$$

$$k_A = \frac{f(\chi)_a}{f(\chi)_{ab}}$$

$$k_F = \frac{1}{1 + r_f}$$

Uma crítica à formulação das correções por fatores multiplicativos é que ela desnecessariamente complica a estrutura das equações de correção e obscurece o entendimento dos eventos físicos [21], além de serem baseadas no conceito primitivo

da existência de uma curva de calibração ideal [17]. Porém fatores multiplicativos são de utilidade quando correções relativas importantes precisam ser comparadas [17].

Um outro conceito iterativo, diferente ao procedimento ZAF, foi proposto por Criss e Birks [9] e utilizado com alguma modificação por Hénoc e Heinrich [21] no programa de redução COR2.

Nesse novo esquema, cada iteração contém dois passos. No primeiro passo é estabelecida uma estimativa da composição do espécime e calculadas as razões de intensidade a serem esperadas para cada elemento de acordo com a teoria. As razões de intensidade são obtidas pela simples relação :

$$k = \frac{I^*}{I} = \frac{I_p^* f_p^* + I_c^* f_c^* + \sum I_f^* f_f^*}{I_p^s f_p^s + I_c^s f_c^s + \sum I_f^s f_f^s}$$

em que k é a intensidade relativa de raios-X corrigida por ruído de fundo e tempo morto. I' significa intensidades de raios-X geradas. Os super-índices * e s denotam, respectivamente o espécime e o padrão e os sub-índices p , c e f referem-se à produção primária de linhas características, à contribuição devida ao contínuo e a devida à fluorescência característica, respectivamente. O fator multiplicativo f denota correções por absorção e a somatória sobre o termo fluorescente indica a possibilidade de excitação de uma linha por mais que uma linha excitadora. Como primeira estimativa da composição do espécime é suposto que as frações em peso dos elementos são proporcionais às razões de intensidades de raios X obtidas experimentalmente. Tanto esta como as subsequentes estimativas são normalizadas a fim de produzir uma soma de frações em massa igual à unidade. Assim, em cada iteração, são calculadas as intensidades a serem esperadas para uma dada composição teórica.

A fim de obter uma expressão para converter as razões de intensidade em frações em massa o programa COR2 utiliza uma aproximação, conhecida como aproximação hiperbólica, expressada como:

$$\frac{1 - k}{k} = a \frac{1 - C}{C} \quad (10)$$

Como proposto por Ziebold e Ogilvie a hipérbole pode ser definida por três pontos: (0;0), (1;1) e (C;k), onde C é o valor estimado da fração em massa usado no segundo

passo de cada iteração e k o correspondente valor da razão de intensidades calculadas. Então o valor seguinte estimado da fração em massa, C_m , correspondente à razão de intensidades observadas, k_m , pode ser calculado por:

$$C_m = \frac{k_m C (1 - k)}{k_m (C - k) + k (1 - C)}$$

que é obtido dividindo a expressão (10) por $\frac{1-k_m}{k_m} = a \frac{1-C_m}{C_m}$.

O emprego deste esquema de redução substitui aquele de fatores de correção multiplicativos usados no procedimento ZAF, o qual é inviável quando a fluorescência devida ao contínuo deve ser considerado.

7 ASPECTOS SOBRE DIFUSÃO.

7.1 INTRODUÇÃO.

A difusão [22] [23] é um dos processos mais importantes de transferência de matéria. A teoria de difusão nos sólidos está baseada nas idéias fundamentais da cinética física, da termodinâmica fora do equilíbrio, a qual por sua vez está estreitamente vinculada ao estudo dos defeitos cristalinos.

O conhecimento das leis dos processos de difusão permite ao especialista em ciência dos materiais aumentar consideravelmente a busca de novos materiais e de métodos otimizados para sua preparação.

Cabe assinalar que os processos difusivos reais transcorrem não por uma cinética puramente difusiva mas sim por um processo misto. Isto quer dizer que a velocidade é determinada, não só por um coeficiente de difusão, mas também pela cinética da reação química, da adsorção, etc.

A importância do estudo da difusão em sólidos se determina, pelo menos, por três fatores:

Primeiro, a difusão é um processo elementar, no sentido que se realiza devido ao deslocamento de diferentes partículas, ou seja em nível atômico.

Segundo, a difusão se produz nos metais puros, em ligas metálicas, nos óxidos, nos compostos intermetálicos, nos dielétricos e nos semicondutores, em uma ampla gama de temperaturas e condições externas.

Terceiro, a difusão desempenha um papel fundamental em muitos processos que determinam a estrutura e propriedades dos materiais e em certos casos, como o que pretendemos estudar aqui, é o procedimento para a preparação de certos materiais.

Nesta seção revisaremos brevemente alguns aspectos do fenômeno de difusão, tendo em mente o processo de nosso interesse, a difusão intersticial de um soluto no interior de um grão de forma esférica. Consideraremos os processos onde, além da difusão haja também ocorrência de reações químicas. Trataremos o problema do movimento de fronteiras em sistemas bifásicos com geometrias planas infinitas e semi-infinitas, e deixaremos para a próxima seção uma discussão quantitativa para o caso de geometria esférica finita.

7.2 O FENÔMENO DE DIFUSÃO.

O transporte de matéria em alguma direção, digamos x , é representada idealmente por um fluxo efetivo J , de partículas desta matéria por unidade de tempo e por unidade de área, em ambos os sentidos através de um plano de referência, causada por variações de concentração, ou mais precisamente, de potencial químico [21]-[25].

A relação é dada pela forma usual da primeira lei de Fick (para o caso de uma dimensão) :

$$J = -D(dc/dx) \quad (11)$$

sendo D o coeficiente de difusão que pode ser explicitado por:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (12)$$

onde Q é a energia de ativação para o particular processo de transporte e D_0 é o chamado fator pré-exponencial. D variará com a temperatura T segundo os valores de D_0 e Q associados a diferentes processos de transporte.

Esta primeira equação de difusão, eq.(11), aplica-se nos casos de fluxo estacionário, no qual o perfil de concentração é constante no tempo em uma dada região. Para o caso mais geral, em que a concentração varia com o tempo, Fick estabeleceu uma segunda equação que relaciona esta variação de concentração com a taxa de acumulação de soluto na região.

Em uma dimensão esta equação tem a forma:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (13)$$

Estas equações só podem ser aplicadas imediatamente à difusão nas condições em que o processo é isotérmico, admitindo D constante e isotrópico.

No entanto o estudo de fenômenos de difusão mostrou que os fatos nem sempre estão de acordo com as leis de Fick, sendo necessário em alguns casos incluir termos para a adequada descrição do fenômeno. Por outro lado a constância do coeficiente de difusão é raramente encontrada, embora possa ser usada como uma primeira aproximação.

7.3 CAMINHOS DE DIFUSÃO.

Por sua própria natureza, a difusão implica que os átomos sejam relativamente móveis dentro do material, as mudanças de posição estão pois, intimamente ligadas aos vários tipos de defeitos que podem aí existir [27].

Quando a difusão acontece no volume do material teremos a migração de átomos de soluto ocupando vacâncias deixadas pela migração de átomos da rede cristalina da matriz, isto é a difusão substitucional. Quando átomos de soluto ocupam espaços entre átomos da matriz sem deslocamento destes, temos a difusão intersticial.

Em materiais reais tem-se contornos de grão, dislocações e superfícies livres, sabendo-se que a frequência média de saltos nestas regiões é muito maior do que para os átomos na rede [23]. A difusividade é então muito maior nestas regiões e portanto o coeficiente de difusão é maior, segundo o caminho de transporte (vide figura 22), que o coeficiente para difusão no volume do material.

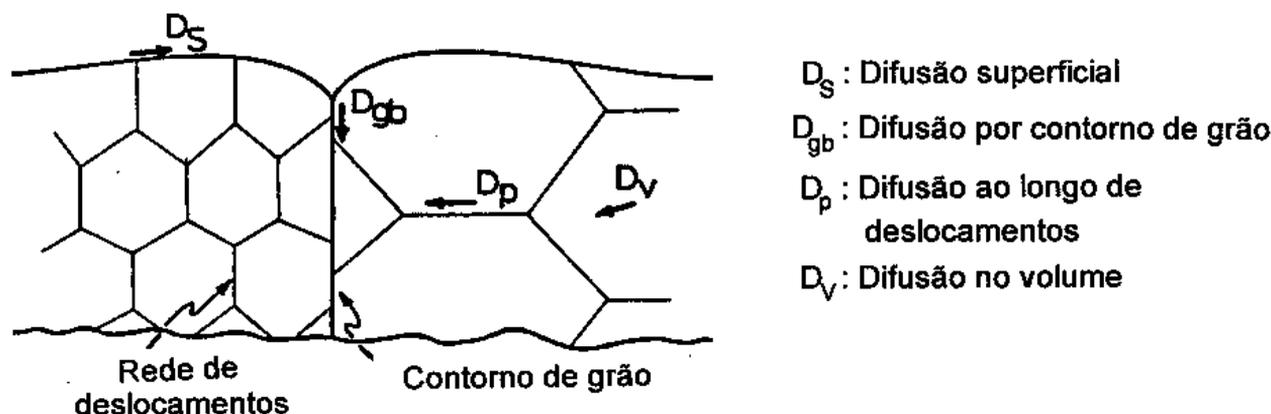


Figura 22: Parte de uma partícula representando diferentes caminhos de difusão .

Consideraremos o caso de difusão intersticial de uma espécie atômica B em uma matriz de espécie atômica A.

O mecanismo pelo qual os átomos B se difundem está bem estabelecido. Em todas as soluções intersticiais, a fração de sítios intersticiais ocupados geralmente é pequena e acontece a migração de átomos de um sítio para um outro vizinho vacante. Um caso particular acontece quando os átomos A formam um referencial rígido, relativo ao qual a migração de átomos B pode ser estudada.

7.4 DIFUSÃO E REAÇÃO QUÍMICA.

Uma das formas de estudar o fenômeno de transporte de matéria (onde podem ocorrer reações químicas) é como uma série de reações empregando as teorias de cinética de reações químicas [29]. Aqui o faremos tratando o movimento de uma interface que separa as duas regiões de diferentes composições. Deve ser então interpretado o termo "reação química" como a reação que conduz à formação de uma nova fase e que, em combinação com um processo de transporte (difusão atômica), leva ao estabelecimento de uma região mais estável.

Em uma classe geral de problemas, alguns dos átomos difundidos são imobilizados e conseqüentemente impedidos de continuar participando do processo de difusão. Isto pode ser devido à existência de uma reação química, por meio da qual os átomos que difundem são precipitados ou formam um novo composto químico de muito baixa mobilidade. É importante notar, no entanto, que só um número limitado de átomos pode ser imobilizado em um determinado volume.

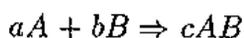
Um fato essencial no problema idealizado da difusão, acompanhada de uma instantânea e irreversível imobilização de um limitado número de átomos do soluto, é que uma nítida superfície de fronteira é formada e se movimenta através do meio. Ela separa a região na qual todos os sítios estão ocupados, de outra onde ainda nenhum sítio o está [24].

Esta fronteira tem uma certa espessura onde acontece a transição de uma fase homogênea saturada de soluto, à outra fase livre de soluto. Mais abaixo precisaremos melhor os termos usados para descrever esta fronteira.

Na seção 7.5 trataremos da absorção de uma substância por uma outra através da qual ela pode se difundir e com a qual pode também reagir quimicamente. A diferença com o que foi mencionado acima, é a suposição de que os sítios desocupados estão sempre disponíveis.

7.5 CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA.

Consideremos a reação química :



Isto representa um passo unitário em uma reação química (no sentido indicado), onde A e B representam sistemas reagentes (átomos, moléculas, etc.), e AB o sis-

tema produto da reação química. A velocidade da reação é especificada por uma constante de velocidade, k_f , a qual é definida de tal forma que o número de sistemas produtos formados por unidade de volume, na unidade de tempo, seja igual a k_f vezes uma função da concentração dos sistemas reagentes. A dependência da taxa de reação sobre as concentrações de A e B , no caso geral, só pode ser determinada experimentalmente [29]. Porém, como esta função é usualmente simples, é então possível designar uma “ordem” à reação. A ordem é definida como a potência dos termos de concentração, o que determina a lei de velocidade da reação.

A reação química acima mencionada, tende a um estado de equilíbrio no qual as concentrações de produtos e reagentes permanecem constantes, mas é preciso ter em mente que existem regiões do sistema onde este equilíbrio ainda não foi atingido.

Casos de nosso especial interesse são aqueles que envolvem o processo de difusão e uma reação química instantânea. A forma da equação de difusão é modificada segundo o caso.

Reações instantâneas.

Se a reação segundo a qual a imobilização do reagente se processa muito rapidamente, comparado com o tempo de difusão, pode-se supor existir o equilíbrio local entre os componentes livre e o imobilizado, da substância que se difunde [24]. No caso mais simples, a concentração S de substância imobilizada é diretamente proporcional à concentração C de substância livre para difundir: $S = R C$.

Quando a difusão é acompanhada por imobilização de soluto, a equação usual para a difusão é modificada para (em uma dimensão) :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial S(x,t)}{\partial t} \quad (14)$$

que para $S = R C$ se reduz a :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{D}{R+1} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (15)$$

que é outra vez a equação usual, mas com um coeficiente de difusão reduzido, pois $D/(R+1) < D$, o que enfraquece o processo de difusão.

Reação irreversível.

Se a substância que difunde (soluto) fica imobilizada por uma reação irreversível de primeira ordem, de modo que a taxa de remoção de soluto é $k_f C$ temos :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - k_f C(x, t) \quad (16)$$

Danckwerts [24] mostrou que sob certas condições de contorno, soluções desta equação assim como da equação geral :

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) - k_f C(\vec{r}, t) \quad (17)$$

podem ser obtidas utilizando-se simples transformação das soluções dos correspondentes problemas de difusão sem reação.

Reação reversível.

Consideremos a reação química :



O comportamento desta reação depende das taxas relativas de difusão assim como de reação .

Mencionamos que se a reação é processada muito rapidamente podemos supor que o componente imobilizado sempre está em equilíbrio com o componente livre para difundir.

Por exemplo, consideremos uma partícula esférica onde um soluto está se difundindo, de forma que quando a difusão se processa, uma reação reversível de primeira ordem acontece formando um produto que não se difunde. Sejam, C a concentração de soluto livre para difundir no interior da esfera e S a concentração de soluto imobilizado, a equação de difusão é modificada, como antes, para :

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) - \frac{\partial S(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

onde

$$\frac{\partial S(r, t)}{\partial t} = k_f C(r, t) - k_b S(r, t) \quad (18)$$

e k_f e k_b são as constantes de velocidade para os sentidos da reação , direto e reverso, respectivamente.

Assim o soluto imobilizado forma-se a uma taxa proporcional à concentração de soluto livre para difundir e desaparece com uma taxa proporcional a sua própria concentração .

Temos então neste caso duas equações para, junto com certas condições iniciais e de contorno, obter $C(r, t)$ e $S(r, t)$.

INTERFACES E INTERFASES.

Consideremos um sistema constituído de duas fases. Com o decorrer do tempo o sistema tende a um equilíbrio dinâmico entre as suas fases. A fronteira entre as duas fases é visível, elas encontram-se separadas por uma superfície (vide figura 23).

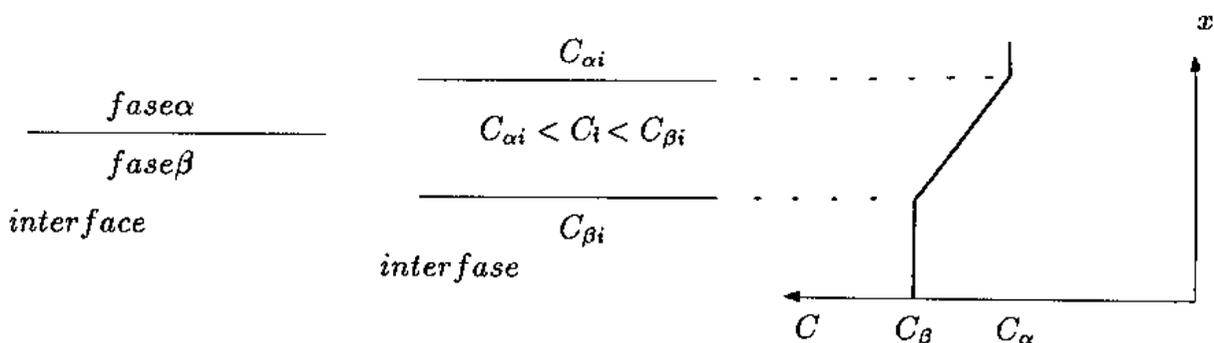


Figura 23: Interface e interfase.

Esta superfície é geralmente a fronteira entre as duas fases, e usamos o termo interface [28], para referirmo-nos à superfície que separa as duas fases. Entre elas não existe separação nítida e brusca. Existe, porém, uma região onde ocorre a transição contínua das propriedades de uma fase para as propriedades da outra. Portanto, entre as duas fases existe uma região tridimensional intermediária, denominada interfase (entre fases). Nesta região intermediária, tem-se uma concentração da substância i , C_i , variável, a diferença das concentrações, por exemplo constantes, desta substância $C_{\alpha i}$, $C_{\beta i}$, nas duas fases homogêneas α , β , tal que pode ocorrer, $C_{\alpha i} < C_i < C_{\beta i}$. Os termos interfase e interfásico são empregados em relação aos sistemas físicos reais e os vocábulos interface e interfacial para os sistemas-modelo.

7.6 CINÉTICA DOS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE.

Processos heterogêneos são caracterizados pelo fato de ocorrerem no limite de separação das fases (superfície interfacial) [22][24] [30]. Uma reação deste tipo pode envolver várias etapas, por exemplo, adsorção, fornecimento de soluto à superfície interfacial e reação química.

A etapa mais lenta determina a velocidade do processo total. Pois se por exemplo, podem reagir mil partículas em um segundo, por unidade de superfície de separação das fases, mas a difusão fornece apenas dez partículas/cm²s, então, reagirão somente estas dez. Neste caso a taxa de transformação é controlada pelo processo difusivo e o perfil de concentração de soluto será aquele característico de difusão, portanto será a velocidade desta etapa difusiva que controlará o processo total.

No caso de crescimento de partículas esféricas a partir de um ponto, controlados por difusão, sob certas condições limites são tratadas na literatura [24][30] e soluções matemáticas rigorosas para estas condições são dadas. Este é um problema típico de movimento de fronteiras onde a mudança $s = r/(Dt)^{1/2}$, converte a equação de difusão para a forma:

$$\frac{d^2C(r,t)}{ds^2} = -(-s/2 + 2/s)\frac{dC(r,t)}{ds}$$

Os resultados estabelecem que se o crescimento é controlado por difusão, o raio da partícula cresce com a raiz quadrada do tempo e se o controle é interfacial, o raio cresce linearmente com o tempo (taxa de crescimento constante).

Aqui estamos interessados em um caso diferente. Nós consideraremos uma matriz composta de partículas com simetria esférica, circundada pela substância do soluto, a qual se difundirá para o interior das partículas. Na seção seguinte desenvolveremos progressivamente, as soluções com geometria esférica, no caso de difusão simples, e de difusão com imobilização de soluto considerando o movimento de fronteira.

7.7 O PROBLEMA DE MOVIMENTO DE FRONTEIRAS.

Consideremos dois materiais de composições diferentes, que podem ser metais, ligas, etc. colocados em contato através de uma interface. Em casos de interesse

prático, a zona de difusão se apresenta como uma sucessão de bandas correspondentes às fases que prevê o diagrama de equilíbrio [22][26]. Nestes casos a solução da segunda lei de Fick é frequentemente complicada, mas a partir do diagrama de equilíbrio é possível prever características de uma difusão polifásica com as descontinuidades nas curvas de concentração, em cada limite de fase [30]-[32].

A maior dificuldade se apresenta quando estabelecemos condições numa fronteira entre fases (interface) a qual se movimenta de uma maneira incerta. Aqui tratamos o caso de geometrias que podem ser consideradas infinitas ou semi-infinitas, de modo particular descreve-se na seção 8.2.3 um problema de geometria finita cuja solução foi desenvolvida (parcialmente) como parte de um modelo que propõe descrever o processo de difusão intersticial de uma substância gasosa no interior de uma partícula esférica, no caso em que é considerado o movimento de fronteira.

7.8 RELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS DE DIFUSÃO E OS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DAS FASES.

Consideremos em primeiro lugar a difusão em solução sólida homogênea, onde o material "A" é composto originalmente por átomos A e o material "B", por átomos B (vide figura 24).

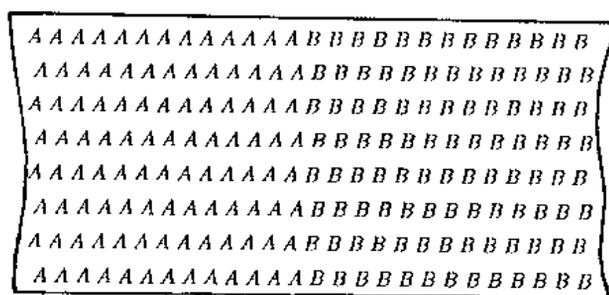


Figura 24: *Par de difusão com superfície de contato plana.*

Considere o diagrama de equilíbrio mostrado na figura 25 (diagrama de fases) onde os dois metais do par são miscíveis em todas proporções (solubilidade ilimitada).

Estabelece-se um gradiente de concentração ao se colocar em contato os metais

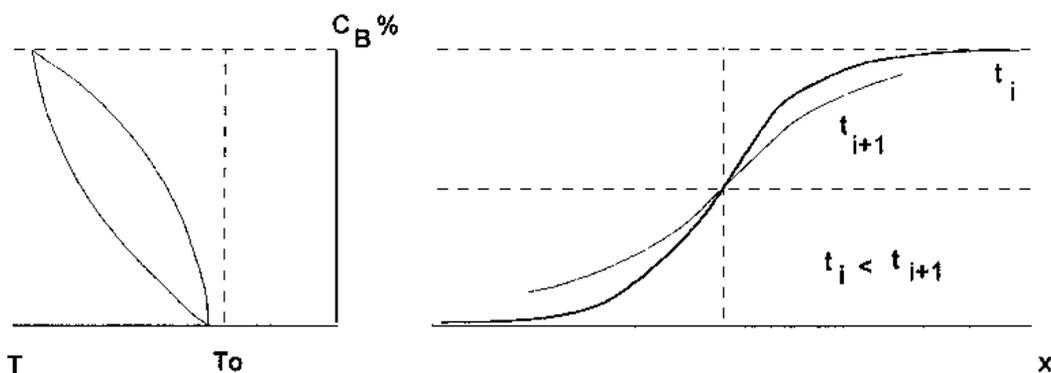


Figura 25: Diagrama de equilíbrio para difusão em solução sólida homogênea.

“A” e “B”, mas isto não é suficiente para ocorrer a difusão de átomos de uma classe na rede formada por átomos da outra classe. Se a temperatura é baixa demais, tem-se um congelamento dos átomos de maneira que não alcançam a energia de ativação que os libere das suas posições, é preciso ter um fator de mobilidade⁹ suficiente para facilitar o movimento atômico. Na figura 25 está representada a difusão da substância B.

Se é permitida difusão durante tempos pequenos e após estabelecem-se condições de modo que esta não transcorra mais, teremos os perfis de concentração mostrados na figura 25. Agora, se deixarmos o processo transcorrer por um tempo muito grande, a distribuição de B resultará homogênea na liga.

Vejam os casos de nosso interesse correspondente à difusão em um sistema que compreende várias fases, conforme ilustrado na figura 26.

A cada profundidade P no material “A” corresponde um valor de concentração de B dependendo do tempo que seja mantida a difusão, assim é observado aumento no conteúdo de B em cada profundidade.

Junto à superfície de separação das fases e dentro de “A”, a concentração de B aumenta até alcançar o valor $C^{\alpha\beta}$ que corresponde ao limite de solubilidade de B na fase α . Depois, devido à difusão, B continua aumentando sua presença em profundidades maiores. Dentro dos limites do domínio bifásico, as composições das fases α e β são constantes e o gradiente de concentração dentro de cada uma delas é nulo (o potencial químico do elemento B tem atingido o mesmo valor a cada lado

⁹A mobilidade de uma partícula é definida como a sua velocidade média sob ação de uma força unitária.

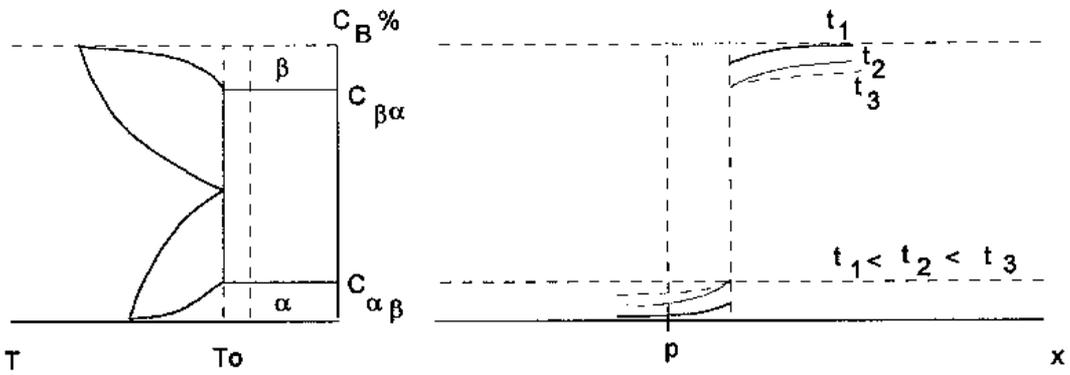


Figura 26: Diagrama de equilíbrio para difusão em um sistema bifásico.

da interfase).

7.9 DESCRIÇÃO GERAL DE DIFUSÃO.

Agora passamos a descrever o processo de difusão em cada fase de um sistema, seja este processo do tipo substitucional ou intersticial, de maneira que devemos considerar a diferença em volumes molares parciais entre fases adjacentes para, em situações reais, decidir quando esta diferença poderá ser desprezada.

O movimento de uma fronteira entre duas fases (vide figura 27) é devido a um fluxo líquido de matéria através da fronteira e a descrição do processo tem que ser consistente com o fato de que a difusão é independente do observador ¹⁰.

A exigência anterior é satisfeita se expressarmos o fluxo em função de diferença de velocidades. A primeira lei de Fick passa então a ser escrita [33]:

$$J_i = C_i(Rv_i - {}^R v_{CV}) = -D \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (19)$$

onde agora, D é o coeficiente de interdifusão ($D \equiv C_A V_A D_B + C_B V_B D_A$)

- ${}^R v_{CV}$ é a velocidade do centro de volume (${}^R v_{CV} \equiv C_A V_A ({}^R v_A) + C_B V_B ({}^R v_B)$)
- C_i é a concentração da espécie i , e $C_i V_i$ representa a fração em volume da espécie i tal que:

¹⁰A decisão de um átomo em mudar de um ponto da rede para outro não depende se o observador está em um sistema em repouso (por exemplo o sistema de laboratório) ou em movimento (por exemplo um sistema fixo à fronteira interfacial)

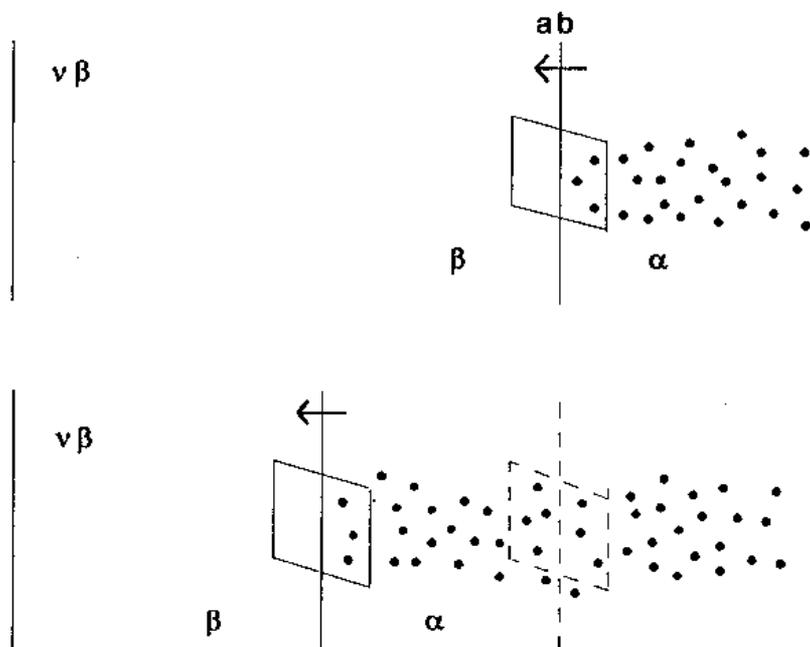


Figura 27: Movimento de uma fronteira entre duas fases.

$$C_A V_A + C_B V_B = 1 \quad (20)$$

- $R v_i$ é a velocidade média de átomos da espécie i em relação a um referencial R arbitrário em relação ao qual são medidas as velocidades e os fluxos.
- J_i é o fluxo difusivo da espécie i relativo ao centro de volume.

Podemos escolher um referencial ν (por exemplo o plano de Matano [23][24]) de forma que neste referencial ${}^\nu v_{CV}$ seja nulo. Esta escolha conduz a:

$${}^\nu J_i^\varphi = C_i^\varphi ({}^\nu v_i^\varphi) = -D^\varphi \frac{\partial C_i^\varphi}{\partial x} \quad (21)$$

em que o índice superior esquerdo indica que medimos velocidades e concentrações no referencial ν da fase φ e o índice superior direito indica que a relação é válida na fase φ ($\varphi = \alpha, \beta$).

Para um sistema em equilíbrio (vide expressão acima) temos:

$$C_A dV_A + C_B dV_B = 0 \quad (22)$$

e podemos estabelecer de uma forma geral (3D) que:

$$V_A \nabla C_A + V_B \nabla C_B = 0 \quad (23)$$

Supomos que estas relações sejam válidas também em sistemas fora de equilíbrio.

Das equações (21) e (23) temos que:

$$\nu\varphi J_A = -\frac{V_B}{V_A} \nu\varphi J_B \quad (24)$$

Denotaremos com ${}^{ab}J_B^\alpha \equiv {}^{ba}J_B^\alpha$ o fluxo da espécie B na fase α medido em um referencial movimentando-se com a fronteira ab.

O movimento real da fase α em relação à fase β é simbolizada por $\nu^\beta v_{\nu\alpha}$; isto é, a velocidade do referencial $\nu\alpha$ medido no referencial $\nu\beta$.

Uma condição importante é que em um referencial movimentando-se com a fronteira ab, os fluxos de átomos de A e B tem que ser constantes na fronteira, então :

$${}^{ab}J_i^\beta = {}^{ab}J_i^\alpha \quad \text{onde } i = A, B. \quad (25)$$

A relação entre os fluxos nos sistemas $\nu\varphi$ e ab (fronteira) é dada por:

$$\nu\varphi J_i^\varphi = {}^{ab}J_i^\varphi + C_i(\nu\varphi v_{ab}). \quad (26)$$

A partir da equação (26) temos para as fases α e β :

$${}^{ab}J_i^\beta = \nu^\beta J_i^\beta - C_i^{\beta\alpha}(\nu^\beta v_{ab}) \quad (27)$$

$${}^{ab}J_i^\alpha = \nu^\alpha J_i^\alpha - C_i^{\alpha\beta}(\nu^\beta v_{ab} - \nu^\beta v_{\nu\alpha}) \quad (i = A, B) \quad (28)$$

em que $C_i^{\beta\alpha}$ é a concentração da substância i na fase α adjacente à fase β e $C_i^{\beta\alpha}$ aquela na fase β adjacente à fase α .

A diferença das últimas duas equações permite obter uma relação entre os fluxos e utilizando as relações anteriores nos dá a seguinte equação : ($i=A,B$)

$$(C_i^{\beta\alpha} - C_i^{\alpha\beta})\nu^\beta v_{ab} + C_i^{\alpha\beta}(\nu^\beta v_{\nu\alpha}) = -D^\beta \frac{\partial C_i^\beta}{\partial x} + D^\alpha \frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \quad (29)$$

Para o caso em que $V_A^\alpha = V_A^\beta = \text{constante}$ e $V_B^\alpha = V_B^\beta = \text{constante}$ então temos os seguintes resultados:

$$\nu^\beta v_{\nu\alpha} = 0 \quad (30)$$

$$\nu^\beta v_{ab} = -\frac{D^\beta}{(C_i^{\beta\alpha} - C_i^{\alpha\beta})} \frac{\partial C_i^\beta}{\partial x} + \frac{D^\alpha}{(C_i^{\beta\alpha} - C_i^{\alpha\beta})} \frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \quad (31)$$

Esta última equação é a forma simplificada da equação de balanço de fluxo, a qual é comumente usada para descrever o movimento de fronteiras de sistemas polifásicos.

Se considerarmos que em cada fase, V_i^φ são constantes mas não necessariamente iguais na mesma fase ou em fases diferentes, então a difusão em uma fase não será acompanhada por uma mudança de volume, embora o intercâmbio de átomos entre fases possa gerar mudança de volume da amostra como um todo. Esta mudança em volume pode ser visualizada, por exemplo, considerando a transferência de um átomo do componente B da fase α para a fase β , devendo êle, saltar através da fronteira entre as fases, a mudança de volume da amostra será $(V_B^\beta - V_B^\alpha)/N$, onde N é o número de Avogadro; V_B^α, V_B^β são os volumes molares parciais. Neste caso a relação de balanço de fluxo acima conterà coeficientes nos termos do segundo membro de (31) dependentes das concentrações na interfase e dos volumes parciais, também ${}^{\nu\beta}v_{\nu\alpha}$ será diferente de zero [33].

Consideremos o caso de sistemas semi-infinitos que têm uma superfície livre de uma só fase (vide figura 28), por exemplo a fase β , localizada no plano $x = \xi$. Em virtude da constância do fluxo, os fluxos de A e B, medidos em um referencial movimentando-se com a superfície $x = \xi$, devem ser constantes nesta superfície. Temos (vide figura 28):

$${}^\xi J_i^\beta = {}^\xi J_i^{ex} \text{ para } i = A, B \quad (32)$$

Nesta equação, ${}^\xi J_i^{ex}$ é o fluxo de átomos i em algum meio externo à superfície livre.

Um caso de importância prática é quando só uma espécie é fornecida do meio externo ou separada dele. Se esta espécie é B, então ${}^\xi J_A^{ex} = 0$ e teremos:

$${}^{\nu\beta} J_A^\beta - C_A^{\beta 0} \frac{d\xi}{dt} = {}^\xi J_A^{ex} = 0 \quad (33)$$

$${}^{\nu\beta} J_B^\beta - C_B^{\beta 0} \frac{d\xi}{dt} = {}^\xi J_B^{ex} \quad (34)$$

em que $\beta 0$ denota a superfície livre de β .

Finalmente é possível estabelecer das equações (20), (24) e (33) o seguinte resultado:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V_B^\beta}{1 - V_B^\beta C_B^{\beta 0}} D^\beta \frac{\partial C_B^\beta}{\partial x} \quad (35)$$

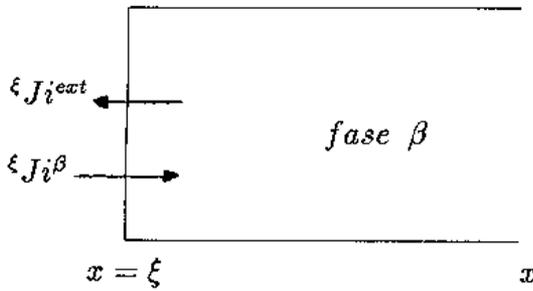


Figura 28: *Balanço de fluxo em sistemas semi-infinitos.*

e o resultado correspondente à equação (34)

$${}^{\xi} J_B^{ex} = -\frac{1}{1 - V_B^{\beta} C_B^{\beta 0}} D^{\beta} \frac{\partial C_B^{\beta}}{\partial x} \quad (36)$$

a primeira destas equações equivale a uma condição de fronteira em $x = \xi$, quando $C_B^{\beta 0}$ é conhecido.

Podemos ver destas últimas relações que no caso em que B seja um soluto intersticial, $V_B^{\beta} \ll 1$ e o movimento da superfície livre será desprezível. Este não é o caso se B é um soluto substitucional na fase β pois o movimento então é apreciável e o fluxo externo é incrementado pelo fator $(1 - V_B^{\beta} C_B^{\beta 0})^{-1}$ em relação à magnitude $D^{\beta} \partial C_B^{\beta} / \partial x$ do fluxo no referencial $\nu\beta$. Isto em relação à superfície livre; se a fase β , em desenvolvimento desde a superfície, cresce às expensas de uma outra fase (digamos α , previamente estabelecida), o movimento da fronteira que separa estas duas fases deverá satisfazer também a equação de balanço (31); isto será analisado na seção 8.2 para diferentes geometrias.

7.10 CASOS ESPECIAIS.

GEOMETRIAS INFINITAS ou SEMI-INFINITAS.

Apresenta-se a seguir um caso em que o deslocamento da fronteira é proporcional ao tempo de difusão, como acontece em situações em que o processo é governado pela cinética da reação química.

Sejam estabelecidos os perfis de concentração :

$$C^{a\infty} + (C^{\alpha\beta} - C^{a\infty}) \exp(-ax) \text{ para } x > 0 \text{ e}$$

$$C^{b\infty} + (C^{\beta\alpha} - C^{b\infty}) \exp(ax) \text{ para } x < 0$$

em um tempo $t \ll 1$ ($t \approx 0$) como é mostrado na figura 29.

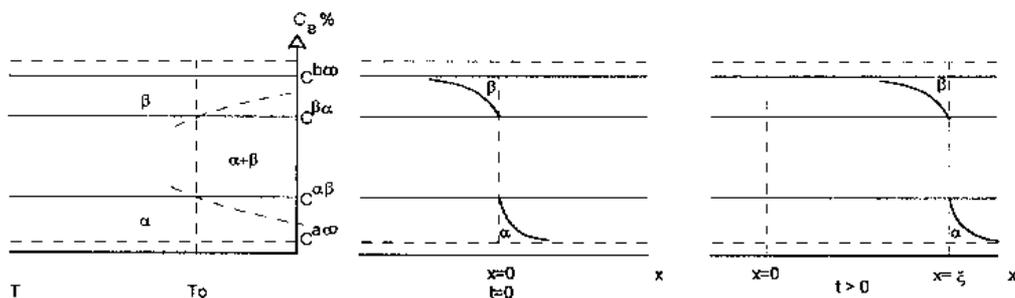


Figura 29: Deslocamento da fronteira proporcional ao tempo de difusão .

A interfase movimenta-se com variação de sua coordenada $\xi = \xi(t)$ ao longo do eixo x . Estabelecemos *a priori* o perfil de concentração de cada lado da interfase por ¹¹:

$$C(x, t) = B + A \exp(-ax + a^2Dt) \quad x > \xi$$

$$C(x, t) = B' + A' \exp(ax + a^2Dt) \quad x < \xi$$

em que A, B, A', B' são constantes de integração .

A solução da equação de difusão é simples de se obter depois de se imporem as condições sobre $C(x, t)$: ou seja na interfase $C = C(\xi, t)$ e a distâncias muito grandes onde não se produzirão mudanças na concentração : $C = C(\infty, t)$.

Um fato derivado neste procedimento é que a fronteira ξ move-se com velocidade constante: $\xi = aDt$ e que o perfil inicial da curva de concentração permanece

¹¹É fácil verificar que são soluções da equação de difusão .

invariável. As equações que descrevem os perfis de concentração são então :

$$C(x, t) = C^{a\infty} + (C^{\alpha\beta} - C^{a\infty}) \exp(-ax + a^2 Dt) \quad x > \xi$$

$$C(x, t) = C^{b\infty} + (C^{\beta\alpha} - C^{b\infty}) \exp(+ax + a^2 Dt) \quad x < \xi$$

Consideremos agora o problema de uma geometria plana infinita em que temos duas regiões separadas pelo plano $x = 0$, com composições inicialmente uniformes (vide figura 30).

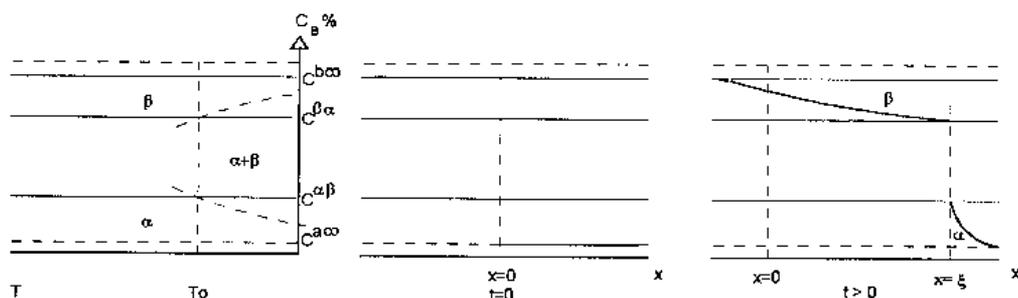


Figura 30: *Deslocamento da fronteira proporcional à raiz quadrada do tempo de difusão .*

A função erro é uma função adequada para problemas de difusão , onde se tem inicialmente um degrau no perfil de concentração e geometrias infinitas. Para a região $x > \xi$ estabelecemos a priori uma solução do tipo:

$$C^\alpha(x, t) = A + B \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D^\alpha t})$$

Das condições de contorno representadas na figura (30), obtemos:

$$C^\alpha(x, 0) = C^{a\infty} = A$$

$$C^\alpha(\xi, t) = A + B \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D^\alpha t}}\right)$$

as quais conduzem à solução :

$$C^\alpha(x, t) = C^{a\infty} + (C^{\alpha\beta} - C^{a\infty}) \frac{1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D^\alpha t})}{1 - \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{D^\alpha t})}$$

Analogamente para a região $x < \xi(t)$ temos a solução :

$$C^\beta(x, t) = C^{\beta\infty} + (C^{\beta\alpha} - C^{\beta\infty}) \frac{1 + \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D^\beta t})}{1 + \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{D^\beta t})}$$

Aqui o fato interessante é que a condição para

$$B = \frac{C^{\alpha\beta} - C^{\alpha\infty}}{\operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{D^\alpha t})}$$

seja constante implica ξ tem que ser proporcional à raiz quadrada do tempo de difusão t . Escrevendo a constante de proporcionalidade de uma maneira conveniente temos: $\xi = 2b\sqrt{D^\alpha t}$

Substituindo agora estas soluções na condição de fronteira 31 com $v^\beta v_{ab} = d\xi/dt$ obtemos:

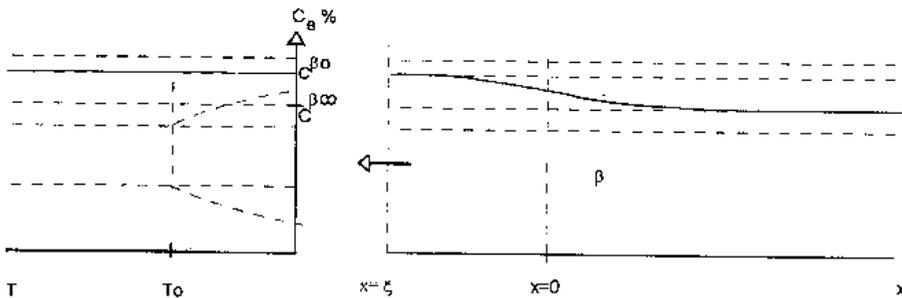
$$b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D^\alpha/D^\beta} S^\alpha \frac{\exp(-b^2 D^\beta/D^\alpha)}{1 - \operatorname{erf}(b\sqrt{D^\beta/D^\alpha})} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} S^\beta \frac{\exp(-b^2)}{1 + \operatorname{erf}(b)}$$

em que:

$$S^\alpha = \frac{(C^{\alpha\beta} - C^{\alpha\infty})}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})} e$$

$$S^\beta = \frac{(C^{\beta\infty} - C^{\beta\alpha})}{(C^{\beta\alpha} - C^{\alpha\beta})}$$

Passemos agora a considerar o caso de uma só fase de extensão semi-infinita localizada entre $x = \xi$ e $x \rightarrow \infty$ como é indicado na figura 31.



Continua na página seguinte

Figura 31: Caso de uma só fase de extensão semi-infinita.

Em geral $\xi = \xi(t)$ de modo que esta coordenada está se movimentando em relação ao referencial $\nu\beta$.

A solução da equação de difusão nesse caso é:

$$C^\beta(x, t) = C^{\beta\infty} + (C^{\beta 0} - C^{\beta\infty}) \frac{1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D^\beta t})}{1 - \operatorname{erf}(b)}$$

em que $\xi = 2b\sqrt{D^\beta t}$

Supondo que só temos fluxo de átomos B através da superfície, então a equação 35 é aplicável e teremos:

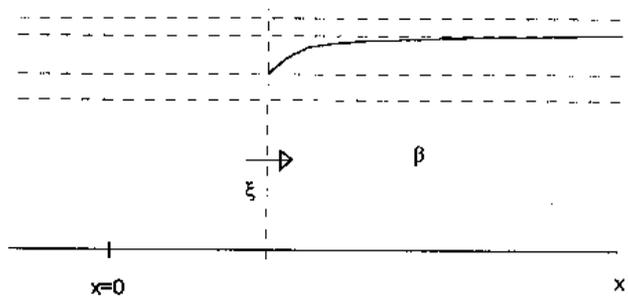
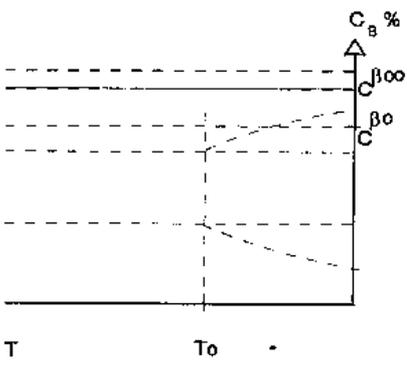
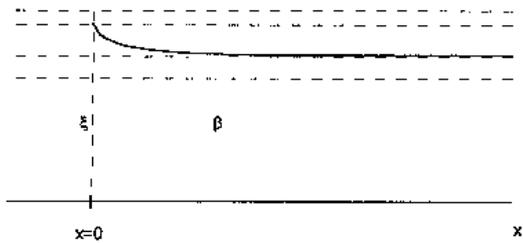
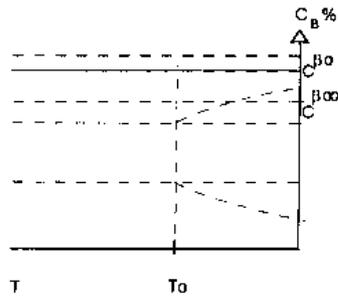
$$b = \frac{-1}{\sqrt{\pi}} \frac{V_B^\beta (C_B^{\beta 0} - C_B^{\beta\infty}) \exp(-b^2)}{1 - V_B^\beta C_B^{\beta 0} / C_B^{\beta\infty}}$$

Consideremos alguns casos que podem se apresentar:

Se $C_B^{\beta 0} > C_B^{\beta\infty}$ então átomos B são adicionados ao sólido, b é negativo e a fase β aumenta seu comprimento.

Se $C_B^{\beta 0} < C_B^{\beta\infty}$ então b é positivo e a fase β diminui seu comprimento.

Estes dois casos são aplicados principalmente para difusão substitucional onde a magnitude de V_B^β poderia ser substancial. Por outro lado, se os átomos B fossem localizados sobre sítios intersticiais, então a magnitude de V_B^β poderia ser muito pequena de modo a manter a superfície livre estática em $x = 0$.



Continuação da figura 31

GEOMETRIAS FINITAS.

Em problemas de geometria infinita ou semi-infinita temos geralmente um movimento de fronteira de tipo parabólico, isto é, o deslocamento da fronteira é proporcional a $t^{1/2}$. No caso de problemas de difusão polifásica, finitos espacialmente, pode ocorrer, em situações não planares, uma migração de fronteiras não parabólica devido à forma da equação de difusão para estes casos. Uma outra característica que pode apresentar-se em problemas de geometrias finitas é a interação do campo de difusão, associado ao movimento específico da fronteira com o campo da superfície livre do material. Para estes casos pode ser definida a composição média de soluto no sistema, $\langle C \rangle$, onde o "ponto final" do problema de difusão é dado pelo diagrama de fase.

As dificuldades associadas com uma visão da solução $C(r,t)$ da equação de difusão, e, por conseguinte, uma expressão para a posição da fronteira em movimento, $\xi = \xi(t)$, usualmente leva à necessidade de utilizar métodos numéricos para tratar este tipo de problemas. Na seção seguinte consideraremos o caso de difusão em diversas geometrias e será mostrado um tipo de aproximação que pode ser feita principalmente para o caso de geometrias finitas, no caso de crescimento de uma fase.

8 DIFUSÃO E FORMA DA PARTÍCULA.

8.1 INTRODUÇÃO.

Nesta seção recapitularemos brevemente resultados conhecidos da equação de difusão em geometrias regulares com condições iniciais e de fronteira de nosso interesse, tanto para solução sólida contínua como para a formação de uma nova fase, com propósitos de comparação.

Acrescentaremos alguns cálculos baseados em aproximações, no caso de formação de uma nova fase, para obter soluções analíticas aproximadas dada a impossibilidade na obtenção de soluções exatas, principalmente em situações onde o tamanho da amostra é comparável com o comprimento de difusão.

Chamaremos de fase pura aquela livre de soluto. A formação da outra fase, digamos β , resultará do processo de difusão de soluto e é descrita como um problema de movimento de fronteira, onde C_β , representará a concentração nela, a qual deve ser atingida para o posterior crescimento da fase.

O tratamento da geometria esférica é de especial interesse, pois o caso de crescimento de uma nova fase corresponde a um modelo proposto para explicar o processo de nitretação em partículas de $Fe_{17}R_2$: $R =$ terra rara.

No que segue consideraremos a difusão de um soluto gasoso para o interior de partículas de geometria regular.

8.2 GEOMETRIAS REGULARES.

8.2.1 LÂMINA SEMI-INFINITA.

SOLUÇÃO SÓLIDA.

Estudemos a difusão em uma amostra que pode ser considerado de geometria plana semi-infinita (extensão da difusão pequena comparada com as dimensões da amostra) com as seguintes condições :

inicial: $C(x, 0) = 0, x > 0$ e

contorno: $C(0, t) = C^*, t > 0$.

Queremos obter a evolução do perfil de concentração ; isto se reduz à resolução da equação de difusão :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (37)$$

Cuja solução é (vide por exemplo [24]):

$$C(x, t) = C^*(1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}))$$

A massa absorvida pela amostra por seção transversal unitária é:

$$M(t) = \int_v C(x, t) dV = 2C^*\sqrt{Dt}$$

CRESCIMENTO DE UMA FASE.¹²

No caso em que há o aparecimento de uma nova fase, temos que considerar as seguintes condições:

inicial: $C(x, 0) = 0, x > 0$ (fase pura) e

contorno (fase β):

$$C(0, t) = C^* \quad x = 0 \quad t > 0$$

$$C(\xi, t) = C_\beta \quad x = \xi \quad t = t_\xi$$

e balanço: $C_\beta d\xi/dt = -D_\beta \partial C(x, t)/\partial x|_{x=\xi}$

Com as quais se chega à solução:

$$C = \begin{cases} 0 & \text{para } x > \xi \\ C^* - B \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}) & \text{para } 0 < x < \xi \end{cases}$$

em que B é uma constante de integração e D_β é o coeficiente de difusão do soluto na fase β .

Para um tempo, t , temos a posição da interface em $x = \xi$, então:

$$C(\xi, t) = C_\beta = C^* - B \operatorname{erf}(\xi/2\sqrt{D_\beta t})$$

e

$$\frac{d(-B \operatorname{erf}(\frac{\xi}{2\sqrt{D_\beta t}}))}{dt} = 0$$

Logo, temos a relação $\dot{\xi}(t)/\xi(t) = 1/2t$, a qual dá uma relação temporal do deslocamento da fronteira. Neste caso temos $\xi(t) \propto \sqrt{t}$ e escrevemos $\xi(t) = 2b\sqrt{D_\beta t}$, onde b é uma constante adimensional.

Também obtemos $B = (C^* - C_\beta)/\operatorname{erf}(b)$ e a solução fica:

¹²Como indicado na seção 7.4 o crescimento de uma fase, como é tratado nesta parte, envolve o conceito de reações químicas instantâneas assim como a formação de uma fronteira interfacial que se movimenta através do meio (tratado na seção 7.9) e que estamos interessados em descrever aqui.

$$C = \begin{cases} 0 & \text{se } x > \xi \\ C^* - \frac{(C^* - C_\beta)}{\operatorname{erf}(b)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}\right) & \text{se } 0 < x < \xi \end{cases}$$

Da condição de balanço obtemos:

$$C_\beta \frac{2b\sqrt{D_\beta}}{2\sqrt{t}} = D_\beta \frac{(C^* - C_\beta)}{\operatorname{erf}(b)} \frac{\exp(-\xi^2/4D_\beta t)}{\sqrt{\pi}\sqrt{D_\beta t}}$$

resultando:

$$(C^* - C_\beta)/(\sqrt{\pi}C_\beta) = b \exp(b^2) \operatorname{erf}(b) = F(b) \quad (38)$$

Da expressão (38) podemos obter o valor de b , conhecidos C^* e C_β .

Da medida experimental de ξ e t , e usando a relação :

$$t = \frac{\xi(t)^2}{4b^2 D_\beta}$$

podemos obter D_β . Ou então se D_β é conhecido, da medida experimental de t e $\xi(t)$ podemos obter b , e daí obter C^*/C_β pelo uso de (38).

Finalmente, com C_β , b e D_β determinados temos :

$$C = \begin{cases} 0 & \text{se } x > \xi \\ C_\beta(1 + \sqrt{\pi}b \exp(b^2) \operatorname{erf}(b)) - \sqrt{\pi}b \exp(b^2) C_\beta \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}\right) & \text{se } 0 < x < \xi \end{cases}$$

Neste caso, a massa absorvida é:

$$M(t) = 2C^*\sqrt{Dt}(b - (1 - C_\beta/C^*)F(b))$$

em que $F(b) = (\int_0^b \operatorname{erf}(z) dz) / \operatorname{erf}(b)$

APROXIMAÇÃO.

Vejamos um tipo de aproximação que pode ser feita. Consideremos que para uma determinada espessura, ξ , atingida em um tempo t , a distribuição é aquela correspondente ao caso estacionário:

$$C(x) = C^* - (C^* - C_\beta)x/\xi \text{ com } \xi = \xi(t).$$

Da condição de balanço obtemos: $C_\beta \frac{d\xi}{dt} = D \frac{(C^* - C_\beta)a}{\xi}$

$$\text{resultando: } t = \frac{\xi^2}{2D(C^* - C_\beta)/C_\beta}$$

a partir da qual podemos escrever: $\xi(t) = 2b'\sqrt{Dt}$ em que $b' = \sqrt{\frac{C^* - C_\beta}{2C_\beta}}$

Da equação (38) observamos que para $(C^* - C_\beta)/C_\beta$ pequeno, então b também é pequeno e usando a aproximação $\text{erf}(b) \approx 2b/\sqrt{\pi}$ resulta:

$$(1/\sqrt{\pi})(C^* - C_\beta)/C_\beta = F(b) = b \exp(b^2) \text{erf}(b) \approx 2b^2/\sqrt{\pi}$$

$$\text{logo } b' = \sqrt{\frac{C^* - C_\beta}{2C_\beta}} \approx b.$$

Vemos que esta aproximação descreve adequadamente o deslocamento da fronteira.

Um cálculo da massa absorvida, para esta aproximação dá:

$$M(t) = 2C^* \sqrt{Dt} b' \left(\frac{1 + C_\beta/C^*}{2} \right)$$

Notemos que para $C_\beta/C^* \approx 1$ este e o resultado anterior convergem para $\dot{M}(t) = 2C^* \sqrt{Dt} b$ (com $b \approx b'$).

8.2.2 LÂMINA DE ESPESSURA FINITA.

SOLUÇÃO SÓLIDA.

Consideremos agora a difusão de um soluto através de uma amostra de geometria plana (lâmina), de espessura finita $2a$, onde se estabeleceu um perfil de concentração estacionário. Com as condições :

$$C(x = 0, t) = C(x = 2a, t) = C^*, \text{ para } t > 0$$

$$C(x, t) = 0, t = 0, 0 < x < 2a$$

a solução da equação de difusão é:

$$C(x, t) = C^* \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4a^2)}{2n+1} \text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x}{2a} \right) \right)$$

Um cálculo da massa absorvida dá:

$$M(t) = 2aC^* \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8 \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4a^2)}{(2n+1)^2 \pi^2} \right)$$

em que consideramos uma seção transversal de área unitária.

8.2.3 ESFERA.

SOLUÇÃO SÓLIDA.

Consideremos agora o caso de geometria esférica para uma partícula esférica de raio a . A equação de difusão a ser resolvida é:

$$\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} \quad (39)$$

para o caso de solução sólida contínua ($C(r,t)$ é a concentração de soluto difundido) com as seguintes condições :

inicial: $C(r,0) = 0, 0 < r < a$ e

contorno: $C(a,t) = C^*, t > 0$

$(\frac{\partial C}{\partial t})_{r=0} = 0$ para todo t .

Á solução é obtida pelo método de separação de variáveis resultando (vide por exemplo [24]):

$$C(r,t) = C^* + \frac{2C^*a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right)$$

Esta solução converge rapidamente para valores grandes do tempo. Alternativamente temos uma solução que converge rapidamente para valores de tempos curtos:

$$C(r,t) = \frac{C^*a}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\text{erfc} \frac{(2n+1)a-r}{2\sqrt{Dt}} - \text{erfc} \frac{(2n+1)a+r}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Um cálculo da massa absorvida dá:

$$M(t) = (4/3)\pi a^3 C^* \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right)}{n^2} \right) \quad (40)$$

Esta relação pode ser escrita na forma equivalente:

$$M(t) = (4/3)\pi a^3 C^* \left(6\sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \left(\frac{na}{\sqrt{Dt}} \right) \right) \right) - (4/3)\pi a^3 C^* \left(3\frac{Dt}{a^2} \right)$$

Esta forma de expressar $M(t)$ é mais conveniente para tempos pequenos devido à sua rápida convergência. Uma expressão simplificada para a região inicial pode ser obtida desprezando os termos de ordem superior que resulta em:

$$M(t) \approx (4/3)\pi a^3 C^* \left(\frac{6}{a} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right)$$

Isto corresponde fisicamente à situação onde a frente de concentração não atingiu o centro da partícula, de maneira que a difusão acontece como se fosse em um meio semi-infinito.

Para partículas esféricas, a relação área-volume $A/V = 3/a$ (A é a área e V o volume da partícula esférica de raio a)¹³. Assim, a solução correspondente para partículas de forma arbitrária pode ser escrita [35]:

$$M(t) \approx (4/3)\pi a^3 C^* \left(\frac{2A}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right)$$

Na faixa de tempos grandes, todos os termos, exceto o primeiro, da relação (40) são desprezíveis, então obtemos a forma assintótica seguinte:

$$M(t) = (4/3)\pi a^3 C^* \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{a^2}\right) \right) \quad (41)$$

CRESCIMENTO DE UMA NOVA FASE.

Passemos agora ao estudo do caso onde o sistema tem a segunda fase β , formando-se desde a superfície do grão esférico.

Como foi mencionado na seção 7.7 este é um problema de movimento de fronteira, sendo a sua resolução de especial interesse desde que descreva um modelo para um tipo de transporte em um sistema gás-metal que descreveremos na seção 10.

equação diferencial para este processo é dada por (39) com as seguintes condições

inicial: $C(r, 0) = 0, 0 < r < a$ (fase pura),

contorno (fase β):

$$C(a, t) = C^* \quad r = a \quad t > 0$$

$$C(a - \xi, t) = C_\beta \quad r = a - \xi \quad t = t_\xi > 0$$

e balanço: $C_\beta d\xi/dt = -D \partial C(r, t)/\partial r|_{r=a-\xi}$

além de $\xi(t = 0) = 0$ ($\xi \neq a$).

APROXIMAÇÃO.

A impossibilidade na obtenção de uma solução analítica exata nos leva a considerar situações aproximadas (vide por exemplo [34]).

- Consideremos em primeiro lugar o caso estacionário, isto é, supomos estabelecido um perfil de concentração estacionário para uma camada esférica de

¹³ A/V para uma partícula de forma arbitrária é denominado área específica.

espessura ξ .

Este perfil satisfaz à equação :

$$\frac{d^2 C(r, t)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC(r, t)}{dr} = 0$$

e as condições :

$$\begin{aligned} C(a, t) &= C^* & r &= a & t &> 0 \\ C(a - \xi, t) &= C_\beta & r &= a - \xi & t &= t_\xi \end{aligned}$$

A solução é:

$$C(r) = C_\beta + (C^* - C_\beta) \frac{a}{\xi} \left(1 - \frac{a - \xi}{r}\right)$$

- Consideramos agora uma situação quasi-estática se para uma certa espessura $\xi(t)$ (note que agora é possível uma mudança da espessura) a quantidade $D 4\pi r^2 \partial C(r, t) / \partial r$ é constante na camada $a - \xi < r < a$:

Estabelecemos então a equação :

$$D 4\pi r^2 \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} = S(\xi)$$

e notemos que os valores de $S(\xi)$ são diferentes para diferentes ξ e há a dependência de $\partial C / \partial r$ com o inverso do quadrado de r (que pertence ao intervalo $a - \xi < r < a$).

A solução desta equação é:

$$(C^* - C_\beta) 4\pi D \frac{a(a - \xi)}{\xi} \tag{42}$$

a qual conduz a:

$$C(r) = C_\beta + (C^* - C_\beta) \frac{a}{\xi} \left(1 - \frac{a - \xi}{r}\right)$$

que é a expressão obtida para o caso estacionário. Aqui ξ é uma função do tempo que determinamos a partir desta e com auxílio da condição de balanço.

A equação resulta:

$$C_\beta \frac{d\xi}{dt} = D \frac{(C^* - C_\beta) a}{\xi(a - \xi)}$$

obtemos:

$$t = \frac{\xi^2(1 - \frac{2\xi}{3a})}{2D(C^* - C_\beta)/C_\beta} \quad (43)$$

Notemos que para $\xi \ll a$ temos o comportamento do caso plano: $t = \frac{\xi^2}{2D(C^* - C_\beta)/C_\beta}$

Consideramos que o perfil de concentração obtido é adequado nesta situação de geometria esférica finita e que $\xi(t)$ descreve o movimento da fronteira em analogia com o caso plano anteriormente analisado.

CÁLCULO DA MASSA ABSORVIDA:

A massa de soluto absorvido vai depender da espessura da camada formada até o instante t dado pela equação (43):

$$M(\xi) = \int_{a-\xi}^a C(r, \xi) 4\pi r^2 dr$$

$$M(\xi) = (4/3)\pi a^3 C^* (f(3z(1-z) + z^3) + (1-f)(z + \frac{z(1-z)}{2})) \quad (44)$$

em que $f = C_\beta/C^*$ e $z = \xi/a$.

Dada a condição restritiva $C(a-\xi, t) = C_\beta$, com $\xi \neq a$, a condição de saturação não acontece quando $\xi = a$. Isto se deve ao fato de que a frente em movimento ao atingir, o centro da esfera, a saturação acontece assintoticamente (note que o valor de C_β é suposto constante durante todo o movimento da fronteira).

A massa total absorvida na situação de saturação será:

$$M_{total} = \frac{4}{3}\pi a^3 C^* \quad (45)$$

Uma determinação de M_{total} dá um valor para C^* .

8.2.4 CUBO E CILINDRO.

SOLUÇÃO SÓLIDA.

Considerando o caso de solução sólida, as expressões $M(t)$ para um cubo de lado $2a$ e um cilindro de raio a , respectivamente, são dadas por [24]:

$$M(t) = 8a^3 C^* (1 - (512/\pi^6) \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(\frac{-\pi^2 Dt}{4a^2} ((2l-1)^2 + (2m-1)^2 + (2n-1)^2))}{(2l-1)^2 (2m-1)^2 (2n-1)^2})$$

$$M(t) = \pi a^2 C^* \left(1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-D\alpha_n^2 t}{a^2}\right)}{\alpha_n^2} \right)$$

em que α_n é tal que $J_0(\alpha_n) = 0$ (J_0 , função de Bessel de ordem zero de primeira classe).

8.3 GEOMETRIAS IRREGULARES.

INFLUÊNCIA DA FORMA DA PARTÍCULA.

Dada a impossibilidade de obter partículas de forma esféricas, é necessário considerar a extensão na qual a solução da equação de difusão para geometrias finitas pode ser afetada pela forma das partículas reais.

Das expressões que temos apresentado aqui, no caso de solução sólida, a expressão mais simples é aquela correspondente a partículas esféricas em comparação com a expressão para a lâmina, o cubo ou para uma forma cilíndrica.

Um gráfico de $M(t)$ normalizado é mostrado na figura 32, onde é usado um raio equivalente \bar{r} definido como o raio da esfera que tem a mesma área específica que uma partícula de outra geometria. Assim, para um cubo, $\bar{r} = a$, para a lâmina, $\bar{r} = 3a$ e para o cilindro $\bar{r} = 3a/2$. Observa-se que com um raio equivalente \bar{r} definido dessa maneira, a aproximação é excelente para a região inicial. Na região de tempos maiores a aproximação é menos satisfatória. Para 90% da saturação temos um desvio de 15% para o cubo e 23% para o cilindro. Quando estes valores ficam dentro da margem de erro esperado na medida experimental da taxa de absorção, a aproximação é aceitável. No caso da lâmina o desvio é ainda maior. Isto sugere que para um afastamento da forma compacta da partícula, este raio equivalente é menos aplicável na região de grandes valores de t .

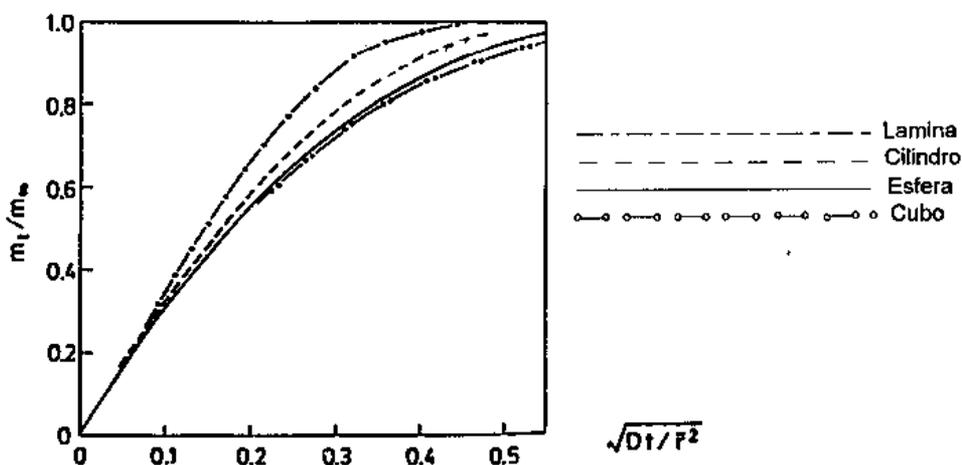


Figura 32: Massa absorvida em função do tempo para diferentes geometrias usando o raio equivalente.

9 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS ULTRALEVES.

9.1 INTRODUÇÃO.

Nesta seção apresentamos os procedimentos para a determinação da concentração de elementos ultraleves em matrizes intermetálicas. Tomamos como exemplo alguns óxidos apropriados para demonstrar a viabilidade do método assim como descrever o procedimento para a obtenção de perfis de concentração através de uma interface que separa as duas regiões de composições diferentes.

Resumimos primeiramente as principais dificuldades encontradas na tentativa de obter valores de concentração em microvolumes mediante análise direta deste tipo de elementos.

9.2 DIFICULDADE EM ANÁLISE DIRETA.

As maiores dificuldades encontradas na análise de elementos ultraleves são a obtenção de intensidade suficiente de raios X excitados e padrões adequados para estes elementos. Fontes de elétrons, assim como cristais especiais, têm sido desenvolvidos nos últimos anos a fim de obter respectivamente maior brilho no feixe e difração otimizada dos raios X de baixa energia produzidos por estes elementos.

Embora o problema da intensidade possa ser superado através da melhoria na instrumentação, resta o obstáculo do coeficiente de absorção em massa para a

radiação X dos elementos ultraleves, que são grandes e com valores mal determinados.

Na literatura é aconselhado um aumento da voltagem de operação do feixe para incrementar a produção de raios X dos elementos ultraleves, porém com isso se aumenta também a profundidade na qual a emissão de raios X acontece. Nestes casos é conveniente a escolha de uma voltagem de operação apropriada para balancear o incremento na produção de raios X com um incremento na absorção.

Ainda assim otimizada a voltagem de operação (e usando o maior ângulo de emergência possível no instrumento) o efeito da absorção é significativo e os modelos de correção disponíveis podem não ser aplicáveis adequadamente para esta faixa de elementos leves.

Outras dificuldades são a superposição de picos de raios X, deslocamentos da posição do pico por efeitos de ligações químicas e contaminação superficial sobre a amostra.

A presença do espectro *L* de elementos pesados pode causar a superposição com a linha do elemento leve não sendo possível eliminar a superposição pelo analisador.

Para esta faixa de elementos, o espectro de emissão de raios X, consiste principalmente de uma banda singular produzida pela transição de um elétron de valência a uma vacância na camada *K*. Dado que estes elétrons de valência são mais afetados por combinação química, a banda de emissão reflete o fato de serem grandes as mudanças das ligações químicas entre átomos destes elementos com os outros átomos da matriz. Estas mudanças são caracterizadas por deslocamentos do comprimento de onda, por incremento ou decremento nas intensidades relativas de várias linhas ou bandas, e por alteração da forma. Tais deslocamentos causam dificuldades na análise direta dos elementos ultraleves.

Uma análise da banda *CK* (banda *K* do carbono) sobre a superfície da amostra revela quantidades deste elemento depositado sobre ela pelo feixe de elétrons. Então o efeito da contaminação superficial sobre a amostra deve ser considerada.

Os programas de correção usuais baseados no procedimento ZAF não incluem o efeito da fluorescência devido à radiação do contínuo, a qual é significativa para os elementos leves, sendo preciso a utilização de procedimentos que levem em conta este fato.

9.3 PROCEDIMENTOS DE MEDIDA.

9.3.1 OBTENÇÃO DE CONCENTRAÇÕES.

Do exposto é evidente que uma medida direta das intensidades de raios-X das linhas características de elementos médios e pesados conduzirá a uma avaliação de concentrações destes elementos muito mais exata do que para o caso de elementos ultraleves.

Os métodos de redução de dados apresentam a opção de determinar a concentração de um elemento em uma matriz multicomponente por diferença, quando se têm as medidas de intensidades dos outros elementos. Isto é possível desde que as frações em peso ou frações atômicas dos elementos constituintes sejam calculadas mediante uso de padrões. Também os programas de redução permitem, mediante o emprego de relações estequiométricas, a determinação de elementos não analisados em compostos estequiométricos quando as valências envolvidas sejam determinadas.

São então estas opções presentes nos programas de redução de dados que usamos para a determinação de concentrações de elementos ultraleves.

Para verificar e garantir o método utilizado fizemos a análise de alguns materiais de composição bem conhecida com um elemento ultra leve.

Dado que alguns minerais são bastante homogêneos, tem composição estequiométrica definida e análise química pode ser feita para determinar seu conteúdo de impureza, é conveniente a escolha de alguns destes minerais para avaliar programas de redução de dados para microanálise eletrônica.

Estamos interessados na medida de nitrogênio, porém como minerais que contêm nitrogênio e que satisfazem as condições mencionadas anteriormente são dificilmente encontrados, tomamos minerais que contêm oxigênio. Dado que o fator mais importante que faz diferença no programa de redução são os coeficientes de absorção e como nitrogênio e oxigênio são vizinhos na tabela periódica, estes apresentarão problemas similares.

Escolhemos alguns óxidos condutores elétricos de alta pureza, que apresentam alta homogeneidade e composição estequiométrica definida como o óxido de titânio (TiO_2), óxido de cobre (CuO), especularita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4).

A tabela 5 mostra as linhas usadas, os valores de intensidades médios medidos (corrigidos por tempo morto) para o espécime e o padrão, os valores de ruído de

fundo assim como os valores k determinados a partir da relação :

$$k = \frac{I_{\text{espécime}} - I_{\text{fundo,espécime}}}{I_{\text{padrão}} - I_{\text{fundo,padrão}}}$$

sendo as condições de operação as seguintes:

voltagem 20kV

corrente filamento 10^{-8} A

Óxido	Linha	$I_{\text{espécime}}$	$I_{\text{padrão}}$	$I_{\text{fun.esp.}}$	$I_{\text{fun.pad}}$	k
CuO	CuK α	9160	11766	204	160	0.7717
TiO ₂	TiK α	5642	10416	194	194	0.5330
Fe ₂ O ₃	FeK α	11269	17069	87	87	0.6585
Fe ₃ O ₄	FeK α	9272	13631	95	147	0.6806

TABELA 5.

Uma redução destes dados mediante uso dos programas de correção MAGIC-IV [20] e COR2 [21] geram o conteúdo de oxigênio por diferença em cada óxido. Os resultados são mostrados na tabela 6 onde estão indicados os valores médios experimentais e também os valores teóricos para comparação .

Óxido	C teórico	C MAGIC - IV	C COR2 (*)	C COR2 (**)
CuO	50.00	43.47 \pm 5.99	48.50 \pm 6.13	48.88 \pm 6.14
TiO ₂	66.67	68.40 \pm 2.02	69.18 \pm 1.98	69.28 \pm 1.98
Fe ₂ O ₃	60.00	60.76 \pm 1.13	60.62 \pm 1.13	60.86 \pm 1.13
Fe ₃ O ₄	56.67	58.35 \pm 0.46	58.21 \pm 0.46	58.45 \pm 0.46

TABELA 6.

Em (**) é incluída a correção devida ao contínuo enquanto que em (*) esta correção não é realizada.

A diferença dos resultados nos procedimentos MAGIC-IV e COR2, podem ser atribuídos ao emprego de diferentes valores para os parâmetros usados em cada procedimento, assim como ao uso de diferentes processos, sendo que as expressões usadas são as mesmas em cada procedimento.

A maior diferença observada na medida em CuO é devida em parte ao emprego de um espécime que apresenta superfícies irregulares. O programa COR-2 dá um

resultado mais próximo ao teórico, sendo apresentado para este composto a maior contribuição devido ao contínuo (vide parte final da seção 5.2).

9.3.2 OBTENÇÃO DE UM PERFIL DE CONCENTRAÇÕES.

Consideremos um gradiente de composição unidimensional (digamos na direção x) de um certo elemento em um espécime. Com a finalidade de obter o perfil de concentração de um elemento de interesse é preciso realizar medidas de intensidade de raios-X deste elemento (ou dos outros presentes no espécime) dirigindo o feixe eletrônico para pontos ao longo de uma linha (neste caso na direção x) em que o gradiente acontece (vide figura 33).

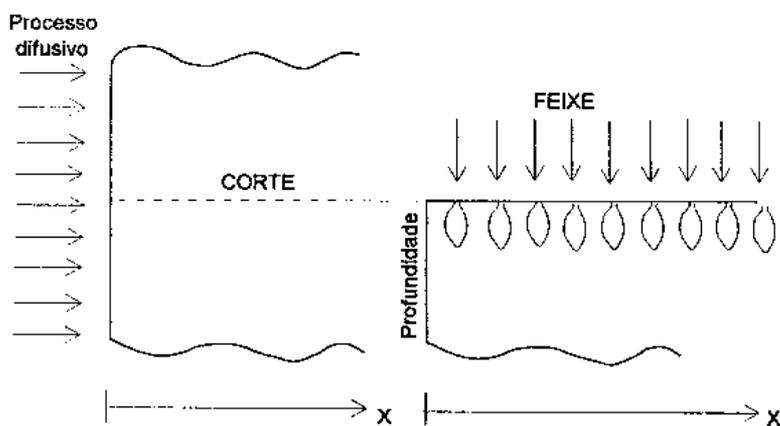


Figura 33: Varredura para a determinação de um perfil ao longo de uma certa direção .

As medidas de intensidade registradas são convertidas em dados de concentração podendo ser utilizado o procedimento descrito na seção anterior no caso de elementos ultraleves.

Dado que o tempo de integração da medida para cada ponto é longo fazemos a medida em um padrão de referência antes e depois de cada medida no espécime com a finalidade de conseguir manter a precisão da medida.

Para a realização deste procedimento fazemos uso de um microcomputador, o qual controla a posição do feixe eletrônico sobre o espécime e sobre o padrão de referência alternadamente. As medidas de intensidade de raios-X emitidas nas posições de interesse no espécime são feitas. A determinação das posições de interesse são avaliadas examinando a imagem magnificada das amostras na tela do

9.4 ANÁLISE EM INTERFACES.

Ainda que condições de operação sejam otimizadas para a obtenção de um volume mínimo de geração de raios-X primários, dificuldades são encontradas quando é exigida a concentração elementar em pontos ao longo de uma interface que separa duas regiões de concentrações de um certo elemento diferentes.

Consideremos o caso de um perfil de concentração do tipo degrau (interface abrupta). O efeito do volume finito da sonda eletrônica (onde raios-X são excitados na amostra), conduz à obtenção de um perfil de concentração alargado em comparação ao perfil de concentração verdadeiro (que assumimos do tipo degrau).

Consideremos uma interface abrupta $H=H(x)$ dada por:

$$H = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0 \\ 1 & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

e consideremos também que o volume de excitação de raios-X possa ser descrito na direção x pela função gaussiana (função sonda):

$$\phi(x) = Ae^{-x^2/2\sigma^2}$$

onde σ é a largura efetiva da sonda.

Esta função sonda é interpretada como a distribuição de intensidades espacial da linha de raios-X característicos emitidos sendo analisada. Dado que esta função é dependente do material analisado, deve ser determinado sob materiais de resposta similar em comparação a aqueles. σ é um valor efetivo pois leva em conta as contribuições da direção y e da direção z .

Matematicamente a relação entre o perfil de concentração observado $F(x)$, o perfil verdadeiro $H(x)$ e a função sonda $\phi(x)$ pode ser expressa por:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x H(x - \xi)\phi(\xi)d\xi \quad (46)$$

isto é, a convolução de $H(x)$ e $\phi(x)$ representada na figura 34.

Notamos mediante derivação direta da relação (46) que a função sonda pode ser obtida da derivada da função $F(x)$.

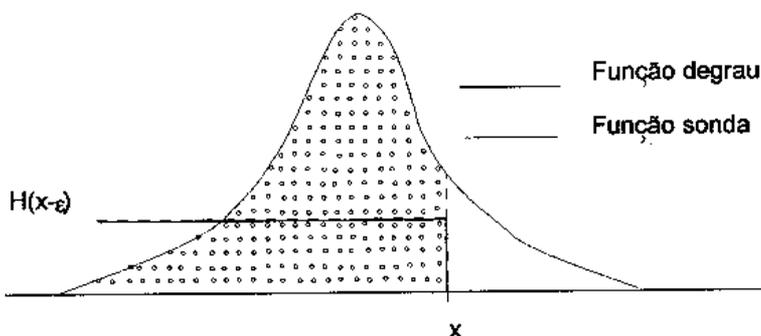


Figura 34: *Convolução do perfil de grau e a função sonda.*

É direto também que:

$$F(x) = A\Pi(x/\sigma) \quad \text{com} \quad \Pi(s) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^s e^{-t^2/2} dt \quad (47)$$

Consideremos agora uma interface linear expressa por:

$$H = \begin{cases} 0 & \text{se } x < -a \\ \frac{x}{2a} + \frac{1}{2} & \text{se } -a \leq x \leq a \\ 1 & \text{se } x > a \end{cases}$$

Então :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x+a} f(x-\xi)\phi(\xi)d\xi$$

donde obtemos:

$$F(x) = \Pi\left(\frac{x-a}{\sigma}\right) + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{x}{a}\right)\left(\Pi\left(\frac{x+a}{\sigma}\right) - \Pi\left(\frac{x-a}{\sigma}\right)\right) - \frac{\sigma}{a} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2+a^2}{2\sigma^2}} \operatorname{senh}\left(\frac{xa}{\sigma^2}\right) \quad (48)$$

que reduz-se à expressão da interface abrupta no caso limite $a \rightarrow 0$.

Para a determinação experimental do parâmetro σ da função sonda, é feita uma juntura de um pedaço de níquel e outro de cobalto pressionando as suas superfícies (previamente polidas), de maneira a estabelecer um perfil de concentração do tipo degrau. Também é feito um polimento de sua superfície superior perpendicular à interface para a avaliação da concentração com a microsonda. Temos então uma interface abrupta de $Ni - Co$, que será analisada.

As condições de operação para a medida da linha $NiK\alpha$ foram:
vtagem $18kV$
corrente filamento $10^{-8}A$

O espectrômetro WDS foi sintonizado à linha $NiK\alpha$ e uma varredura com passo de $0.1\mu m$ foi feita perpendicular à interface. O perfil obtido é mostrado na figura 35.

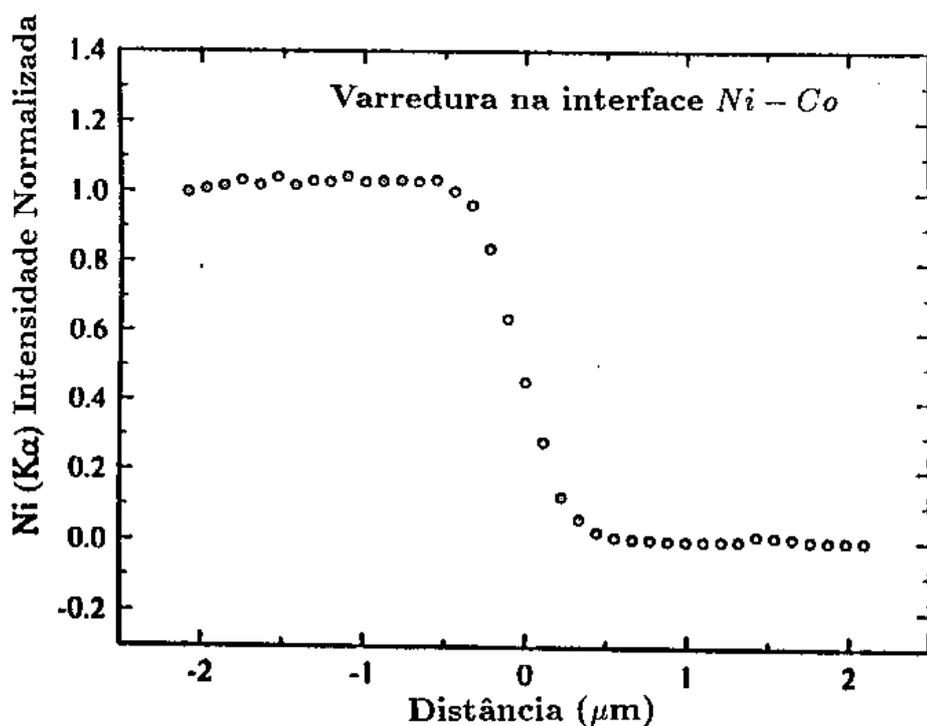


Figura 35: Perfil de concentração de Ni no par Ni - Co.

A largura d pode ser medida desde 10% até 90% do valor de intensidade máxima como é mostrada na figura 35. Da relação $F(x_0) = A \text{II}(x_0/\sigma)$ pode ser tirado x_0/σ e então o valor de σ é determinado (pode ser escolhido 2σ como a largura da sonda). Com isto a função sonda pode ser determinada.

Aqui σ foi determinado diferenciando numericamente os dados mostrados na figura 35 e ajustando estes a uma gaussiana. Desta maneira o valor obtido para σ é $0.31\mu m$.

10 APLICAÇÃO E RESULTADOS.

10.1 INTRODUÇÃO.

Como foi mencionado na introdução desta monografia, a difusão de elementos ultraleves em matrizes intermetálicas é de especial interesse. As reações entre metais (ou ligas metálicas) e gases engloba moléculas e átomos de origem gasosa dissolvidos na matriz metálica (e.g. H, C, N, O), formando na maioria dos casos soluções sólidas intersticiais ou reagindo internamente e formando compostos metal-gás.

Trataremos aqui o caso particular da difusão do nitrogênio, N , na matriz intermetálica $Fe_{17}R_2$, com particular referência a $R = Sm$. Isnard e colaboradores [36] mediante estudos de difração de nêutrons sobre $Fe_{17}Pr_2N_3$ e $Fe_{17}Nd_2N_3$ estabeleceram que os átomos de nitrogênio ocupam exclusivamente os sítios 9e como é mostrado na figura 36.

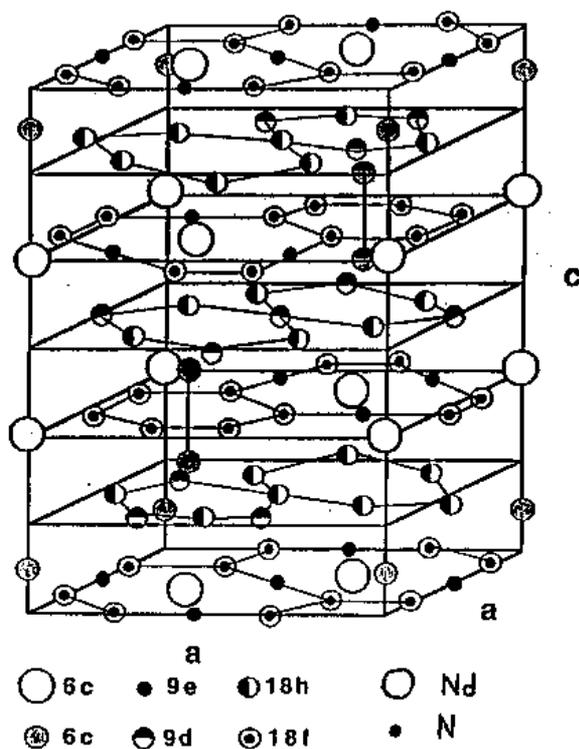
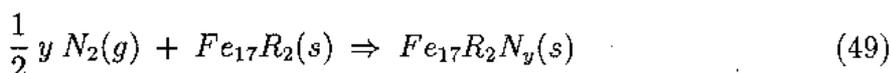


Figura 36: Estrutura cristalina do composto $Fe_{17}Nd_2N_3$ com simetria $Zn_{17}Th_2$.

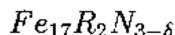
Porém ainda não é claro se estes átomos preenchem estes sítios tão rápido quanto a reação é iniciada, ou se acontece a formação de nitretos intermediários de

fórmula $Fe_{17}R_2N_y$, onde y é incrementado durante a reação . Isto é, considerando a difusão de nitrogênio no interior de partículas destes materiais, a questão chave é se o nitreto é uma simples solução gás-sólido com uma faixa contínua e intermediária em conteúdo de nitrogênio ou uma fase rica em N (denominada aqui fase β) que precipita diretamente a partir da fase livre de nitrogênio (fase pura ou fase α) $Fe_{17}R_2$.

A reação entre nitrogênio e $Fe_{17}R_2$ pode ser escrita:



com composição ideal $Fe_{17}R_2N_3$ [5] [36]. Na realidade os sítios (9e) não são totalmente ocupados, daí a prática de escrever como resultado da reação :



Consideremos duas situações de difusão que poderiam ser responsáveis pelo controle da nitretação :

- Formação de solução gás-sólido contínuo, discutido por Coey (vide referência [3]).
- Crescimento de uma segunda fase com concentração de equilíbrio C_β na interface em movimento discutida por nós.

O modelo de solução gás-sólido contínuo, é bastante simples sendo os cálculos correspondentes apresentados na primeira parte da seção 8.2.3.

Para o caso de crescimento de uma segunda fase (chamamos de primeira fase aquela livre de nitrogênio) devem ser considerados vários aspectos. Supondo que durante um tempo prolongado a liga intermetálica absorve uma quantidade desprezível de nitrogênio, a lentidão da absorção não seria resultado da lenta difusão de nitrogênio na liga, mas a lentidão da reação superficial descrita na equação (49), a qual deve preceder necessariamente à difusão no interior da liga.

Como indicado na seção 7.6 são envolvidas várias etapas em sistemas heterogêneos, sendo a etapa mais lenta a que determina a velocidade do processo total (absorção).

Consideramos estabelecido rapidamente o equilíbrio químico na superfície gás-metal definindo a concentração de equilíbrio de nitrogênio, C^* , e sendo o processo difusivo a etapa mais lenta.

Na seção 8.2.3 são também descritos os cálculos para este modelo, sendo as expressões (43) e (44) resultados finais da aproximação descrita.

10.2 ASPECTOS EXPERIMENTAIS.

Descreveremos a seguir brevemente a preparação de uma amostra de $Fe_{17}Nd_2$, cujo método também pode ser aplicado para as outras terras raras.

A liga $Fe - Nd$ com estequiometria 17-2 foi preparada com materiais iniciais de até 99.9% de pureza, colocados em um forno a arco sob atmosfera de argônio. Posteriormente esta amostra é colocada sobre uma folha de tântalo e encapsulada em uma ampola de quartzo contendo argônio. Um tratamento térmico deste material a $1100^{\circ}C$ durante 10 dias é realizado para a obtenção de uma amostra homogênea e rica na fase 17-2. Este material resultante é moído e peneirado de maneira a separar partículas de até aproximadamente $75 \mu m$ de diâmetro que serão depois usadas na etapa de nitretação.

Quantidades de pó (partículas de $Fe_{17}Nd_2$) ao redor de 500 mg são colocadas em um reator (aparato de Sieverts). Então gás de nitrogênio (com pureza melhor que 99.999%) é admitida na câmara do reator sendo controlada a pressão dentro dela. A detecção da absorção de gás é feita observando a mudança de pressões na câmara do reator, que contém a amostra, e no resto do sistema. Colucci e colaboradores [37] têm realizado experiências de absorção de nitrogênio em $Fe_{17}Nd_2$ numa faixa de temperaturas entre $400^{\circ}C$ e $575^{\circ}C$.

Um grupo de partículas nitretadas durante um tempo curto, para evitar atingir situações próximas à saturação, é colocado sobre uma resina condutora sendo feito posteriormente um polimento superficial com o que é conseguido a observação direta de seções transversais destas partículas. As micrografias obtidas por Colucci e colaboradores são mostradas nas referências [37] e [38]. É observada uma diferença de cor em regiões mais interiores e menos interiores das partículas. Uma delas é reproduzida na figura 37.

A principal zona de interesse para a realização de uma análise que descreveremos

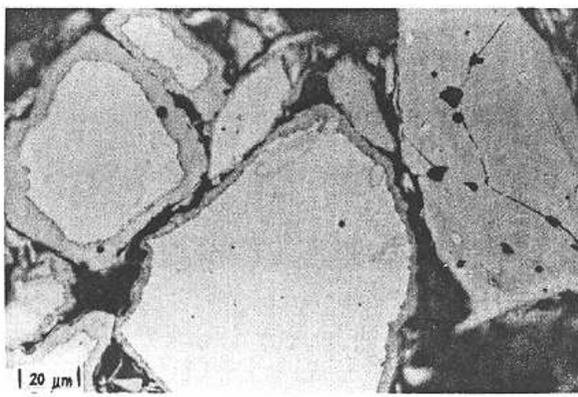


Figura 37: Micrografia da amostra $Fe_{17}Nd_2N_1$ (absorção parcial a $575^\circ C$).

na seção 10.3, é a região onde é observado o contraste de cor.

Na parte final desta seção apresentamos os resultados da absorção de N pelo composto $Fe_{17}Sm_2$ (da Goldschmidt, o qual apresenta um excelente grau de homogeneidade).

10.3 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO.

No que diz respeito ao tipo de perfil de concentração de nitrogênio, é feita a análise no interior de uma partícula de $Fe_{17}Nd_2$. Para isso foi selecionada uma partícula parcialmente nitretada de maneira a se observar em duas regiões de grande contraste como ilustrado na figura 37. Como padrão foi considerada a parte central da partícula, que é livre de nitrogênio e de composição estequiométrica definida $Fe_{17}Nd_2$ (como medidas preliminares com a microsonda eletrônica tem indicado). Mediante varredura com microsonda eletrônica em pontos ao longo de uma linha perpendicular à interface desta região de grande contraste, foram medidos alternadamente os sinais em pontos dessa linha e no padrão. Também foram medidos os ruídos de fundo respectivos. Mediante o emprego do programa MAGIC-IV, fazendo uso da opção por diferença, é determinado o perfil de concentração de nitrogênio mostrado na figura 38.

Uma comparação deste perfil, com uma região de queda de aproximadamente

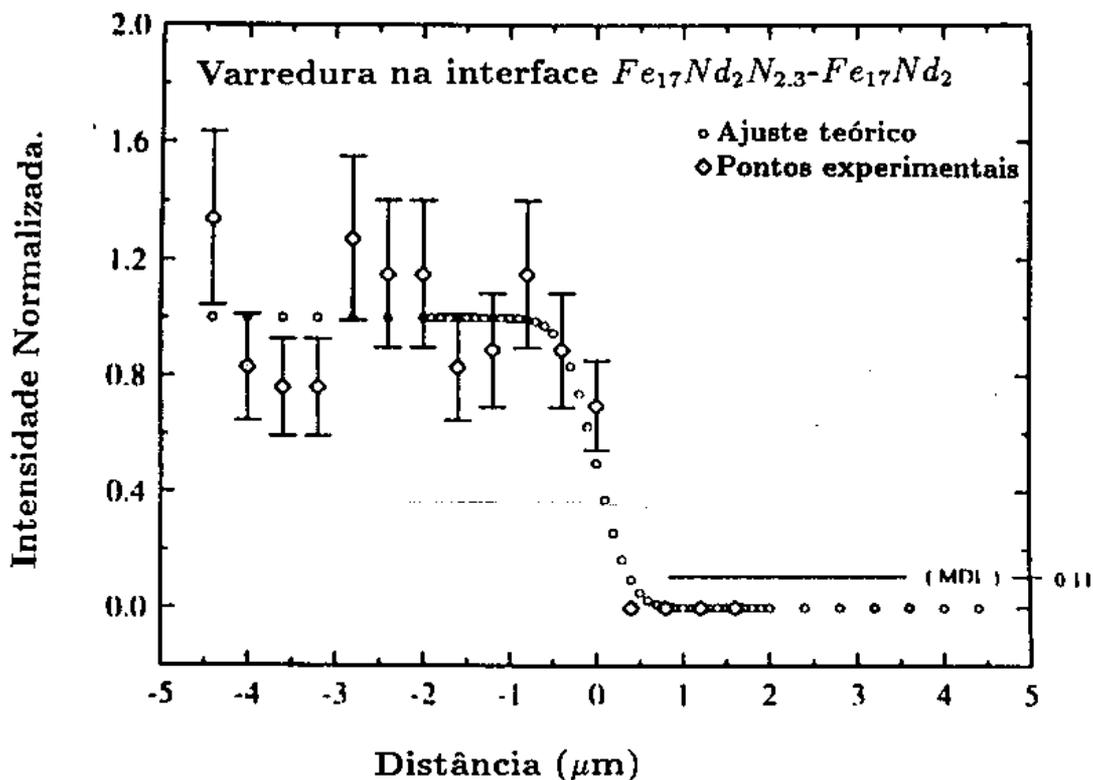


Figura 38: Pontos experimentais de concentração de nitrogênio ao longo de uma interface em $Fe_{17}Nd_2$.

1,2 μm , com o perfil obtido na interface $Ni - Co$, com uma queda de aproximadamente 1,0 μm , indica a natureza abrupta do perfil de concentração de nitrogênio numa direção radial ao interior da partícula.

Isto está em concordância qualitativa com o tipo de perfil estabelecido pelo modelo proposto. Um cálculo para $f = 0.80$ ($f \equiv C_\beta/C^*$) nos mostra detalhes do tipo de evolução do perfil de concentração ; vide figura 39.

A fim de obter uma confirmação do mecanismo proposto poderia ser indicado o estudo experimental da espessura da camada nitretada contra o tempo de absorção de nitrogênio, porém dada a dificuldade no tratamento, ao serem as partículas de formas irregulares, foi preferido como primeira manifestação quantitativa do modelo o estudo da massa absorvida de soluto como função do tempo de absorção , que está apresentado na seção seguinte.

EVOLUÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO

$f=0,80 ; z=0,20 ; 0,50 ; 0,90 \text{ e } 0,99$

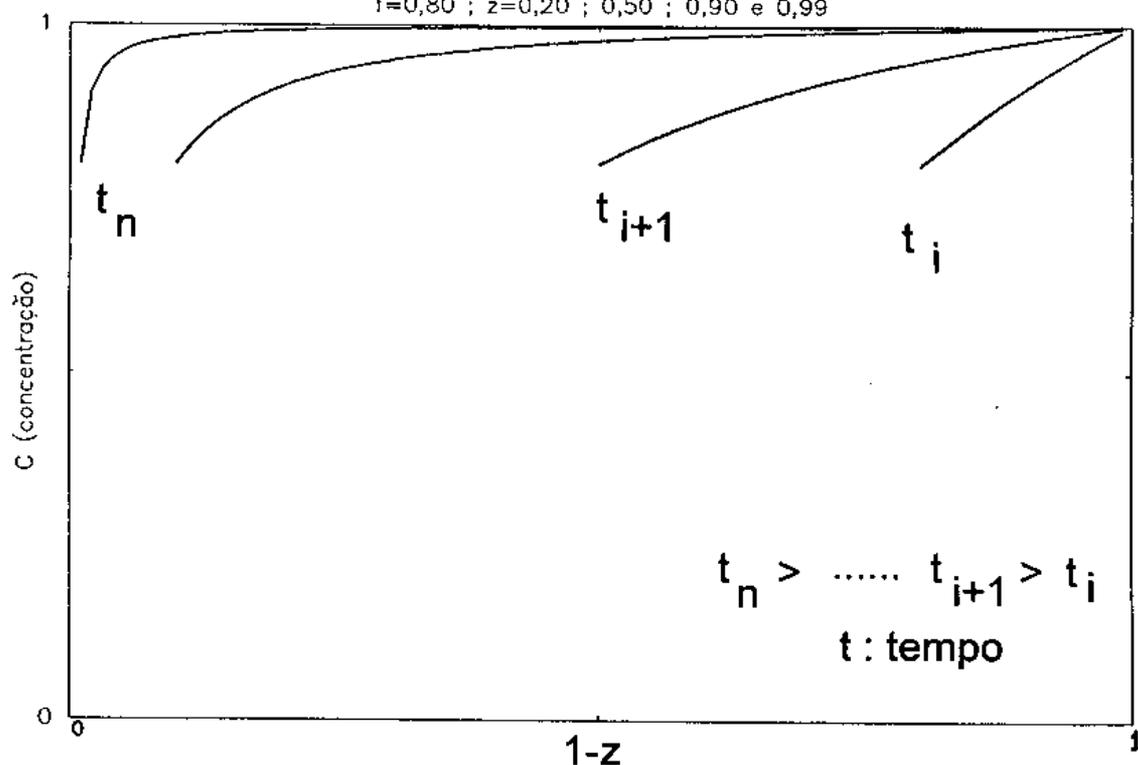


Figura 39: *Evolução do perfil de concentração.*

10.4 TAXA DE ABSORÇÃO DE NITROGÊNIO.

Nesta parte estudamos a absorção de nitrogênio pela liga intermetálica $Fe_{17}Sm_2$. A amostra (vide figura 40) tem uma massa de 0.498g constituída de partículas com diâmetros na faixa de 32 a 50 μ m (com uma distribuição que pode ser considerada gaussiana). Esta foi colocada no reator sendo que a absorção foi realizada a uma temperatura de 400°C.

Como foi mencionado, a massa absorvida é determinada a partir de medidas de pressões, cujas leituras são realizadas e convertidas em unidades adequadas¹⁴ mediante um microcomputador acoplado ao sistema. Desta maneira é obtido um gráfico da massa absorvida contra o tempo de absorção. Uma isoterma de absorção obtida é representada na figura 41:

¹⁴A absorção de nitrogênio é na realidade expressada como átomos absorvidos por unidade de fórmula unitária: $Fe_{17}R_2N_y$, com $0 < y < 3$.

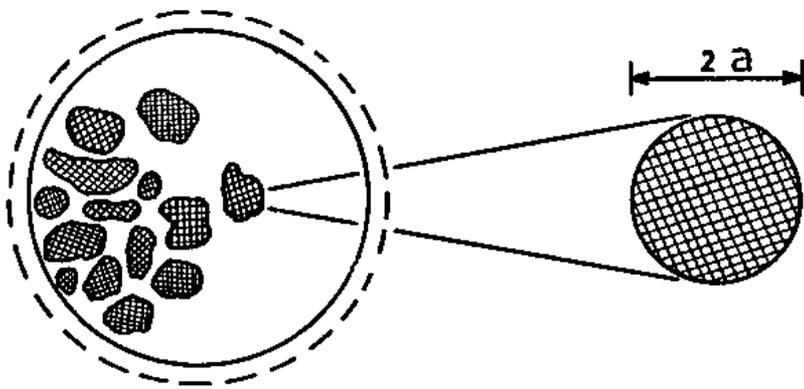


Figura 40: Representação da amostra no realor. Para efeito de cálculo as partículas são consideradas esféricas.

Também na figura 41 está desenhada uma curva teórica baseada no modelo proposto e ajustada sobre a curva experimental mediante emprego de um processo de minimização referido como método de Levenberg e Marquardt ¹⁵. Os valores dos parâmetros f e D que permitem o ajuste ilustrado na figura 41 foram determinados:

$$f = 0.99 \quad e \quad D = 1,67 \times 10^{-7} mm^2/s$$

Sendo que o valor do parâmetro f é adequado para o tipo de aproximação feita na resolução das equações propostas, porém o parâmetro D é maior do que poderia ser esperado. Esta discrepância será discutida posteriormente.

Fizemos também um ajuste para o caso de solução sólida contínua mediante o mesmo procedimento de Levenberg e Marquardt, com os dados experimentais, o resultado é mostrado na figura 42.

Nós obtemos um valor para o coeficiente de difusão, $D = 2,45 \times 10^{-9} mm^2/s$.

A partir dos valores apresentados por Coey [39] para D_0 (fator pré-exponencial) e E_m (energia de ativação), encontramos para $T = 400^\circ C$ o valor $D = 2,22 \times 10^{-15} mm^2/s$. Coey fez um ajuste a partir de uma curva $\ln(D)$ contra $1/T$ com seis valores experimentais com temperaturas entre $375^\circ C$ e $775^\circ C$ e considerando uma distribuição de partículas (com massa total de aproximadamente $30mg$) com diâmetros menores de $8,5\mu m$. Em uma outra publicação, Coey [3], a partir da consideração de nitretação para tempos curtos, obteve a partir dos valores de D_0

¹⁵Em "Numerical Recipes in Pascal", W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling.

Caso de crescimento de nova fase

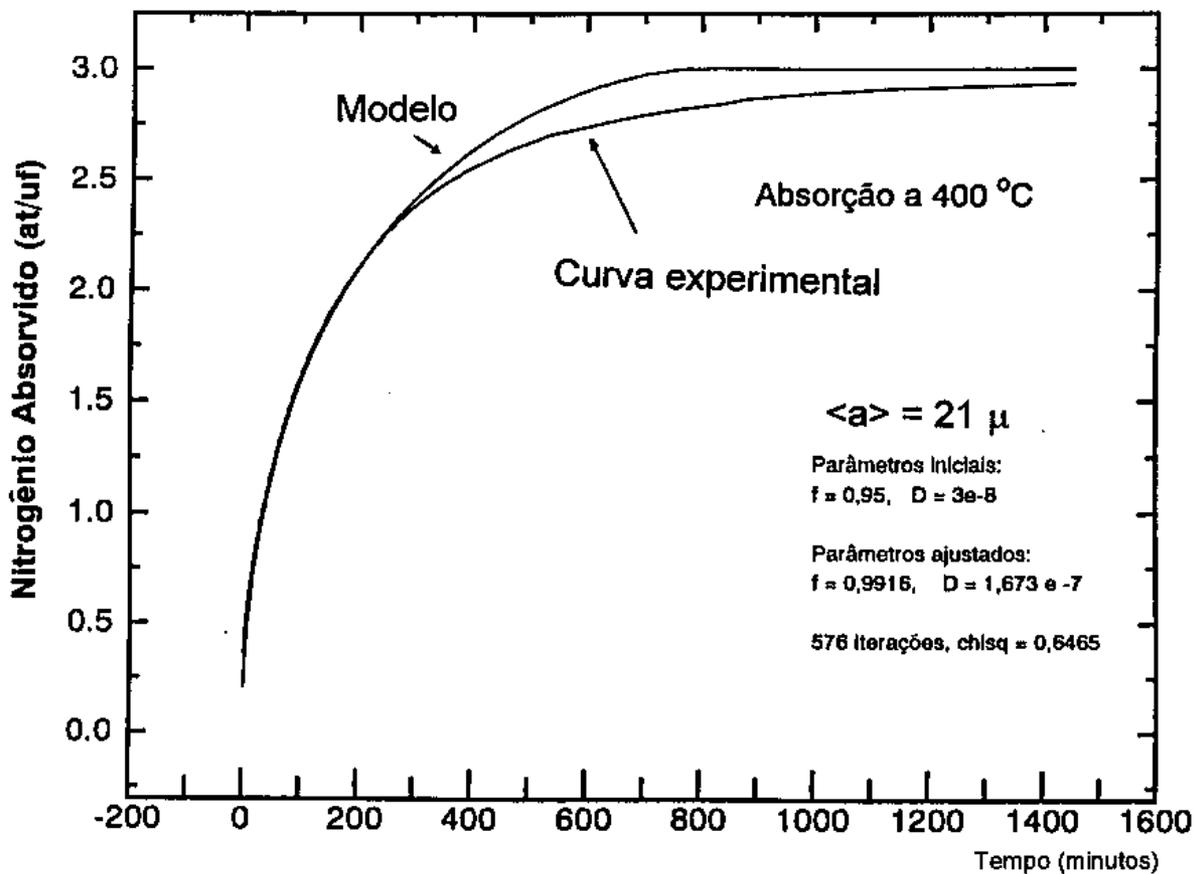


Figura 41: Isoterma de absorção de nitrogênio em uma amostra de $Fe_{17}Sm_2$. Caso de crescimento de uma fase.

e E_m publicados, o valor $D = 4,85 \times 10^{-11} mm^2/s$ para a mesma temperatura.

Modelo de solução sólida contínua

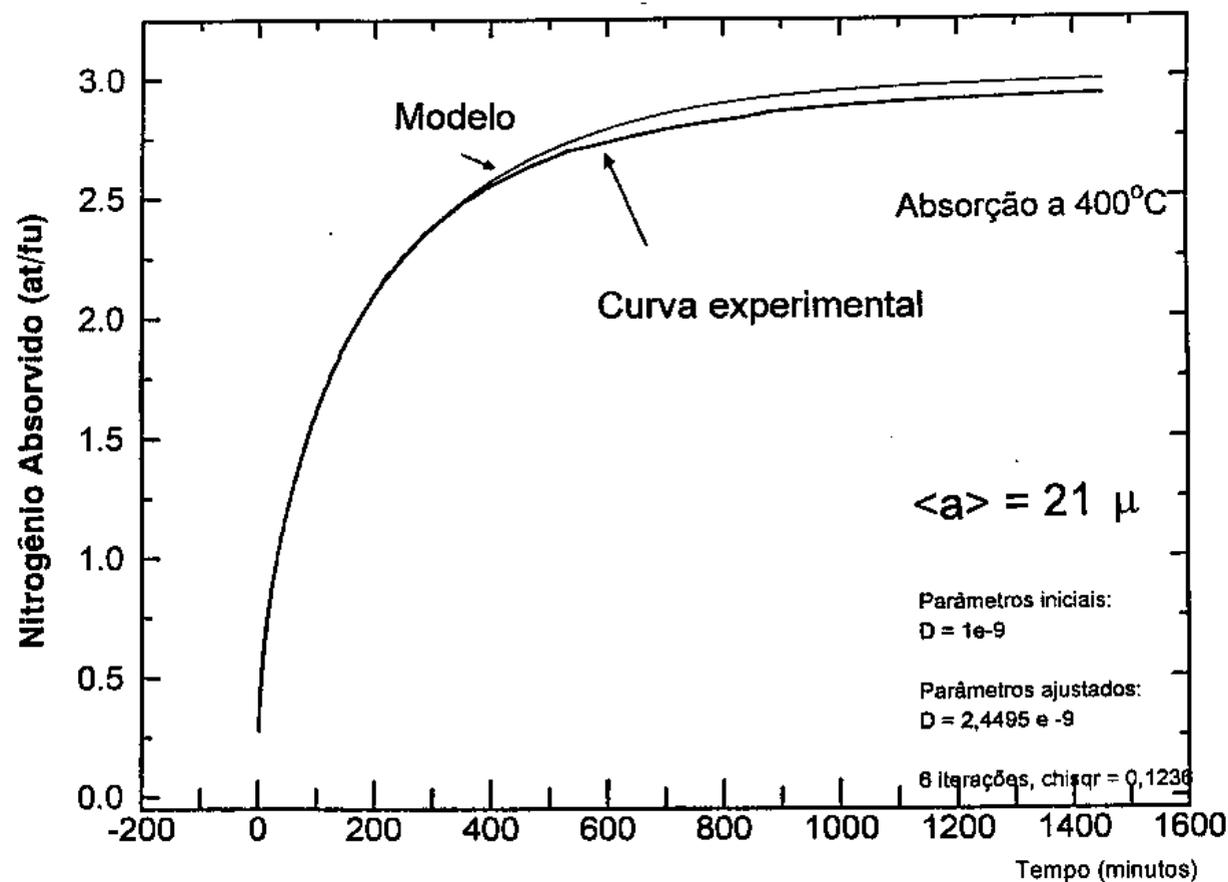


Figura 42: *Isoterma de absorção de nitrogênio em uma amostra de $Fe_{17}Sm_2$. Caso de solução sólida contínua.*

11 CONCLUSÕES.

O método proposto, baseado em microanálise eletrônica, mostrou-se viável para a medida indireta de concentração de elementos ultraleves ($Z < 12$) em pequenos volumes de matrizes intermetálicas, quando padrões suficientemente adequados são disponíveis e o método de diferença possa ser justificado. Por exemplo, para o caso da obtenção da concentração de nitrogênio em compostos do tipo $Fe_{17}R_2N_y$, o método de diferenças é viável desde que saibamos que apenas estes três elementos estão presentes no composto. As principais vantagens do método são postas em evidência quando comparamos as deficiências na tentativa de uma medida direta, com a eficiência na determinação dos elementos mais pesados.

Mediante varredura ao longo de uma suposta interfase, a microsonda eletrônica permite, sob adequada redução dos dados, concluir a existência de uma fronteira bastante abrupta que separa uma fase nitretada de uma outra livre de nitrogênio na liga $Fe_{17}Nd_2$.

A partir do perfil de concentração de N em partículas de $Fe_{17}Nd_2$ concluímos que é processado um mecanismo de difusão mais complicado que o descrito por processos simples como proposto por Coey [3], o qual é incoerente com o fato de que não é observado, como é geralmente esperado para estes casos, a formação de solução sólida intersticial.

Mecanismos que podem contribuir ao estabelecimento do perfil observado são presumivelmente reações através de fronteiras interfaciais, centros de reação e processos de ordenamento, onde a taxa na qual são processadas reações químicas pode ser considerada muito grande quando comparada com a taxa na qual é processada a difusão.

Foi desenvolvido um modelo que descreve fisicamente o movimento de uma fronteira que avança radialmente para o centro de uma partícula esférica, deixando em seu caminho uma fase saturada de soluto. As hipóteses básicas são :

- uma baixa impedância na absorção de soluto pela superfície livre do material
- o processamento de reações químicas instantâneas.

Embora considerando uma descrição matemática um pouco simplificada, conseguimos modelar em certa medida o crescimento de uma fase nitretada em partículas

da liga $Fe - Sm$ consideradas esféricas, assim como obter uma avaliação da taxa de absorção de soluto, resultado bastante promissor.

A partir da avaliação da absorção comparada com valores experimentais, encontramos que a constante de difusão de nitrogênio em $Fe_{17}Sm_2$, tem como valor provável $1,67 \times 10^{-7} mm^2/s$ para uma temperatura $T = 400^\circ C$ o qual é várias ordens de grandeza maior que o determinado por Skomski e Coey [3], $4,85 \times 10^{-11} mm^2/s$ a partir dos parâmetros de difusão, D_0 e E_m , para a mesma temperatura. Ainda que a técnica experimental para a determinação da absorção possa ser comparável¹⁶, a grande diferença pode ser atribuída em parte ao emprego de uma expressão matemática que descreve a absorção em um processo de difusão simples (equação 40, seção 8.2.3) para a realização do ajuste que conduz aos valores dos parâmetros D_0 e E_m ; também deve ser levado em consideração os diferentes caminhos de difusão que podem contribuir para a absorção, além da considerada difusão em volume, a fim de quantificar sua participação.

Finalmente o modelo desenvolvido é de importância tendo em vista que ainda muitas questões permanecem em aberto, entre estas podemos citar:

- A dependência dos caminhos de rápida difusão para absorção, considerando o emprego de partículas menores onde a densidade de defeitos esperado é menor.
- A determinação dos parâmetros de difusão (fator pré-exponencial e energia de ativação), os quais podem ser determinados com suficiente exatidão quando se dispõe de amostras de geometria adequada e se tenha um melhor controle durante a etapa de nitretação.
- A determinação da cinética superficial da reação metal-gás.
- A descrição das propriedades do novo composto em base à configuração estrutural estabelecida, assim como a interpretação de várias observações experimentais, como por exemplo a análise do espectro Mössbauer do composto ternário.

Também uma série de novas perspectivas surgem considerando o processo em geometrias planas, por exemplo, um estudo da evolução da espessura da camada da

¹⁶Coey descreve um instrumento para o estudo quantitativo de reações gás-sólido denominado "thermopiezic analyser" em "Journal of Physics E", vol.19, num.9, september 1986 pp.693-696.

fase nitretada poderá ser realizada se dispusermos de uma geometria adequada como seria o caso da obtenção de amostras de superfícies planas a partir do crescimento de monocristais de materiais do tipo analisado.

Referências

- [1] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, R. Grossinger *JMMM* 92, L14-18, (1990).
- [2] K.H.J. Buschow, R. Coehoorn, B.B. Mooij, K. de Waard, T.H. Jacobs *JMMM* 92, L35-38, (1990).
- [3] R. Skomski, J.M.D. Coey *Nitrogen Diffusion in Sm_2Fe_{17} and Local Elastic and Magnetic Properties*. Departament of Pure and Applied Physics, Trinity College, Dublin 2, Ireland. (1992).
- [4] M.W. Dirken, R.C. Thiel, R. Coehoorn, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow *JMMM* 94, L15-19, (1991).
- [5] S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, C. Kolbeck, O. Isnard, D. Fruchart and M. Guilot, *J.Less-Common Metals*, 171, 51, (1991)
- [6] B.L. Henke *Advan. in X-Ray Anal.* 7, 460, (1964)
- [7] J. Cazaux *Rev. Phys. Appl.* 10, 263, (1975)
- [8] H. Oechsner *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1984).
- [9] J.I. Goldstein, H. Yakowitz. *Practical Scanning Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, (1975).
- [10] P.F. Kane, G.B. Larrabee. *Characterization of Solid Surfaces*. Plenum Press, New York, (1974).
- [11] L. Reimer *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1985).
- [12] A.J. Tousimis, L. Marton *Electron Probe Microanalysis*. Academic Press, New York, (1969).
- [13] P. Duncumb, P.K. Shields *The Electron Microprobe*. Plenum Press, New York, 40-55 (1968).
- [14] C.A. Andersen, D.B. Wittry *Brit. J. Appl. Phys., Ser. 2*, 1,529-540 (1968).

- [15] K.F.J. Heinrich *Advan. in X-Ray Anal. 11, 40-55, (1968)*
- [16] K.F. Heinrich *Electron Beam X-Ray Microanalysis*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, p.1 (1981).
- [17] K.F. Heinrich, D.E. Newbury *Electron Probe Quantitation*. Plenum Press, New York, (1991).
- [18] Bertin *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, New York, (1975).
- [19] H.E. Johns, J.R. Cunningham *The Physics of Radiology*. Charles C Thomas, Publisher, Illinois, (1983).
- [20] J.W. Colby *MAGIC IV - A Computer Program for Quantitative Electron Microprobe Analysis*. Bell Telephone Laboratories, Inc. Allentown, Pennsylvania. (1971).
- [21] J. Hénoc, K.F.J. Heinrich, R.L. Myklebust *A Rigorous Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis (COR2)*. NBS Technical Note 769, Washington, D.C. (1973).
- [22] B.S. Bokshstein. *Difusión en Metales*. Editorial MIR, Moscu, (1980).
- [23] P.G. Shewmon. *Diffusion in Solids*. McGraw Hill, New York, (1963).
- [24] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [25] W. Jost *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic Press Inc., Publishers, New York, (1960).
- [26] F. Dymont, R.H. Tendler, A. Marajofsky. *Defectos y Difusion en Metales, Compuestos Iónicos y Oxidos*. Buenos Aires, (1982).
- [27] J.R. Manning. *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. D. Van Nostrand Company, Inc. (1968).
- [28] T. Rabockai. *Físico Química de Superfícies*. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Monografia N°20, Washington, D.C. (1979).

- [29] J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, (1975).
- [30] R.H. Doremus. *Rate of Phase Transformations*. Academic Press Inc. New York, (1985).
- [31] G.H. Geiger, D.R. Poirier. *Transport Phenomena in Metallurgy*. Addison-Wesley Publishing Co. (1973).
- [32] C.J. Geankoplis *Mass Transport Phenomena*. Holt, Reinhart and Winston, Inc. (1972).
- [33] R.F. Sekerka, C.L. Jeanfils and R.W. Heckel *Lectures of Phase Transformations*. Edited by Hubert I. Aaronson. New York, (1986).
- [34] P.P. Budnikov and A.M. Ginstling *Principles of Solids Chemistry, Reaction in Solids*. Gordon and Breach Science Publishers. New York, (1968).
- [35] J. Karger, D. M. Ruthven *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. J. Wiley. New York, (1992).
- [36] O. Isnard, J.L. Soubeyroux, S. Miraglia, D. Fruchart, L.M. Garcia and J. Bartolome. *Physica B*, vol. 180-181, p.624-626 (1992).
- [37] C.C. Colucci, S. Gama e C.A. Ribeiro. *Journal of Alloys and Compounds*, 194. p.181-185, (1993).
- [38] C.C. Colucci, S. Gama, L.C. Labaki e C.A. Ribeiro. *Journal of Alloys and Compounds*, 189. p.45-48, (1992).
- [39] J.M.D. Coey, J.F. Lawler, H. Sun and J.E.M. Allan. *Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R=rare earth*. *Journal Applied Physics*, 69(5) 3007 (1991).