

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

FLAVIA REGINA PUCCI

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS DA FASE SIGMA EM  
AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX ENVELHECIDOS**

São Bernardo do Campo

2017

FLAVIA REGINA PUCCI

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS DA FASE SIGMA EM  
AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX ENVELHECIDOS**

Relatório final de projeto de Iniciação Científica apresentado ao Centro Universitário FEI, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2017

## RESUMO

A precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex (AID) se dá a partir do envelhecimento da fase ferrita supersaturada em elementos como Cromo e Molibdênio, e é altamente prejudicial às propriedades mecânicas do material, como aumento da fragilidade e aumento de sua dureza, além da diminuição da resistência à corrosão. Com a utilização da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV), é possível o estudo da interferência de fatores como temperatura de envelhecimento de amostras de diferentes tipos de aços inoxidáveis dúplex na composição química da fase sigma. O objetivo principal desse trabalho é a determinação da composição química através da utilização do EDS no MEV da fase sigma, e como objetivo secundário, da fase austenita, presentes em dois tipos de aços inoxidáveis dúplex, o SAF 2205 e o SAF 2507, após longos tempos de envelhecimento (superiores a 1000h) nas temperaturas de 700°C até 900°C, comparando os dados obtidos experimentalmente com os dados disponíveis na literatura e obtidos através da simulação computacional a partir do software Thermo-Calc. Através do presente trabalho, observou-se, por meio da comparação dos dados obtidos via EDS com os dados fornecidos pela literatura e adquiridos via simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc e a base de dados TCFE8, que a espectroscopia por energia dispersiva é um método eficaz para a realização da análise química qualitativa e semi-quantitativa das fases sigma e austenita. Os dados fornecidos pelo espectro do EDS foram bastante precisos devido à intensidade obtida de alguns picos dos elementos de maiores teores nas amostras em estudo, como o caso do cromo e ferro, serem muito superiores a 3000 contagens por segundo, atingindo muitas vezes 25000cps, evidenciando maiores teores nas amostras em estudo, como o caso do cromo e ferro. A pequena diferença entre os valores obtidos via EDS e via Thermo-Calc possivelmente ocorreu pela base de dados TCFE8 desprezar a presença de silício na fase sigma.

Palavras-chave: aço inoxidável dúplex, fase sigma, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de carbono (a), ferro (b), prata (c) e ouro (d) com o feixe de elétrons primários de 20KeV. ....	9
Figura 2: Simulação de Monte-Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário. ....	10
Figura 3: Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons. ....	13
Figura 4: Exemplo de espectro por energia dispersiva. ....	14
Figura 5: Imagem obtida a partir de elétrons secundários no MEV da amostra SAF 2205 envelhecido a 700°C. Indica-se posição de um dos espectros de fase sigma obtidos nesta amostra. ....	23
Figura 6: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 700°C. ....	24
Figura 7: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 750°C. ....	25
Figura 8: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 800°C. ....	26
Figura 9: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 850°C. ....	27
Figura 10: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 900°C. ....	28
Figura 11: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 700°C. ....	29
Figura 12: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 750°C. ....	30
Figura 13: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 800°C. ....	31
Figura 14: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 850°C. ....	32
Figura 15: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 900°C. ....	33

Figura 16: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 700°C.....	34
Figura 17: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 750°C.....	35
Figura 18: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 800°C.....	36
Figura 19: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 850°C.....	37
Figura 20: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 900°C.....	38
Figura 21: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 700°C. ....	39
Figura 22: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 750°C. ....	40
Figura 23: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 800°C. ....	41
Figura 24: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 850°C. ....	42
Figura 25: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 900°C. ....	43
Figura 26: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	46
Figura 27: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	46
Figura 28: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	47
Figura 29: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	47

Figura 30: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	48
Figura 31: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	49
Figura 32: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	50
Figura 33: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	50
Figura 34: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	51
Figura 35: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	51
Figura 36: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	53
Figura 37: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	53
Figura 38: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	54
Figura 39: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	54
Figura 40: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	55

Figura 41: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	56
Figura 42: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	57
Figura 43: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	57
Figura 44: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	58
Figura 45: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 700°C.....	24
Tabela 2: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 750°C.....	25
Tabela 3: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 800°C.....	26
Tabela 4: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 850°C.....	27
Tabela 5: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 900°C.....	28
Tabela 6: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 700°C.....	29
Tabela 7: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 750°C.....	30
Tabela 8: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 800°C.....	31
Tabela 9: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 850°C.....	32
Tabela 10: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 900°C.....	33
Tabela 11: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 700°C.....	34
Tabela 12: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 750°C.....	35
Tabela 13: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 800°C.....	36
Tabela 14: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 850°C.....	37
Tabela 15: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 900°C.....	38

Tabela 16: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 700°C. ....	39
Tabela 17: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 750°C. ....	40
Tabela 18: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 800°C. ....	41
Tabela 19: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 850°C. ....	42
Tabela 20: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 900°C. ....	43
Tabela 21: Dados obtidos através da literatura, simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase sigma do SAF 2205. ....	60
Tabela 22: Dados obtidos através de simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase austenita do SAF 2205. ....	61
Tabela 23: Dados obtidos através da literatura, simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase sigma do SAF 2507. ....	62
Tabela 24: Dados obtidos através de simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase austenita do SAF 2507. ....	63

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1. Aços Inoxidáveis Dúplex e a Fase Sigma .....	3
3.2. Microscópio Eletrônico de Varredura.....	5
3.3. Análise por Energia Dispersiva .....	11
3.4. Análise Qualitativa .....	16
3.5. Análise Quantitativa .....	17
4. METODOLOGIA.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
6. CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS .....	65

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são requisitados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência à corrosão. São ligas compostas por Ferro, Cromo, Níquel, Molibdênio, Nitrogênio e Silício com microestrutura típica composta principalmente por 40 - 45% ferrita e 55 - 60% austenita, obtidas após tratamento de solubilização entre 1000 °C e 1200 °C, seguido de resfriamento em água (**MAGNABOSCO, 2009**).

A estrutura obtida, dado o resfriamento brusco, é metaestável, e no intervalo de 600 °C a 950 °C pode sofrer transformações de fase que levam, principalmente, a formação de fase sigma, que é rica em Cromo e Molibdênio. A formação da fase sigma leva ao empobrecimento da matriz circunvizinha nestes elementos, comprometendo diretamente sua resistência à corrosão, além de aumentar a dureza e a fragilidade do aço, sendo assim considerada a principal responsável pela degradação das propriedades do aço (**MAGNABOSCO et al, 2015**).

A fase sigma é uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita como cromo, molibdênio e silício, o que leva o empobrecimento desses elementos na fase ferrita. Por isso, a formação de fase sigma nos aços dúplex solubilizados se dá basicamente a partir da ferrita, além de que a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita, facilitando assim sua formação (**MAGNABOSCO, 2009; MAGNABOSCO et al, 2015**).

## 2. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo principal avaliar a possibilidade da utilização da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) na determinação da composição química da fase sigma em função de sua temperatura de formação em dois tipos de aço inoxidável dúplex, o SAF 2205 e SAF 2507, que foram envelhecidos em tempos superiores a 1000 h em temperaturas entre 700 °C e 900 °C e comparar os valores obtidos de composição química através da análise realizada com os valores fornecidos pela literatura, e com os valores calculados em simulação computacional através do software Thermo-Calc. O objetivo secundário, mas não menos importante, é também avaliar a possibilidade de determinação por EDS da composição química da austenita, outra fase de equilíbrio nestas amostras envelhecidas por longo tempo de envelhecimento.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, serão abordados temas que viabilizam uma maior compreensão deste trabalho, como por exemplo, características sobre aços inoxidáveis dúplex e a fase sigma, o funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), análises qualitativa e quantitativa utilizando a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS).

#### 3.1. Aços Inoxidáveis Dúplex e a Fase Sigma

Os aços inoxidáveis dúplex são definidos como uma família de aços que apresentam duas fases em sua microestrutura, ferrita e austenita, que se apresentam com aproximadamente a mesma fração volumétrica, ambas inoxidáveis e que contém em sua composição química um teor maior que 13% de cromo, além de outros elementos como níquel (de 5 a 10%), molibdênio (1 a 3%) e nitrogênio (0,1 a 0,4%) e com teor de carbono inferior a 0,03% para se evitar a formação de carbonetos. São utilizados em situações que demandem grande resistência mecânica aliada a resistência à corrosão **(NILSSON, 1992)**.

Devido à sua composição química e também sua estrutura, é necessário que o AID seja submetido a temperaturas elevadas, entre 1000 °C e 1200 °C, e seja resfriado bruscamente a fim de que se evite a transformação de sua estrutura ocasionando a formação de fases deletérias, como por exemplo a fase sigma, que é altamente prejudicial às propriedades inoxidáveis **(MAGNABOSCO et al, 2015)**.

A fase sigma, além de ser prejudicial às propriedades inoxidáveis do AID, também é responsável por aumentar a fragilidade, e é usualmente originada a partir da fase ferrita quando aplicada em situações de altas temperaturas. Sua formação se dá em temperaturas entre 600 e 950 °C, a partir de longos períodos de exposição, pois sua cinética de formação é lenta **(MAGNABOSCO, 2010; BARBOSA et al, 1976)**.

No AID comercial SAF 2205, ou UNS S31803, cuja composição química típica é Fe – 22%Cr – 6%Ni – 3%Mo – 1,6%Mn – 0,45%Si – 0,16% N – 0,02%C, a fase

sigma possui uma composição química típica Fe – 29%Cr – 10%Mo – 3%Ni – 1%Mn (**NILSSON, 1992**), ou também pode possuir uma composição química típica 26%Cr – 5%Mo – 60%Fe – 8%Ni (**BARCIK e BRZYCKA, 1983**). No artigo publicado por Chen e Yang, onde as amostras foram envelhecidas a 1080°C, tem-se uma composição química típica Fe - 25,7%Cr – 3,46%Ni – 6,84%Mo – 1,15%Mn – 1,15%Si para fase sigma e 20,8%Cr – 6,45%Ni – 2,45%Mo – 1,45%Mn – 0,32%Si para a fase austenita (**CHEN e YANG, 2001**). Observa-se como característica comum destes trabalhos os maiores teores de cromo e molibdênio da sigma quando comparada a austenita.

Já no trabalho publicado por Michalska e Sozńska, tem-se uma composição química típica Fe – 30,89%Cr – 6,24%Mo – 2,87%Ni para a fase sigma e Fe – 21,83%Cr – 2,72%Mo – 7,88%Ni para a fase austenita em amostras envelhecidas a 750°C por 2 horas e Fe – 31,66%Cr – 7,16%Mo – 3,11%Ni para a fase sigma e Fe – 22,62%Cr – 1,88%Mo – 6,29%Ni para a fase austenita, em amostras envelhecidas a 750°C por 5 horas, evidenciando um aumento do teor de cromo, níquel e molibdênio na fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento do SAF 2205 (**MICHALSKA e SOZÁNSKA, 2006**).

No AID comercial SAF 2507, ou UNS S32750, cuja composição química típica é Fe – 25%Cr – 7%Ni – 4%Mo – 0,4%Mn – 0,3%N – 0,3%Si – 0,015%C, segundo **NILSSON e WILSON (1993)** a fase sigma possui uma composição química típica Fe – 31%Cr – 9,7%Mo – 3,8%Ni, já no trabalho publicado por **PARDAL e outros (2010)**, onde as amostras foram envelhecidas por 850°C por 15 minutos, tem-se uma composição química típica Fe – 32,13%Cr – 3,84%Ni – 6,85%Mo – 0,83%Si para a fase sigma e Fe – 22,14%Cr – 6,70%Ni – 1,29%Mo – 0,39%Si para a fase austenita. Mais uma vez se evidenciam os elevados teores de cromo e molibdênio, e reduzidos teores de níquel da fase sigma quando comparada a composição química média dos aços (**JACKSON, 1993**).

Nota-se do relato dos parágrafos anteriores que não há consenso sobre a composição química da fase sigma em AID, com a sugestão de influência não só da composição química dos aços, como também da temperatura e tempo de envelhecimento usados na formação de fase sigma. Assim, neste trabalho, optou-se por variar a temperatura de envelhecimento com dois diferentes aços, utilizando-se

tempos de envelhecimentos superiores a 1000h, buscando a composição química de equilíbrio da fase sigma, que pudesse então ser comparada a simulações termodinâmicas de equilíbrio pelo Thermo-Calc.

### **3.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

A utilização da microscopia é essencial para a análise de materiais, tanto para obter informações sobre sua microestrutura quando informações como composição química, para que assim seja possível entender as correlações entre microestrutura e propriedades. As técnicas mais utilizadas são a microscopia óptica e eletrônica.

Na microscopia óptica, é possível a obtenção de imagens da superfície de uma amostra, devido ao seu sistema que consiste basicamente pela fonte e sistema de iluminação, usando a diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, para criar contraste na imagem. Uma de suas limitações é seu aumento máximo, que alcança 2.000 vezes e que impossibilita a observação de detalhes estruturais. Já a microscopia eletrônica permite uma ampliação que pode atingir até 900000 vezes, mas normalmente utiliza-se um aumento na ordem de 10000 vezes **(MALISKA, 2000)**.

Na microscopia eletrônica de varredura, a área ou volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Devido a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, diversas respostas são emitidas tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros, que quando captadas corretamente através de sensores, fornecem diversas características sobre a amostra. Por exemplo, são obtidas imagens da topografia de superfície da amostra, imagens de alta resolução a partir dos elétrons secundários e imagens características de variação de composição a partir de elétrons retroespalhados. Sua utilização permite a combinação da análise microestrutural com a microanálise química, o que contribui muito para o amplo uso dessa técnica **(MALISKA, 2000)**.

O MEV consiste basicamente numa coluna ótico-eletrônica, onde há o canhão de elétrons, usado para a produção de feixe de elétrons primários com energia,

velocidade e quantidade suficiente para atingir a superfície da amostra, gerando as respostas que serão captadas pelos detectores; um conjunto de bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical além de realizar as correções de astigmatismo; o sistema de demagnificação que é composto por três lentes eletromagnéticas cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra, onde duas lentes são condensadoras, cuja função é demagnificar o feixe eletrônico, e uma lente objetiva, cuja função é focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo Z) da coluna; a unidade de varredura, a câmera de amostra e sistema de detectores que trabalham a vácuo, além de possuir um sistema de visualização da imagem **(GOLDSTEIN, 2007)**.

O feixe de elétrons interage na superfície da amostra em uma varredura em x e y gerando diversos sinais, entre eles os elétrons secundários, que são detectados por sensores e processados para que assim sejam produzidas as imagens.

Além das imagens obtidas através da utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV), é possível a realização de análise química na amostra em observação a partir da detecção de raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com elétrons dos átomos que compõe a amostra em observação, permitindo assim a obtenção de informações qualitativas e semi-quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. O detector mais utilizado para a realização desta análise é o detector de energia dispersiva (EDS) **(VALADARES, 1992)**.

Uma das vantagens da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas relações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição química, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local entre outras propriedades da amostra. Apesar do grande controle dos parâmetros do feixe eletrônico antes de atingir a amostra, assim que os elétrons penetram na mesma, o processo de espalhamento é que irá controlar as informações obtidas. Por isso, é de extrema importância saber qual o volume da amostra em que ocorrem essas interações **(MALISKA, 2000)**.

O elétron do feixe eletrônico, ao atingir a superfície da amostra, irá interagir com os átomos da amostra. Como consequência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra, esse elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. Essa variação de velocidade pode ser somente em direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo (magnitude). As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas **(MALISKA, 2000)**.

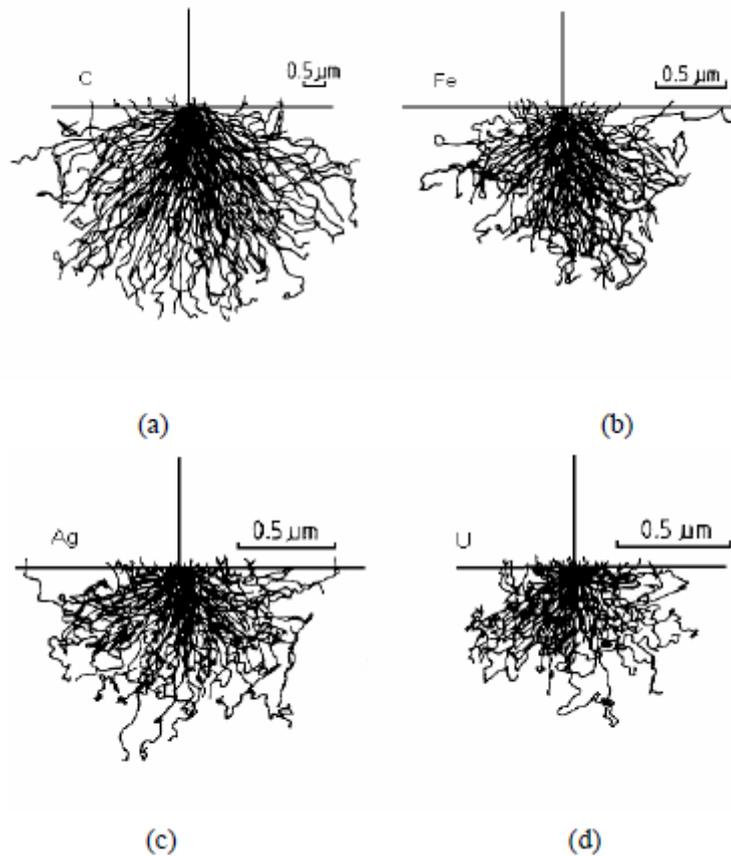
Se o elétron penetra no átomo de maneira a alcançar o núcleo, o potencial coulombiano do núcleo carregado positivamente irá influenciar na velocidade do elétron. A força que atua sobre o elétron ao se aproximar do núcleo é a força de Coulomb, que é proporcional a carga do núcleo, ou seja, ao número atômico  $Z$ . O movimento do núcleo é pouco afetado pelo movimento do elétron devido a sua grande massa, sempre muito superior à massa do elétron. Na interação entre o elétron e o núcleo existe conservação do momento e energia, sendo portanto uma interação do tipo elástica.

É necessário levar em conta a presença de elétrons do próprio átomo. O elétron do feixe ao penetrar no átomo irá interagir também com os elétrons ao redor do átomo resultando em um espalhamento inelástico do elétron e transferência de energia para o átomo. Como resultado dessas interações, elétrons das várias camadas externas do átomo sofrem esse tipo de interação inelástica pois esses elétrons requerem pouca energia para serem removidos. Esses elétrons irão se mover pelo material e também poderão sofrer interações inelásticas. Além disso, o átomo excitado, aquele do qual foi retirado um elétron, poderá captar um elétron que esteja se movendo na amostra, resultante de outras excitações. Esses elétrons são pouco energéticos e somente aqueles que se encontram muito próximos à superfície e que possuem energia para ultrapassar a barreira superficial é que conseguem escapar do material **(GOLDSTEIN, 2007)**.

A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material, a qual influencia os espalhamentos elásticos e inelásticos dos elétrons emitidos pelo feixe na amostra. O espalhamento inelástico, que ocasiona a

diminuição da velocidade do elétron, é mais intenso para materiais com maior número atômico ( $Z$ ) que para materiais com baixo número atômico. Isso significa que apesar do espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado  $Z$ , a profundidade de penetração é menor do que para materiais com baixo número atômico. Isso significa que apesar do espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado  $Z$ , a profundidade de penetração é menor do que para um baixo número atômico. Com base em modelos de probabilidade de ocorrência de espalhamentos elásticos e inelásticos, foi criada a simulação de Monte-Carlo, onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia. Através desta simulação, as direções aleatórias dos elétrons no interior da amostra são calculadas e estatisticamente os caminhos mais prováveis são obtidos, resultando numa boa aproximação do volume de interações. Alguns desses tipos de simulação são mostradas na figura 1, para o carbono, ferro, prata e ouro **(MALISKA, 2000; GOLDSTEIN, 2007)**.

Figura 1: Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de carbono (a), ferro (b), prata (c) e ouro (d) com o feixe de elétrons primários de 20KeV.

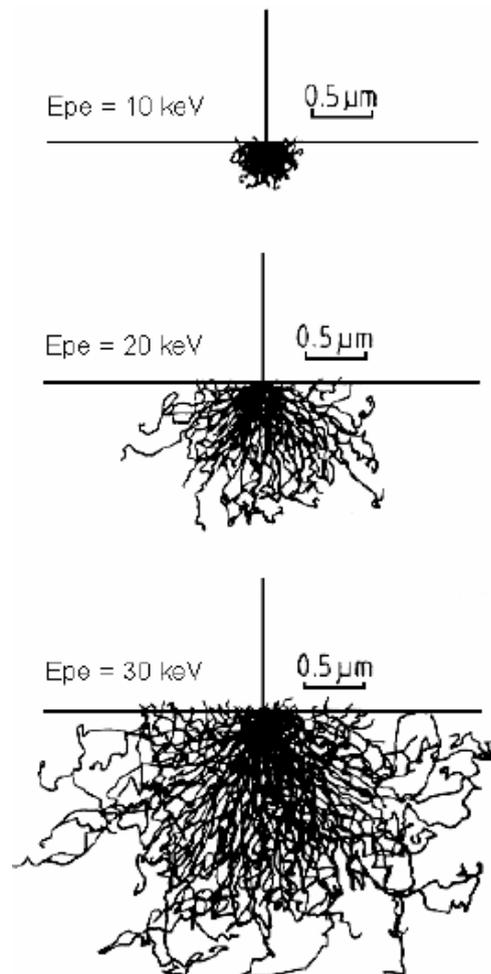


Fonte: MALISKA, 2000.

Analisando as barras de escala destas figuras, nota-se que existe uma grande influência do valor de Z do material no volume de interação. Na Figura 1, onde a energia do feixe de elétrons primários é de 20 KeV, a profundidade de penetração para o caso do carbono é de 3  $\mu\text{m}$  e para a prata é de 0,7  $\mu\text{m}$ .

A influência da energia inicial do feixe de elétrons primários pode ser observada na figura 2 para o caso do ferro. Como pode ser visto, a profundidade de penetração aumenta com o aumento da energia do feixe primário. Um bom conhecimento acerca da região de interação é muito importante quando se trabalha com materiais não homogêneos, como é o caso de camadas, filmes finos e inclusões em metais.

Figura 2: Simulação de Monte-Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário.



Fonte: MALISKA, 2000.

A forma do volume de interação também é influenciada pela estrutura interna do material. Por exemplo, num material com estrutura cristalina, como os metais, os elétrons penetram por determinados canais preferenciais, sem muita perda de sua energia interna. Se a direção destes canais for a mesma dos elétrons primários, haverá um aumento na profundidade de penetração (**MALISKA, 2000; GOLDSTEIN, 2007**).

A energia que o elétron perde em seu caminho através do material é liberada de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Como resultado das interações elásticas e inelásticas, o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado, com energia máxima igual a energia do

elétron primário (onde ocorre apenas uma única colisão) assim como pode ocorrer também a liberação de um elétron secundário, a partir da ionização com a produção de elétrons em todo o volume de interação de pouca profundidade. O resultado da ionização do átomo pela interação do elétron primário é a presença do vazio numa das camadas. Uma das formas do átomo perder o excesso de energia é através de transferência de um elétron de outra camada, resultando assim a formação de um elétron com energia característica do material, conhecido como elétrons Auger **(GOLDSTEIN, 2007)**.

Uma outra forma do átomo preencher a vacância em uma de suas camadas é através da captura de um elétron de uma camada de maior energia. Esse elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um quantum de raios-X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são determinadas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X é característica de cada átomo e de cada orbital eletrônico de um átomo **(GOLDSTEIN, 2007)**.

Os raios-X são produzidos em qualquer região pelos elétrons primários e possuem energia suficiente para remover um elétron de uma camada interna de outro átomo. No seu trajeto em direção a superfície, o quantum de raios-X pode ser capturado por outro átomo que, por sua vez, pode originar um outro tipo de raio-X, com menor energia. Esse fenômeno conhecido como fluorescência influencia a energia em que os raios-X são emitidos e diminui também a quantidade de raios-X que seriam produzidos originalmente.

### **3.3. Análise por Energia Dispersiva (EDS)**

A análise por energia dispersiva é um dos métodos mais eficazes para a realização de análise química de materiais e é realizada através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra a partir da interação do feixe eletrônico com sua superfície. É uma técnica não destrutiva e possibilita a obtenção de um mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia óptica ou eletrônica com informações microcomposicionais detalhadas.

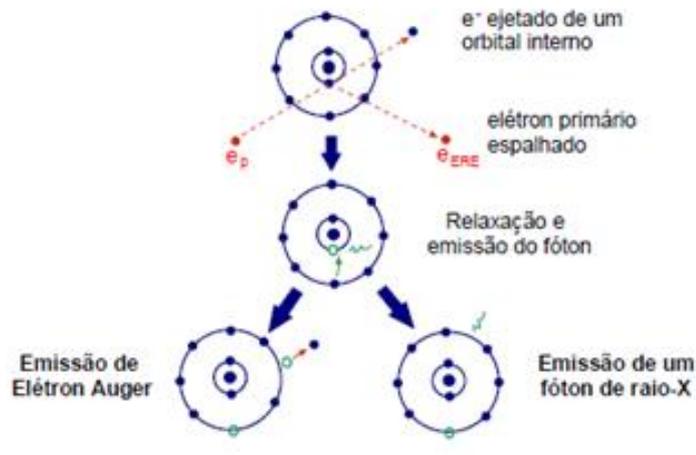
A detecção dos raios-X pode ser realizada pela medida de sua energia (EDS) assim como de seu comprimento de onda (WDS), sendo mais utilizados os detectores baseados na medida de energia devido à sua rapidez na avaliação dos elementos. Numa amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais, estes podem ser identificados em apenas 10 segundos e em cerca de 100 segundos pode se avaliar um elemento na ordem de 1% **(MALISKA, 2000)**. Apesar da espectroscopia por energia dispersiva possuir uma menor resolução quando comparada aos espectrômetros por comprimento de onda para elementos leves (massa atômica menor que a do boro), essa técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos para vasta quantidade dos elementos que compõem, especialmente, as ligas metálicas **(GOLDSTEIN, 2007)**.

A partir da interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, os raios-X gerados a partir da excitação dos raios-X Bremsstrahlung (contínuos) e da ionização das camadas internas dos átomos, que originam os raios-x característicos dos elementos, dão origem a um espectro de raios-X, onde o componente contínuo forma o sinal de fundo e o componente característico, que identifica os átomos presentes no local da interação, informa a composição química da amostra **(MALISKA, 2000; GOLDSTEIN, 2007)**.

A intensidade do sinal de fundo é função do número atômico e da corrente do feixe. Seu valor é zero para a energia do elétron incidente e aumenta a medida que a energia diminui. Devido a absorção dos raios-x de baixa energia pelo detector, o sinal de fundo detectado difere do sinal de fundo gerado.

O elétron do feixe incidente pode interagir com os elétrons de camadas mais internas, causando a ejeção destes e deixando buracos nessas camadas. O átomo fica então num estado energético excitado cuja tendência é voltar ao estado fundamental, através de uma série de transições permitidas dos elétrons de camadas externas para preencher o vazio da camada interna. A energia dos elétrons nas camadas externas são definidas com valores característicos para cada átomo. A diferença na energia de transição de camadas mais externas para camadas mais internas é também uma característica de cada átomo, e pode ser liberada de duas maneiras, conforme mostra a figura 3 **(MALISKA, 2000)**.

Figura 3: Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons.



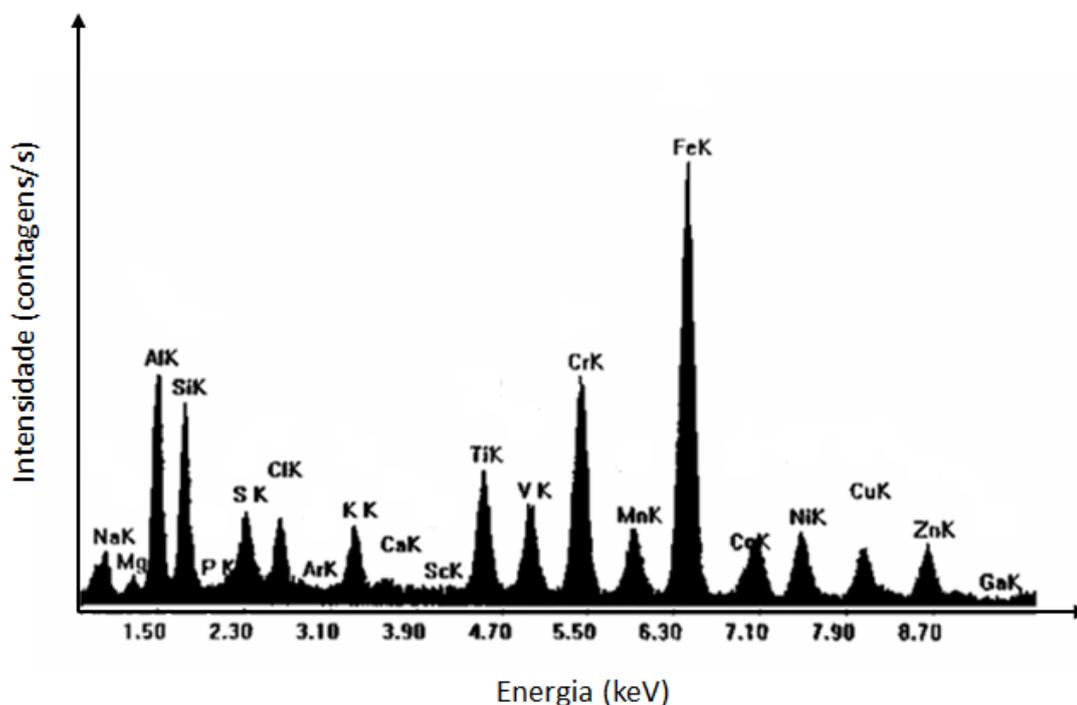
Fonte: MALISKA, 2000.

Após a retirada do elétron com a ionização, ocorre a desexcitação do átomo a partir da transição de elétrons de uma camada a outra. Por exemplo, quando a ionização ocorre na camada mais interna do átomo, conhecida como camada K, a transição para preencher este buraco pode ocorrer a partir de mais de uma camada, como por exemplo, a camada L e M. Como os elétrons dessas camadas externas possuem energias diferentes, os raios-X criados a partir destas duas camadas também têm energias diferentes, assim como são designados de maneiras diferentes. Por exemplo, quando um elétron retirado da camada K tem seu buraco preenchido por um elétron da camada L, tem-se a radiação  $K\alpha$ , onde K designa a camada em que ocorreu a ionização (de onde foi retirado o elétron), podendo ser K, L, M ou N, e  $\alpha$  designando a camada a partir do qual saiu o elétron que preencheu o buraco deixado pela ionização, podendo ser  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . A radiação  $K\beta$  ocorre quando um elétron da camada M se move para ocupar o vazio na camada K. A radiação  $K\beta$  será mais energética que a  $K\alpha$  e será menos intensa (**GOLDSTEIN, 2007**).

A energia dos raios-X característicos é sempre menor que a energia crítica de ionização, e isso se dá pois a ionização do átomo ocorre através da retirada do elétron de uma camada interna do átomo, enquanto os raios-X característicos são formados pela transição entre as camadas. Já os raios-X contínuos são formados

através das interações inelásticas do feixe primário, nas quais os elétrons são desacelerados e perdem energia, sem que ocorra a ionização dos átomos da amostra. Essa radiação contínua forma o sinal de fundo no espectro de energia dispersiva. Na espectroscopia por energia dispersiva, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia; do menor número atômico (baixa energia) ao maior número atômico (alta energia). Exemplo de espectro obtido pela técnica EDS é representado pela figura 4, no qual no eixo das ordenadas tem-se a contagem de fótons de raios-X que atinge o detector por segundo (cps) e no eixo das abcissas tem-se a energia associada a um dado fóton de raios-X em keV, onde normalmente são observados os picos de energia entre 0 e 10keV e a partir de suas informações é possível a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química da amostra em escala microscópica (MALISKA, 2000; GOLDSTEIN, 2007).

Figura 4: Exemplo de espectro por energia dispersiva.



Fonte: MALISKA, 2000.

Os raios-X característicos gerados na amostra podem ser modificados no seu caminho por uma série de mecanismos, sendo os mais importantes a absorção e a fluorescência, que resulta tanto numa diminuição quanto num aumento dos picos individuais. Quanto menor a trajetória percorrida dos raios-X em direção aos detectores, menor sua influência e mais fácil será a interpretação dos dados do espectro, para isso, controla-se parâmetros relacionados ao microscópio, como por exemplo material dos detectores (que pode ser de Si ou Ge), espessura das camadas presentes no detector, abertura e largura dos detectores, ângulo de saída dos raios-X, etc.

Quando há desvios do processo ideal de detecção, ocorre o aparecimento de artefatos, como alargamento dos picos, distorção dos picos, picos de escape da radiação do silício, absorção das bordas do ouro e do silício, que são componentes do detector, e pico interno de fluorescência do silício (**MALISKA, 2000**).

Alguns dos raios-X que penetram no detector podem causar a ionização (fluorescência) do silício, e isso pode resultar na origem de dois raios-X, um com energia do silício e outro com a energia original menos a energia do silício. O tamanho do pico de escape em relação ao pico que o originou diminui para números atômicos elevados, pois raios-X de alta energia tendem a depositar sua energia mais para o interior do detector onde os raios-X do silício, se originados, tem maior dificuldade de escapar do detector.

O sinal de fundo do espectro pode apresentar também uma queda na energia relativa a absorção lateral do silício e também pode apresentar uma absorção lateral no pico do ouro. Esse fenômeno origina-se da passagem da radiação através da camada de ouro e da camada de silício com a absorção de raios-X contínuos.

Outro evento que pode ocorrer é o de picos somados, ou “sum peaks”, onde dois raios-X de mesma intensidade penetram no detector quase simultaneamente, em intervalos de tempo menores que a resolução do detector, e sejam captados como uma única radiação com o dobro da intensidade. Os picos somados são problemas típicos de elevadas contagens ou quando a fase é dominada por um único elemento (**GOLDSTEIN, 2007; MALISKA, 2000**).

### 3.4. Análise Qualitativa

A análise qualitativa consiste na identificação dos elementos presentes em uma amostra. Normalmente, os elementos em maior quantidade em uma amostra apresentam uma maior precisão para serem identificados em relação aos componentes presentes em menor quantidade, pois muitas vezes é possível a ocorrência das interferências causadas pela leitura do aparelho, assim como erros de interpretação do espectro obtido. Na microanálise química por energia dispersiva considera-se que acima de 10% em peso um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas traços **(MALISKA, 2000)**.

Como citado anteriormente, o espectro é formado por picos característicos de cada elemento presente na amostra, por sinal contínuo (que forma o sinal de fundo) e os outros sinais que podem ser desprezados pois não fornecem dados sobre a composição química da amostra.

Para que seja possível a identificação dos elementos presentes na amostra, é necessário que se compare a energia dos diversos picos com as energias dos elementos tabelados. O analista deve decidir qual elemento se encaixa melhor para aquele pico observando se os demais picos para aquele elemento também estão presentes.

Para se realizar uma análise qualitativa por energia dispersiva, é necessário seguir alguns passos para que se tenha um maior entendimento sobre as informações fornecidas, entre eles tem-se que:

- Somente os picos que são estatisticamente significantes devem ser considerados para identificação. Os picos significantes devem possuir aproximadamente três vezes a altura do background, e para que não ocorra flutuação na contagem e obter a altura correta do pico, mais contagens devem ser acumuladas para que o espectro possa desenvolver o espectro correto.

- Para que o sistema possa operar com uma boa resolução, a contagem por segundo do maior pico detectado deve ser mantida em torno de 3000 ou manter o tempo morto do detector abaixo de 30%, mas acima de 10%.
- O espectrômetro do EDS deve ser calibrado com frequência, para que os picos sejam encontrados dentro de 10 eV dos valores tabelados.
- As energias das raias dos elementos de baixo Z até elevado Z estão posicionadas entre 0,1 keV e 14 keV, e assim para que se evite a possível perda de informação de elementos leves, o espectro deve ser repetido com energias entre 5-10keV
- Ao identificar um pico referente a um elemento, todos os demais picos da família devem ser identificados, particularmente as de menor energia para evitar que os picos de baixa energia sejam confundidos com picos de elementos em menor concentração (**GOLDSTEIN, 2007**).

### 3.5. Análise Quantitativa

A possibilidade de determinar a composição química a nível micrométrico é a grande vantagem da análise por energia dispersiva, podendo-se avaliar heterogeneidades a nível microscópico na composição química do material, facilitando o entendimento do comportamento a nível macroscópico. Dependendo das características do feixe de elétrons e da composição química da amostra, o volume de interação possui dimensões lineares da ordem de  $1\mu\text{m}$ , isso significa que é possível analisar um volume da ordem de  $10^{-12}\text{ cm}^3$ . A análise química quantitativa a partir da emissão de raios-X é possível com o uso de programas adequados e com uma preparação correta da amostra a ser estudada, alcançando uma precisão de até 1% (**GOLDSTEIN, 2007; MALISKA, 2000**).

Outra característica importante da microanálise química é que a incidência do feixe de elétrons sobre a amostra não causa sua destruição, de tal maneira que a mesma amostra pode ser reexaminada a partir de outras técnicas complementares (**MALISKA, 2000**).

Antes de se realizar uma análise quantitativa, é necessário que se realize uma análise qualitativa para que seja possível a identificação dos constituintes presentes na amostra. Para isso o espectro deve ser coletado em condições corretas e reprodutivas, assim como o espectro da amostra padrão deve conter todos os elementos da amostra. Uma amostra padrão para a microanálise é aquela que contém além da composição conhecida, a composição em todos os pontos da amostra, ou seja, a amostra deve ser homogênea a nível microscópico. Deve-se remover a influência do espectro de fundo para que seja possível uma análise dos componentes químicos que estão presentes em menor quantidade na amostra, a fim de que não seja influenciado pela radiação contínua **(MALISKA, 2000)**.

São necessários alguns pré-requisitos para que se obtenha uma análise química precisa. A amostra deve ser homogênea em todo o volume de interação, deve ser plana, com uma superfície altamente polida e posicionada num ângulo conhecido em relação ao feixe de elétrons e ao espectrômetro **(GOLDSTEIN, 2007; DEDAVID, 2007)**.

O microscópio eletrônico de varredura nos fornece uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra, isso ocorre devido ao volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra, que pode captar sinais de mais de uma fase quando o material é heterogêneo, não sendo um método muito preciso para se realizar uma análise química de materiais não homogêneos **(MALISKA,2000)**.

A partir da análise do espectro obtido através do EDS-MEV é possível realizar uma contagem da porcentagem em massa dos elementos presentes na área estudada na amostra através da área obtida abaixo dos picos no espectro.

Para se realizar a quantificação dos elementos, é necessário que haja uma correção nos resultados obtidos que muitas vezes é realizada pelo próprio software utilizado no EDS. Para isso, é realizada uma correlação aproximada entre a intensidade e a concentração através da relação entre a intensidade da radiação característica medida da amostra e a intensidade da radiação numa amostra padrão. Essa relação deve ser igual a razão entre a concentração de um elemento da amostra e do padrão, e é muito importante na microanálise eletrônica, e devido a isso, foi definida uma quantidade chamada de relação  $k$ . A razão entre as medidas

da intensidade do desconhecido e do padrão é a medida experimental básica em que se fundamenta toda a análise quantitativa (**GOLDSTEIN, 2008; MALISKA, 2000**).

Essa correlação é uma aproximação e é necessário que ela seja corrigida levando em conta alguns efeitos da matriz. Na maioria das análises químicas quantitativas, a medida das intensidades da amostra e do padrão precisam ser corrigidas devido a interferência dos elétrons retroespalhados, densidade, perda de energia, bem como a absorção da radiação pelo sólido, de maneira a chegar numa relação entre as intensidades geradas e conseqüentemente no valor da concentração. Esses efeitos são conhecidos como efeitos da matriz, e os efeitos mais importantes levados em consideração dão o número atômico (Z), o efeito da absorção (A) e o efeito da fluorescência (F) (**GOLDSTEIN, 2007**), gerando a correção ZAF.

A intensidade de raios-X gerados para cada elemento na amostra é proporcional a concentração de cada elemento, a probabilidade da produção de raios-X, o caminho percorrido pelos elétrons e a quantidade de elétrons que permanecem na amostra. É muito difícil calcular diretamente a intensidade absoluta gerada para cada elemento presente na amostra, entretanto o analista precisa ter a intensidade medida para realizar o cálculo da concentração. A intensidade medida é ainda mais difícil de calcular tendo em vista que podem ocorrer a absorção e fluorescência da radiação pela amostra modificando assim os valores reais da medida de intensidade (**MALISKA, 2000**).

As diferenças na eficiência do espectrômetro em função da energia da radiação devem ser consideradas como fatores inerentes ao instrumento. Muitos desses fatores são dependentes do número atômico das espécies envolvidas. Portanto, em amostras com misturas de elementos, os efeitos da matriz têm como origem as diferenças no processo de espalhamento elástico e inelástico na propagação da radiação através da amostra até alcançar o detector. Por razões conceituais bem como por motivos de cálculo, é conveniente dividir os efeitos da matriz em efeitos devido ao número atômico, absorção de raios-X e a fluorescência de raios-X (**MALISKA, 2000**).

Usando esses efeitos da matriz, a forma mais comum da correção da equação é:

$$\frac{C_i}{C_p} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_p} = [ZAF]_i k_i \quad (1)$$

onde  $C_i$  é a fração em peso do elemento  $i$  em interesse na amostra,  $C_p$  é a fração em peso de  $i$  no padrão e  $I$  é a intensidade. Essa equação deve ser aplicada separadamente para cada elemento presente na amostra. Os efeitos de  $Z$ ,  $A$  e  $F$  devem ser calculados separadamente para cada elemento presente na amostra (**GOLDSTEIN, 2007; MALISKA, 2000**).

Assim, na correção total da matriz, é levada em conta os efeitos do número atômico ( $Z$ ), absorção ( $A$ ) e fluorescência de raios-X ( $F$ ), conhecidos como fatores ZAF. O efeito do número atômico, nos cálculos de microanálise, é uma relação entre a intensidade gerada pelo padrão e a intensidade gerada na amostra para cada elemento. Uma outra aproximação para o efeito do número atômico é considerar diretamente os fatores de retroespalhamento e desaceleração, que irão determinar a quantidade de raios-X gerados na amostra. Dividindo o fator de desaceleração, para a amostra e o padrão, pelo fator de retroespalhamento, da amostra e do padrão, resulta no efeito do número atômico para cada elemento na amostra (**GOLDSTEIN, 2007; MALISKA, 2000**).

O fator de retroespalhamento é originado a partir de uma perda prematura de uma fração significativa de elétrons do feixe que penetram no material, antes que toda a energia do feixe tenha sido gasta na produção de raios-X. Já o fator de desaceleração refere-se a quantidade de energia dissipada devido ao espalhamento inelástico, considerando que materiais com baixo número atômico retiram energia do feixe eletrônico numa determinada distância mais rapidamente que as amostras com elevado número atômico. Os efeitos do retroespalhamento e desaceleração agem em direções opostas, de tal maneira que tendem a se anular (**GOLDSTEIN, 2007**).

Os locais de maior ionização das camadas internas, que originam os raios-X característicos, se encontram numa região mais abaixo da superfície da amostra. Para alcançar o detector, os raios-X precisam atravessar uma certa quantidade de matéria, e o processo de absorção fotoelétrica diminui a energia do feixe. Os raios-X

que são absorvidos ou mesmo os que passam através do material com sua energia original não modificada, são ainda característicos dos átomos que o emitiram. O fenômeno da absorção tem um comportamento exponencial, fazendo com que uma fração progressivamente maior é perdida por absorção pelos raios-X gerados mais para o interior da amostra **(MALISKA, 2000)**.

A absorção de raios-X é o fator mais importante a ser considerado na quantificação da composição usando a microanálise. Para uma determinada distância percorrida pelos raios-X, o coeficiente de absorção mássica para cada radiação medida, controla a quantidade de absorção. O coeficiente de absorção mássica varia muito de uma radiação para outra, e depende dos elementos da matriz da amostra **(MALISKA, 2000)**.

A absorção fotoelétrica resulta na ionização das camadas internas, e essas ionizações podem causar também a emissão de raios-X característicos. Para que ocorra a fluorescência, a amostra deve conter átomos com energia crítica de ionização menor que a energia do raio-X característico a ser absorvido pela amostra. Nesse caso, a medida da intensidade dos raios-X emitidos por esse segundo elemento inclui a intensidade dos raios-X gerados diretamente a intensidade adicional daqueles gerados pelo efeito de fluorescência. O fator da fluorescência é normalmente o fator menos importante no cálculo da composição pelo método ZAF, em MEV-EDS pois a fluorescência secundária pode não ocorrer ou a concentração dos elementos que causam a fluorescência pode ser pequena **(MALISKA, 2000)**.

O método ZAF é o método mais utilizado e produz resultados bastante precisos, mesmo no caso de se dispor apenas de padrões de elementos puros como padrão, e é baseado em dados experimentais, tais como o coeficiente de retroespalhamento e a distribuição de energia, e as descrições teóricas, tais como expressões de perda de energia para se calcular o fator de correção do número atômico Z. Os fatores de absorção de radiação A e o de fluorescência F, são calculados com base nas curvas de intensidade relativa versus profundidade, determinadas experimentalmente. Atualmente o método de correção ZAF é realizado automaticamente através dos softwares de energia dispersiva **(MALISKA, 2000)**.

#### 4. METODOLOGIA

Para que fosse possível a análise de composição química por EDS no MEV, as amostras de SAF 2205 e SAF 2507, previamente envelhecidas por tempos superiores a 1000 horas em temperaturas de 700 °C a 900 °C em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa **MAGNABOSCO, 2001; MAGNABOSCO, 2009; ROMANA, 2009; PASCHOAL, 2015**, foram lixadas com as lixas de 220, 320, 400 e 600 mesh respectivamente e polidas com panos de 6, 3 e 1 µm na politriz automática Struers Abramin. Em todas as amostras estudadas foi realizado polimento com OPS com exceção da amostra de SAF 2507 envelhecida a 850 °C, na qual se realizou ataque eletrolítico com ácido oxálico a 6vcc por 15 segundos.

Utilizando a espectroscopia de energia dispersiva a partir do MEV, foram analisados 20 pontos de cada amostra, sendo 10 pontos referentes à fase Sigma e os outros 10 pontos referentes à fase Austenita, para que assim fosse possível a obtenção de uma composição química média das fases presentes nos AID estudados para temperaturas entre 700°C e 900°C.

Com a utilização do espectroscópio de energia dispersiva modelo EDS Oxford Inca Act-X no microscópio eletrônico de varredura modelo CamScan CS3200 LV, utilizando 20kV de tensão de aceleração na obtenção dos espectros com tempo real de leitura de 80 segundos, foi possível a obtenção da composição química média de cada ponto e o desvio padrão de cada elemento químico presente nas fases que compunham a amostra. Calculou-se também a média dos dez pontos realizados em cada fase/amostra, e a propagação do desvio padrão de cada elemento computando a raiz quadrada da somatória dos desvios padrão elevada ao quadrado para cada conjunto de medidas.

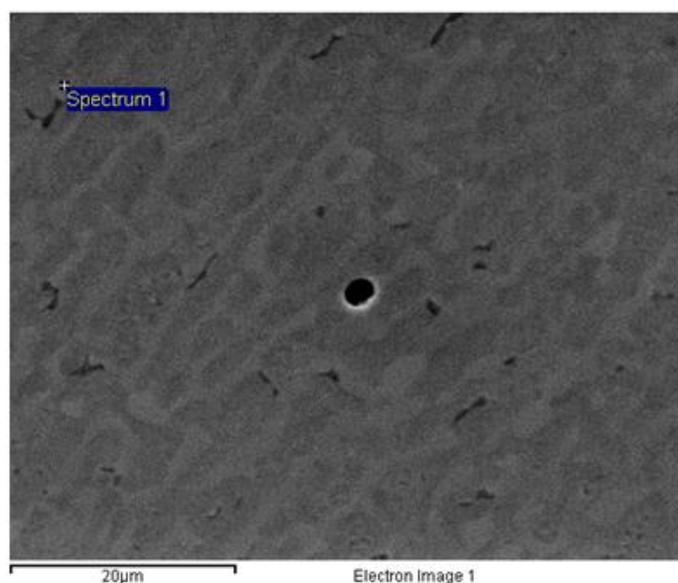
O software Thermo-Calc foi utilizado para as simulações computacionais, usando-se a TCFE8 como base de dados. Como composição química de entrada para o SAF 2205, utilizou-se Fe – 22%Cr – 6%Ni – 3%Mo – 1,6%Mn – 0,45%Si – 0,16%N – 0,02%C, e para o SAF 2507, utilizou-se Fe – 25%Cr – 7%Ni – 4%Mo – 0,4%Mn – 0,3%Si – 0,3%N – 0,015%C para que fossem obtidas as composições químicas das fases de equilíbrio nas temperaturas entre 700°C e 900°C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da utilização do EDS no MEV, obtiveram-se as porcentagens em massa dos elementos químicos das fases sigma e austenita para as amostras de SAF 2205 e SAF 2507, envelhecidos nas temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C. Na figura 5, observa-se uma imagem obtida a partir de elétrons secundários através do MEV, na qual foram selecionados pontos para efetuar a análise química com o EDS. Os resultados estão resumidos nas Tabelas 1 a 20. Já as Figuras 6 a 25 indicam os espectros típicos obtidos através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV), referentes à composição química das fases sigma e austenita nas diferentes amostras envelhecidas nas temperaturas de 700°C a 900°C.

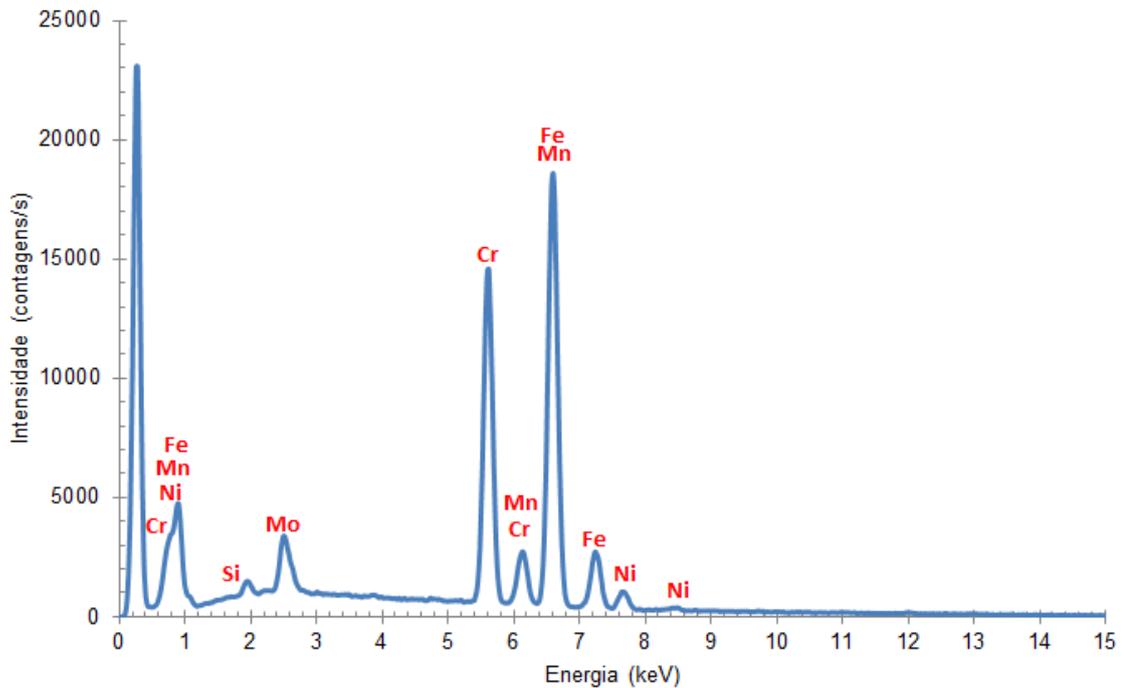
A partir dos espectros obtidos, foi possível realizar análise qualitativa da composição química das amostras, e a partir destes espectros o software INCA x-act realizou a análise quantitativa, sendo possível realizar a análise da composição química da fase sigma presente nas amostras.

Figura 5: Imagem obtida a partir de elétrons secundários no MEV da amostra SAF 2205 envelhecido a 700°C. Indica-se posição de um dos espectros de fase sigma obtidos nesta amostra.



Fonte: autora.

Figura 6: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 700°C.



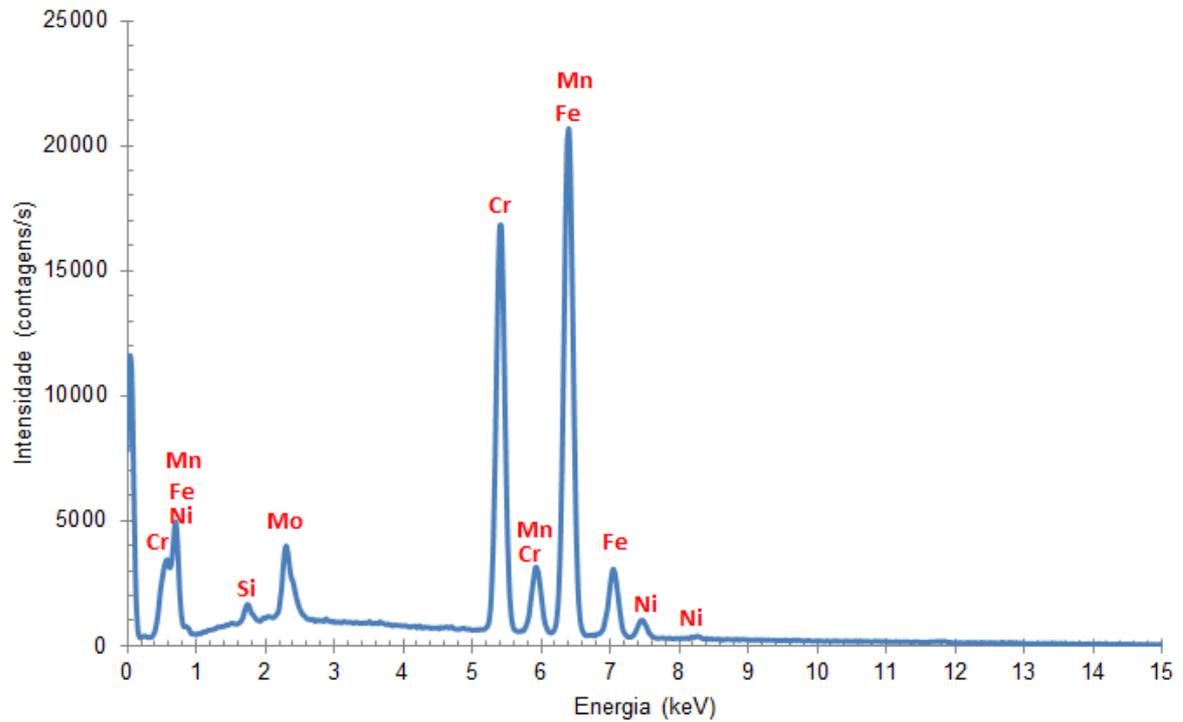
Fonte: autora.

Tabela 1: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 700°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	28,94	0,37
<b>Mo</b>	6,36	0,39
<b>Ni</b>	3,57	0,28
<b>Mn</b>	1,73	0,26
<b>Si</b>	0,88	0,13

Fonte: autora.

Figura 7: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 750°C.



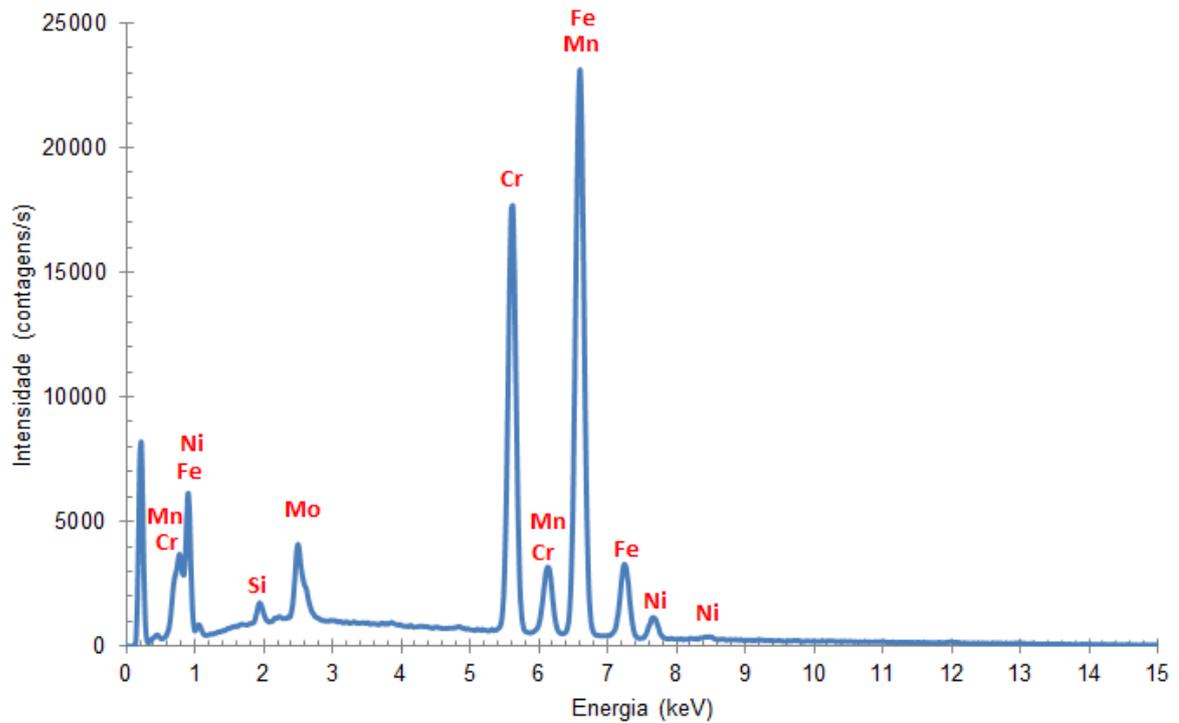
Fonte: autora.

Tabela 2: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 750°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	28,94	0,38
<b>Mo</b>	6,44	0,42
<b>Ni</b>	3,44	0,29
<b>Mn</b>	1,83	0,25
<b>Si</b>	0,80	0,14

Fonte: autora.

Figura 8: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 800°C.



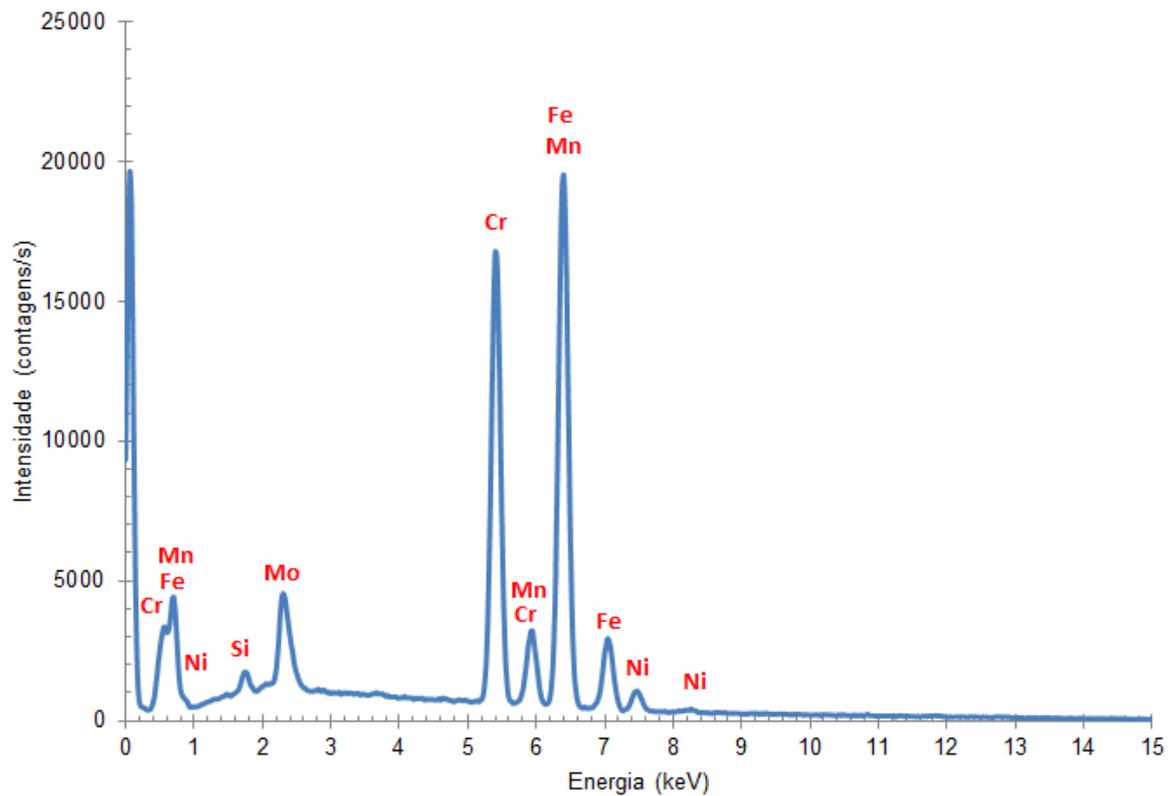
Fonte: autora.

Tabela 3: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 800°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	28,92	0,34
<b>Mo</b>	6,26	0,40
<b>Ni</b>	3,37	0,25
<b>Mn</b>	1,80	0,23
<b>Si</b>	0,76	0,11

Fonte: autora.

Figura 9: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 850°C.



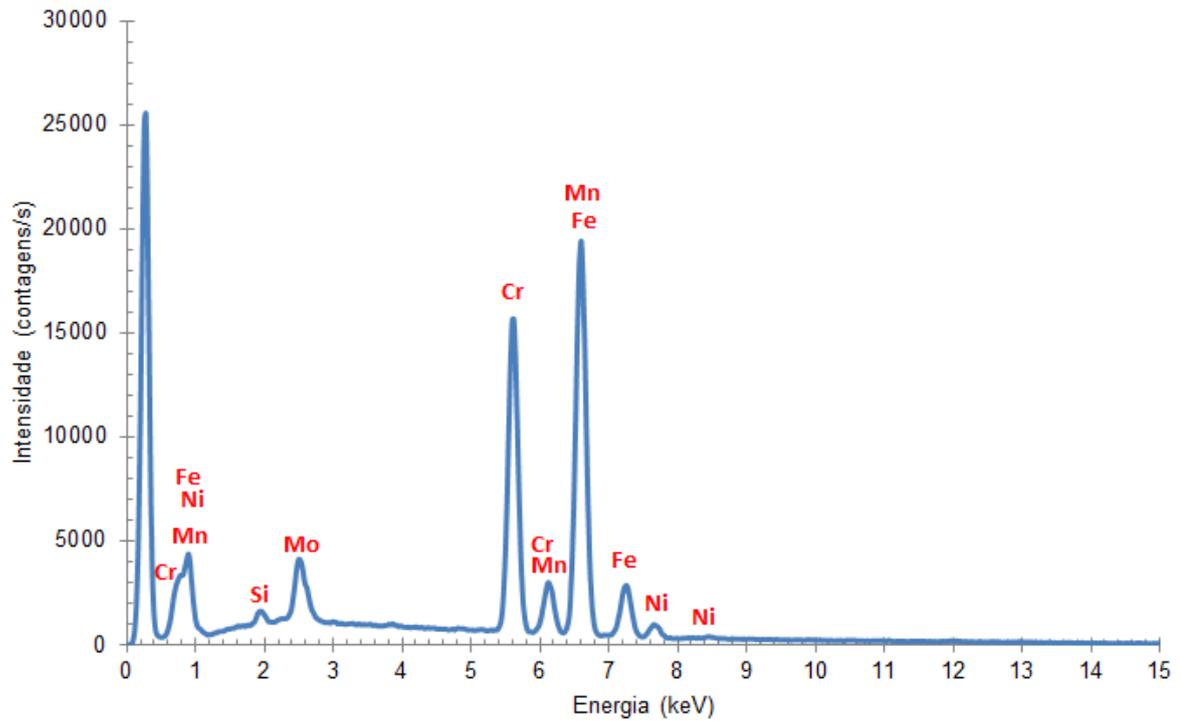
Fonte: autora.

Tabela 4: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 850°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	30,70	0,42
<b>Mo</b>	8,05	0,45
<b>Ni</b>	3,05	0,30
<b>Mn</b>	1,86	0,27
<b>Si</b>	0,85	0,15

Fonte: autora.

Figura 10: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2205 envelhecido a 900°C.



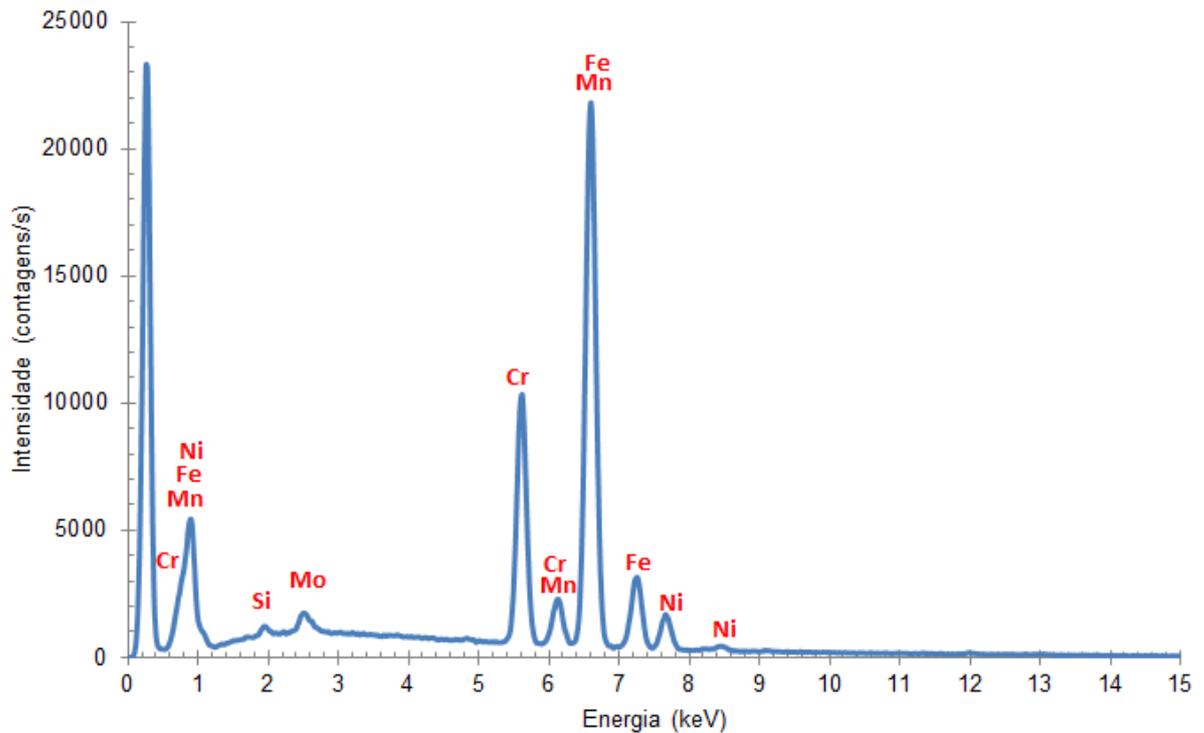
Fonte: autora.

Tabela 5: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2205 envelhecido a 900°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	29,88	0,39
<b>Mo</b>	7,37	0,42
<b>Ni</b>	3,15	0,29
<b>Mn</b>	1,77	0,27
<b>Si</b>	0,80	0,15

Fonte: autora.

Figura 11: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 700°C.



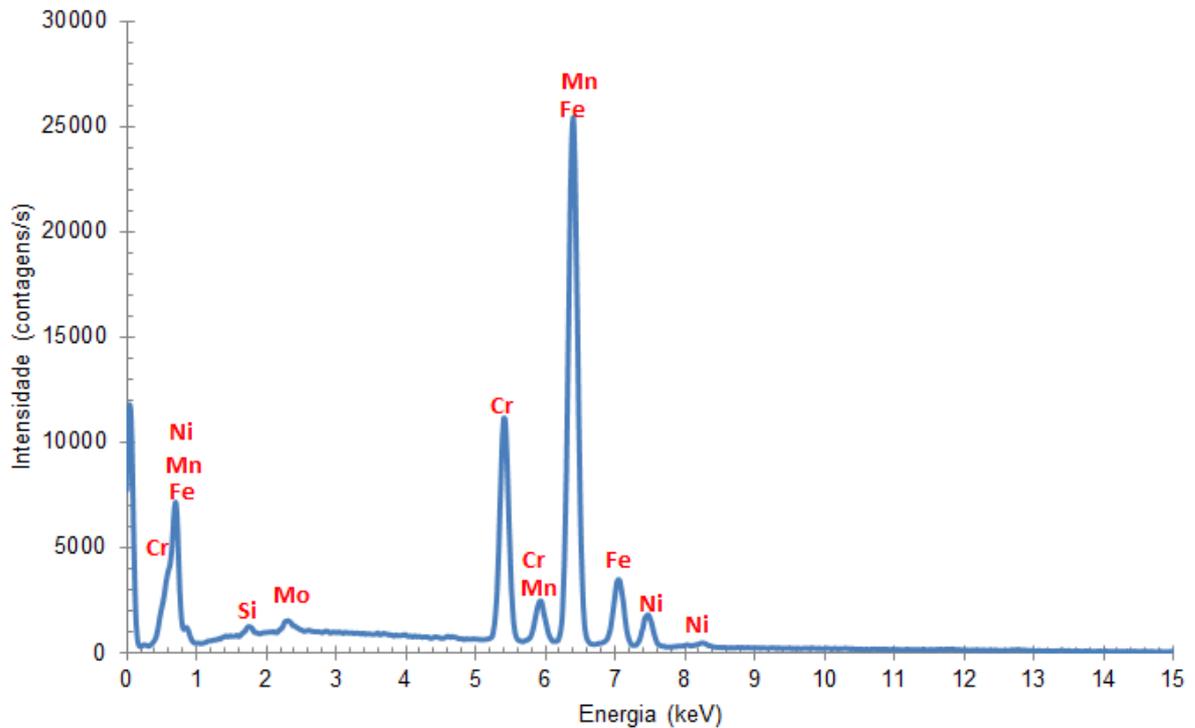
Fonte: autora.

Tabela 6: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 700°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	20,16	0,31
<b>Ni</b>	6,89	0,34
<b>Mo</b>	1,99	0,34
<b>Mn</b>	1,97	0,26
<b>Si</b>	0,48	0,13

Fonte: autora.

Figura 12: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 750°C.



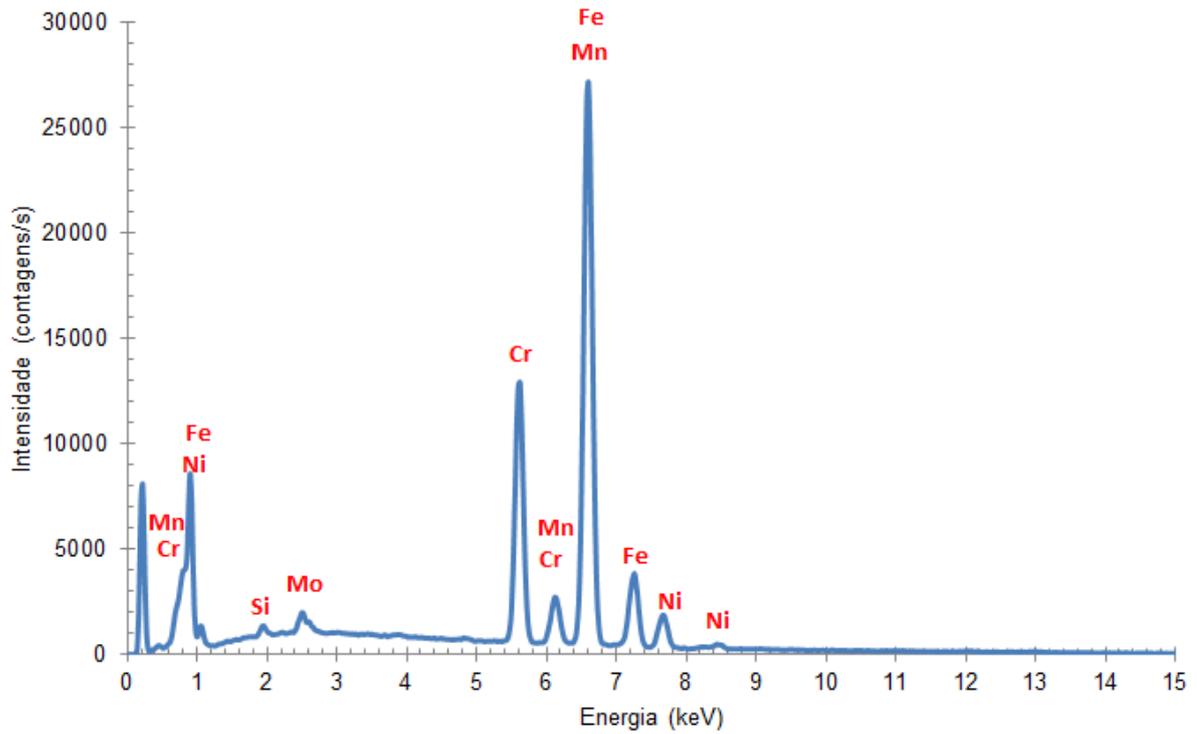
Fonte: autora.

Tabela 7: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 750°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	19,26	0,33
<b>Ni</b>	6,61	0,36
<b>Mn</b>	1,94	0,24
<b>Mo</b>	1,39	0,37
<b>Si</b>	0,42	0,15

Fonte: autora.

Figura 13: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 800°C.



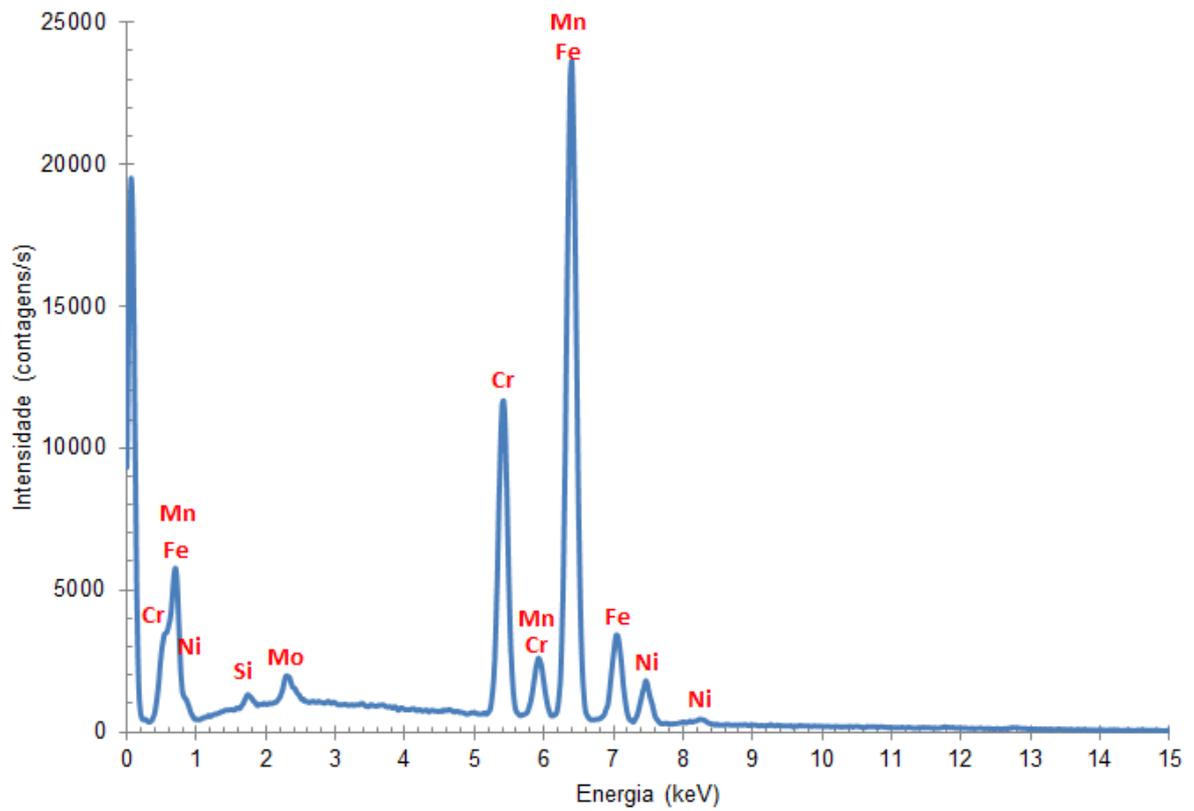
Fonte: autora.

Tabela 8: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 800°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	19,71	0,32
<b>Ni</b>	6,29	0,33
<b>Mn</b>	1,94	0,24
<b>Mo</b>	1,81	0,37
<b>Si</b>	0,46	0,12

Fonte: autora.

Figura 14: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 850°C.



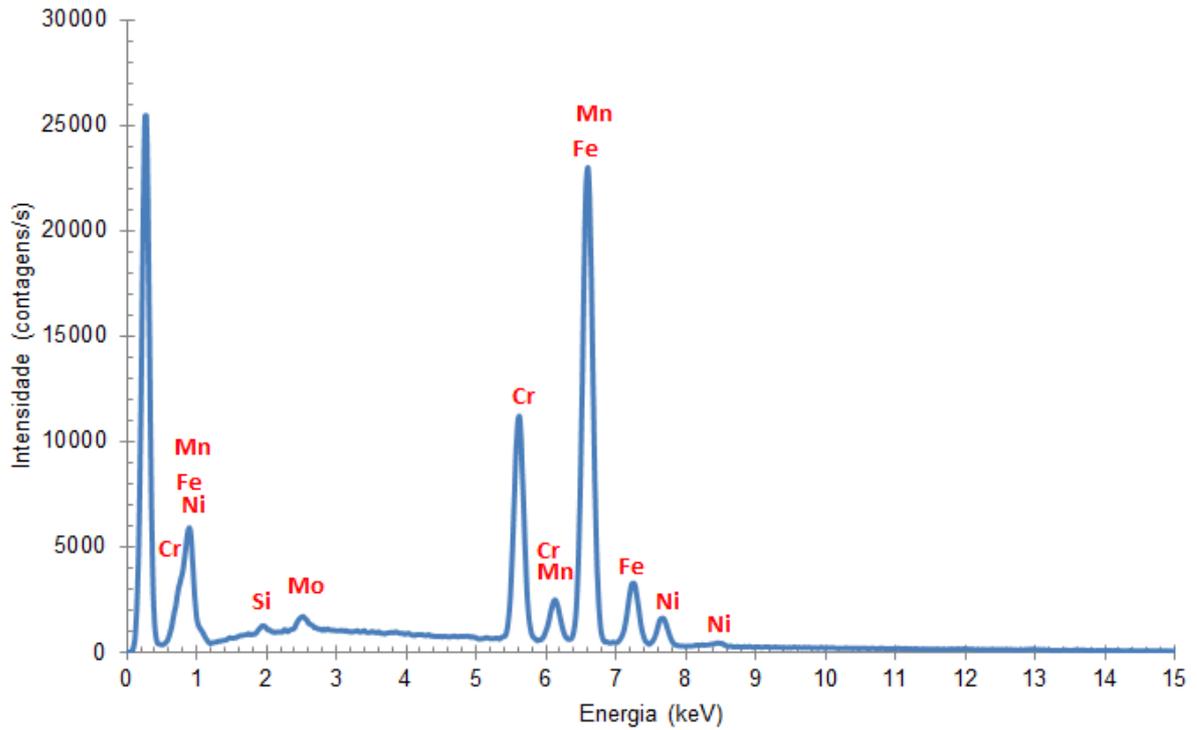
Fonte: autora.

Tabela 9: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 850°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	20,49	0,36
<b>Ni</b>	6,76	0,38
<b>Mn</b>	2,23	0,39
<b>Mo</b>	2,00	0,28
<b>Si</b>	0,55	0,16

Fonte: autora.

Figura 15: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2205 envelhecido a 900°C.



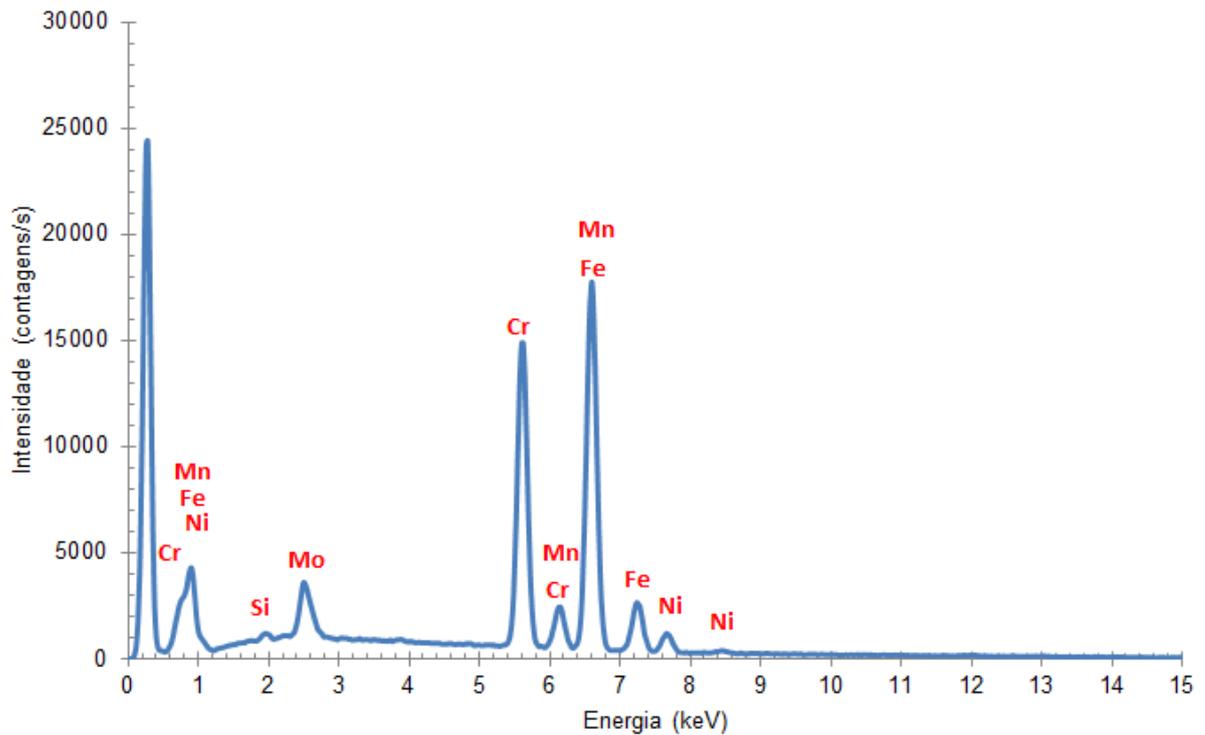
Fonte: autora.

Tabela 10: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2205 envelhecido a 900°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	20,66	0,37
<b>Ni</b>	6,32	0,38
<b>Mo</b>	1,90	0,28
<b>Mn</b>	1,67	0,38
<b>Si</b>	0,49	0,16

Fonte: autora.

Figura 16: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 700°C.



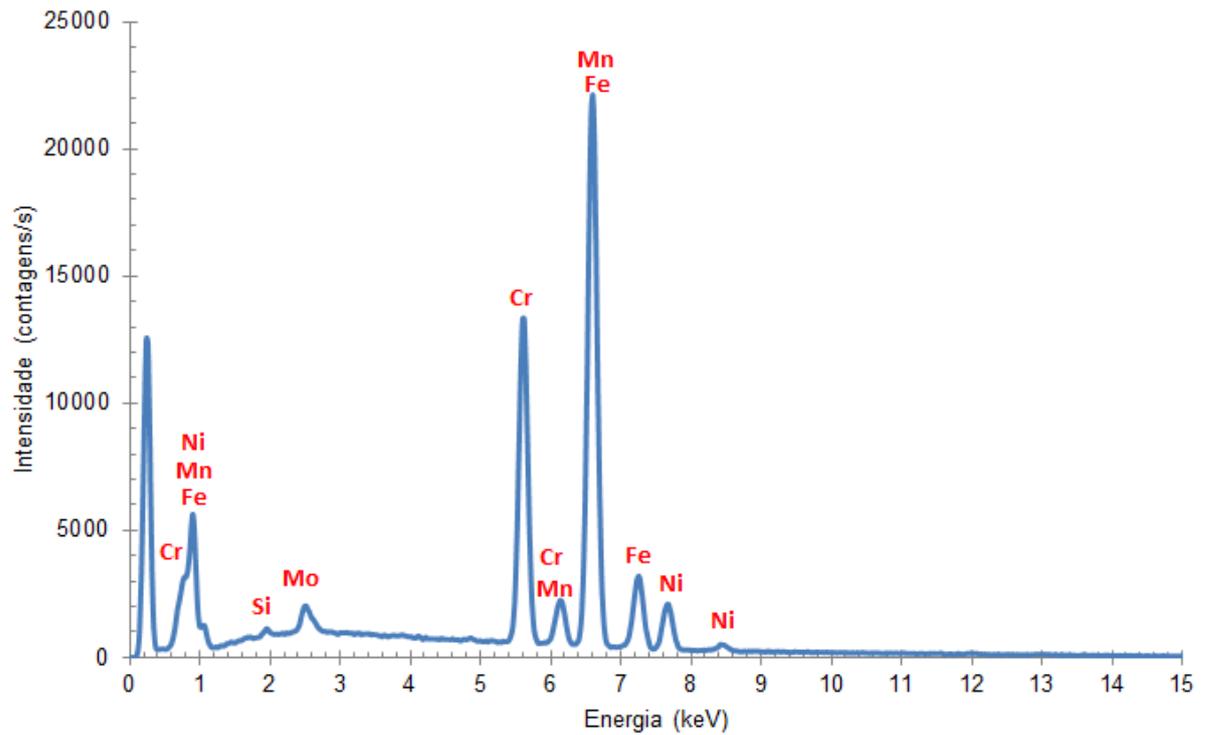
Fonte: autora.

Tabela 11: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 700°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	30,19	0,32
<b>Mo</b>	6,94	0,44
<b>Ni</b>	4,28	0,25
<b>Mn</b>	0,72	0,06
<b>Si</b>	0,47	0,05

Fonte: autora.

Figura 17: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 750°C.



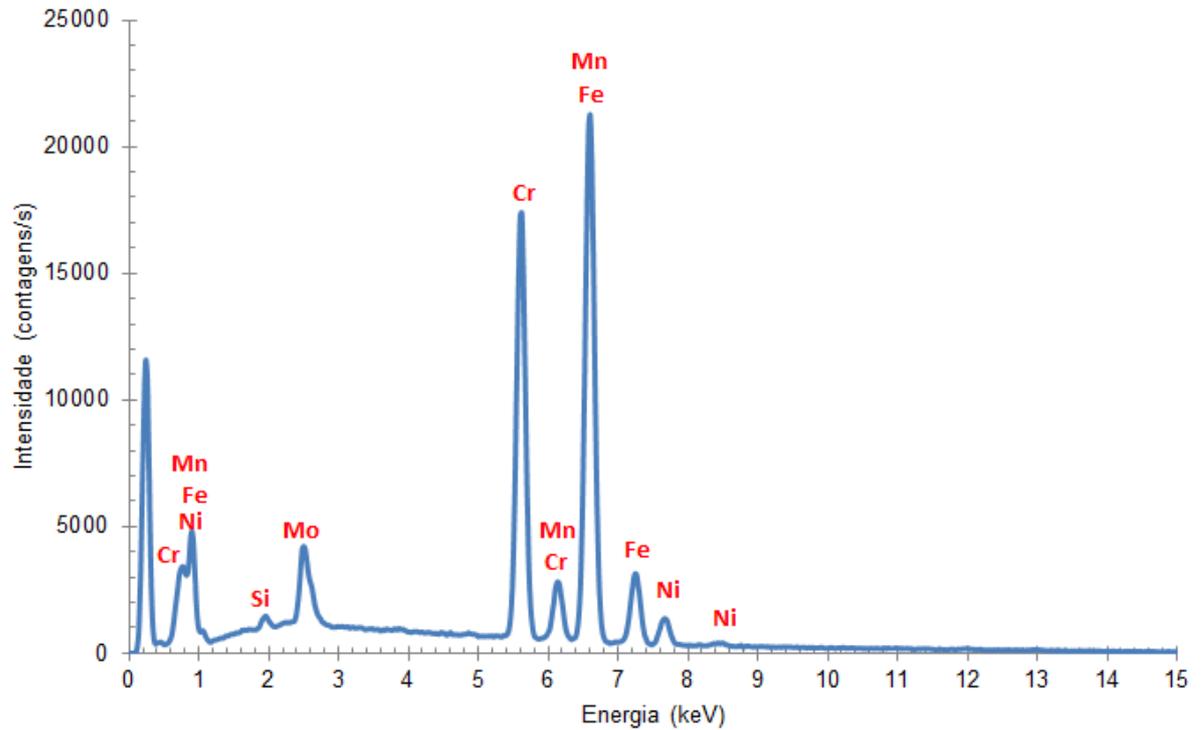
Fonte: autora.

Tabela 12: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 750°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	29,80	0,40
<b>Mo</b>	6,69	0,46
<b>Ni</b>	4,13	0,32
<b>Mn</b>	0,69	0,26
<b>Si</b>	0,44	0,13

Fonte: autora.

Figura 18: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 800°C.



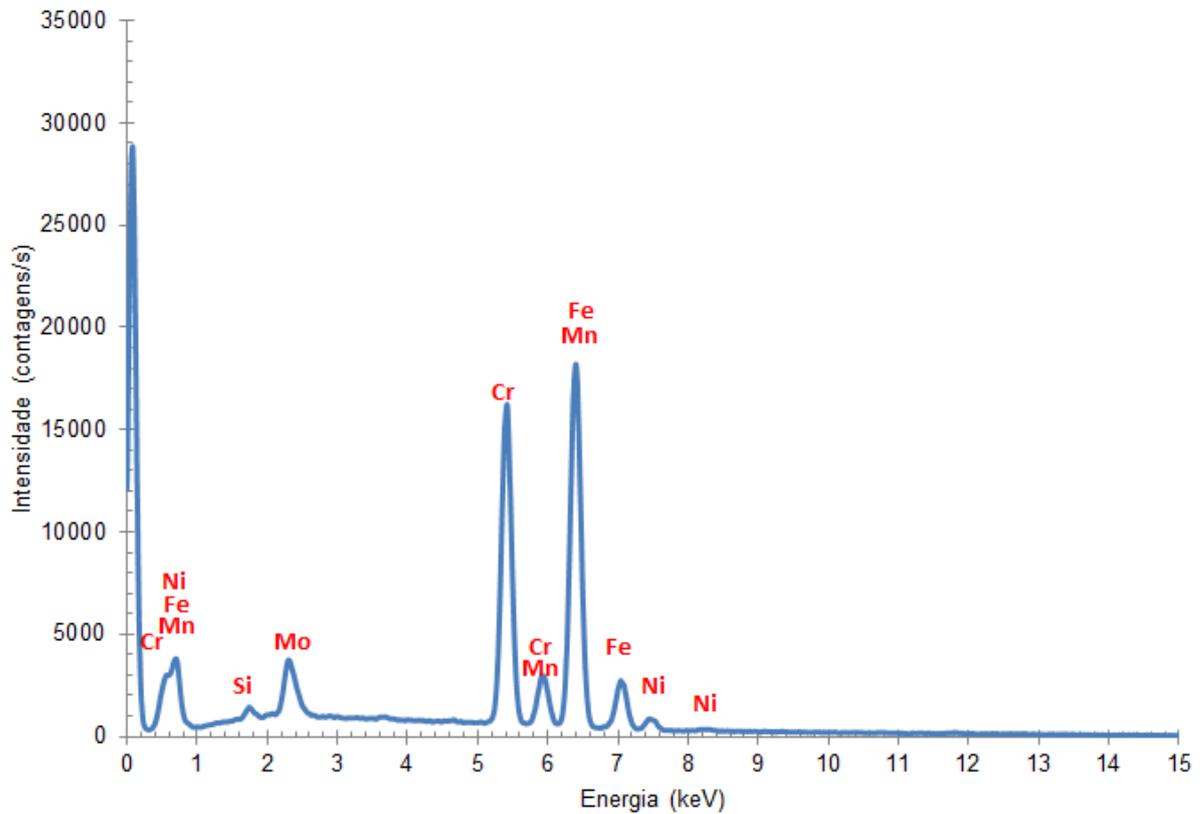
Fonte: autora.

Tabela 13: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 800°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	30,56	0,38
<b>Mo</b>	7,27	0,43
<b>Ni</b>	4,20	0,29
<b>Mn</b>	0,71	0,24
<b>Si</b>	0,48	0,11

Fonte: autora.

Figura 19: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 850°C.



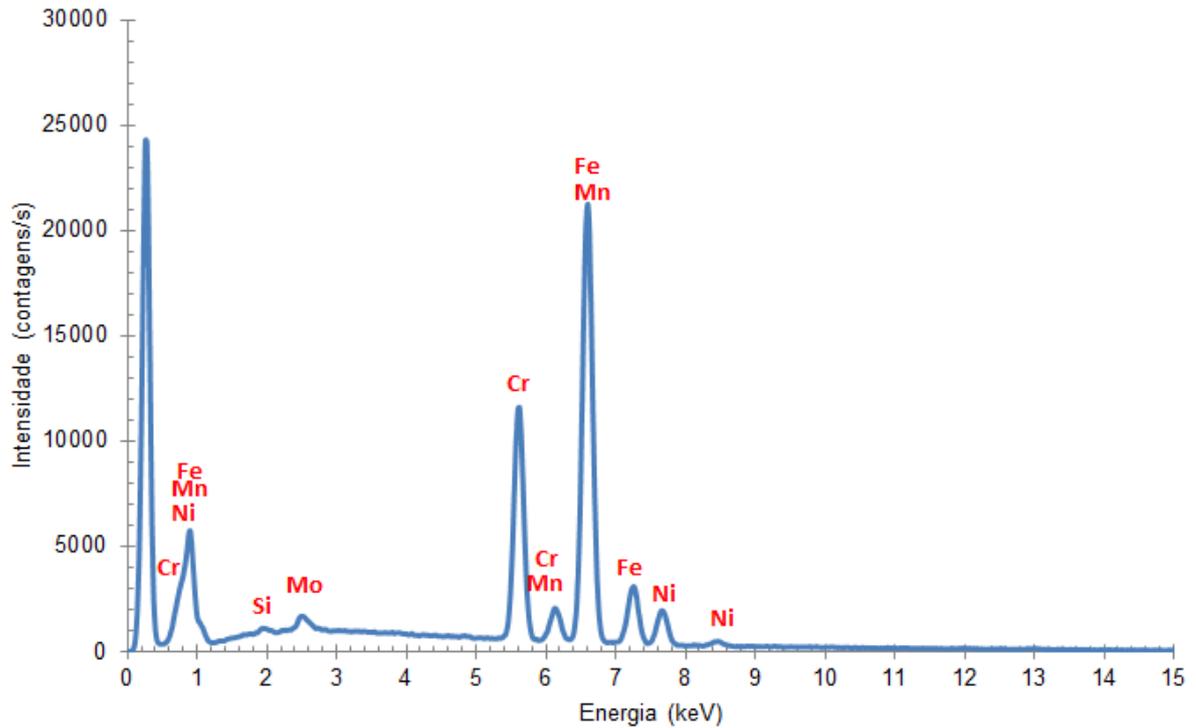
Fonte: autora.

Tabela 14: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 850°C.

Elemento	Média	Propagação do Desvio Padrão
<b>Cr</b>	30,47	0,36
<b>Mo</b>	6,83	0,37
<b>Ni</b>	2,99	0,26
<b>Mn</b>	1,82	0,26
<b>Si</b>	0,75	0,13

Fonte: autora.

Figura 20: Espectro típico referente à composição química média da fase Sigma do SAF 2507 envelhecido a 900°C.



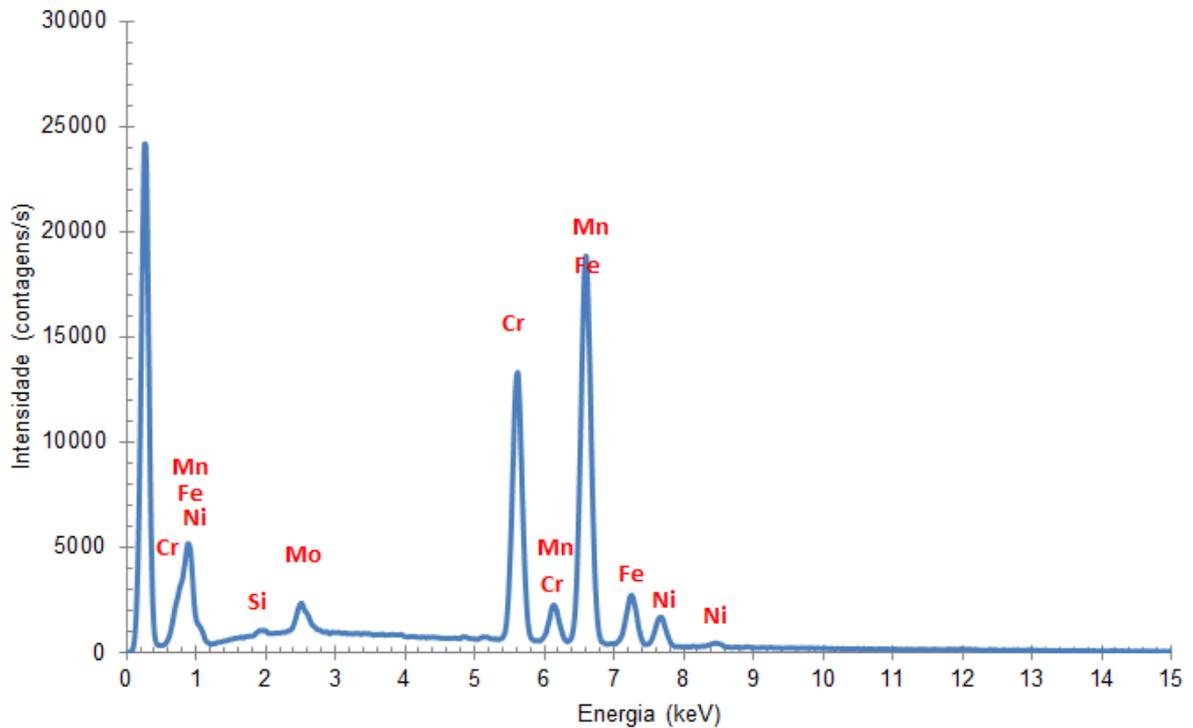
Fonte: autora.

Tabela 15: Composição química média da fase Sigma para o SAF 2507 envelhecido a 900°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	31,01	0,45
<b>Mo</b>	7,60	0,47
<b>Ni</b>	4,18	0,35
<b>Mn</b>	0,81	0,31
<b>Si</b>	0,52	0,16

Fonte: autora.

Figura 21: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 700°C.



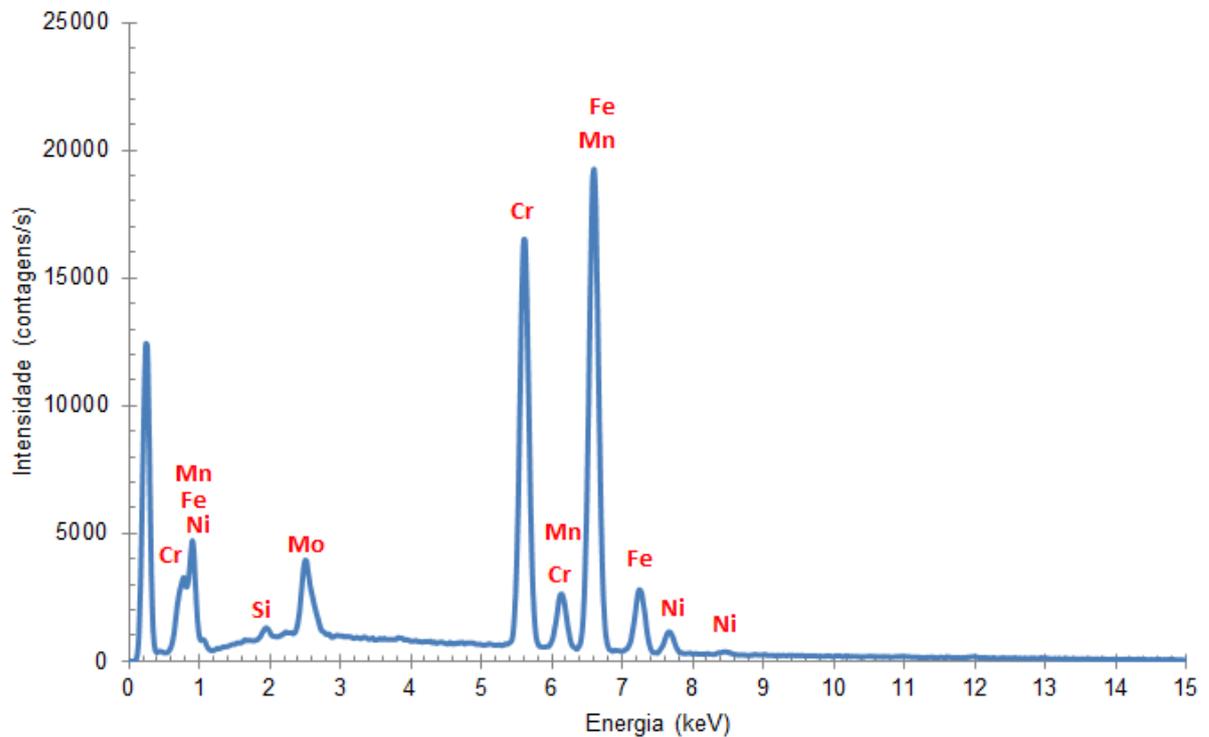
Fonte: autora.

Tabela 16: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 700°C.

Elemento	Média	Propagação do Desvio Padrão
<b>Cr</b>	23,41	0,40
<b>Ni</b>	7,84	0,41
<b>Mo</b>	2,91	0,42
<b>Mn</b>	0,72	0,28
<b>Si</b>	0,35	0,16

Fonte: autora.

Figura 22: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 750°C.



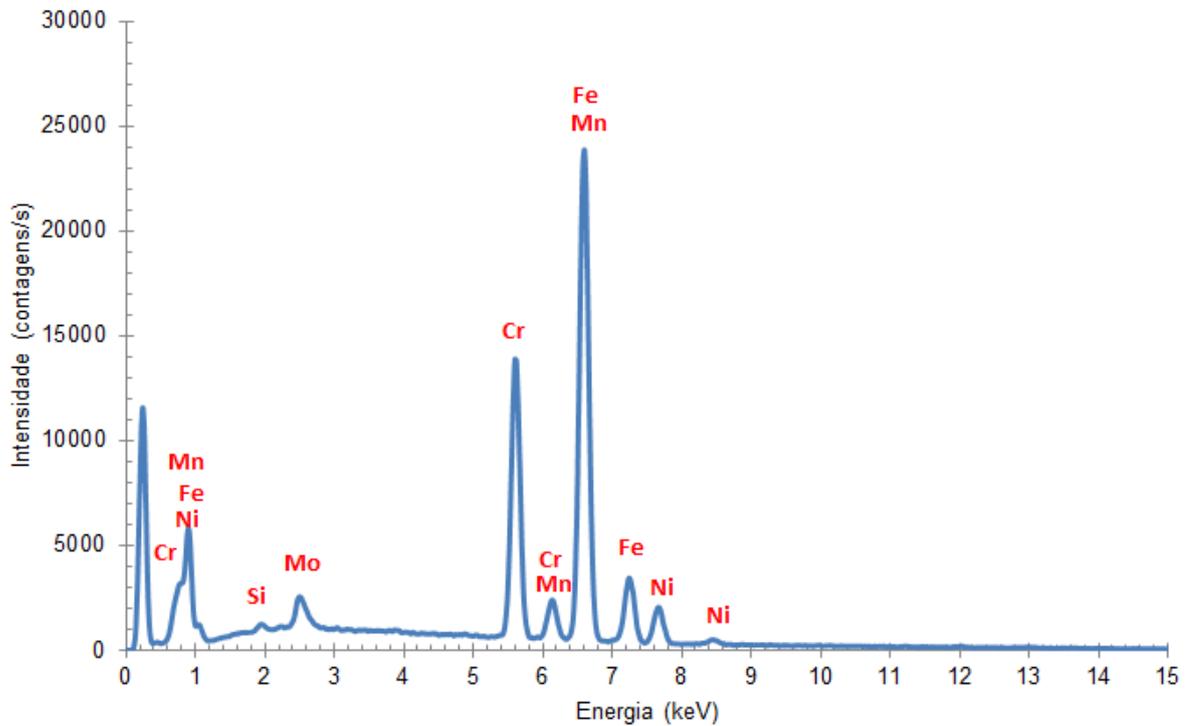
Fonte: autora.

Tabela 17: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 750°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	23,46	0,38
<b>Ni</b>	8,29	0,41
<b>Mo</b>	2,31	0,41
<b>Mn</b>	0,72	0,26
<b>Si</b>	0,31	0,13

Fonte: autora.

Figura 23: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 800°C.



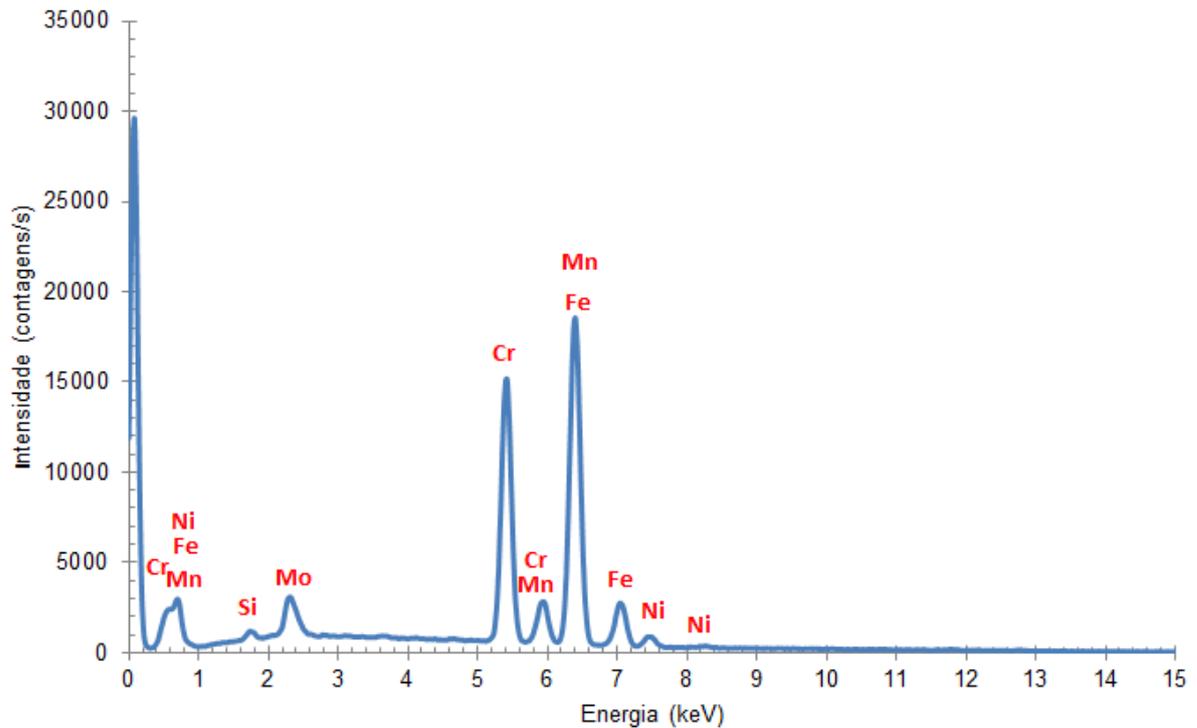
Fonte: autora.

Tabela 18: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 800°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	23,48	0,31
<b>Ni</b>	7,87	0,32
<b>Mo</b>	2,39	0,34
<b>Mn</b>	0,71	0,22
<b>Si</b>	0,33	0,11

Fonte: autora.

Figura 24: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 850°C.



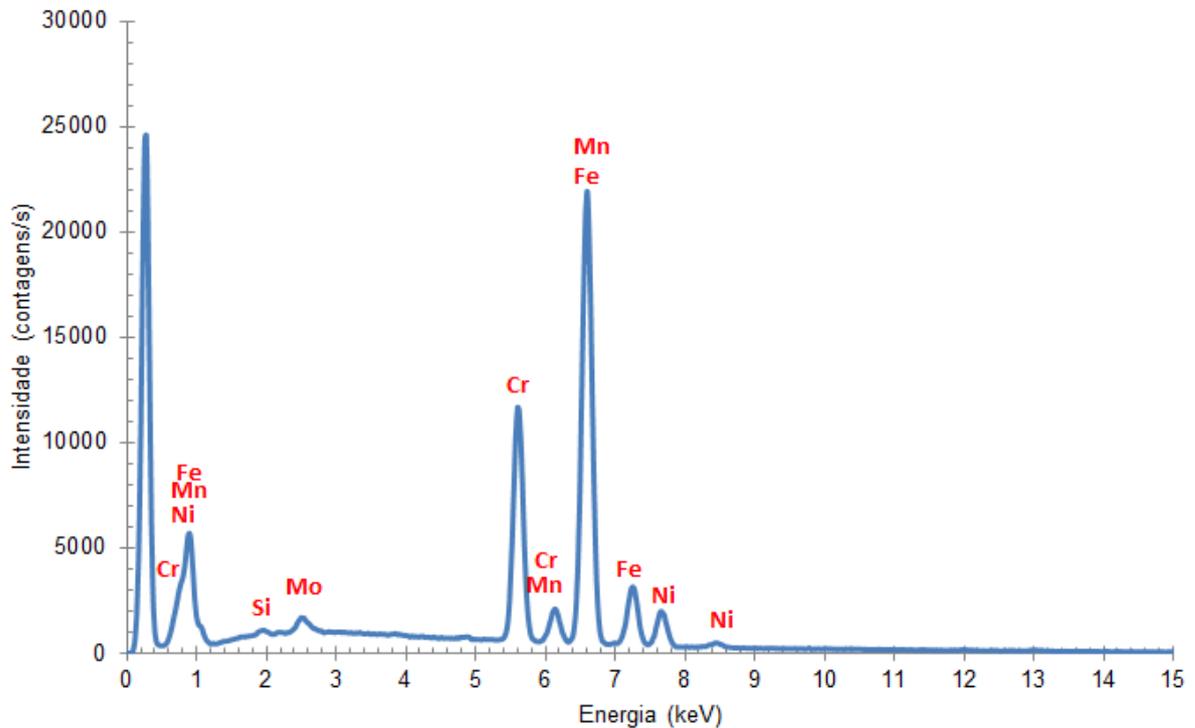
Fonte: autora.

Tabela 19: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 850°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	20,89	0,26
<b>Ni</b>	5,93	0,27
<b>Mo</b>	2,35	0,28
<b>Mn</b>	1,82	0,21
<b>Si</b>	0,55	0,11

Fonte: autora.

Figura 25: Espectro típico referente à composição química média da fase Austenita do SAF 2507 envelhecido a 900°C.



Fonte: autora.

Tabela 20: Composição química média da fase Austenita para o SAF 2507 envelhecido a 900°C.

<b>Elemento</b>	<b>Média</b>	<b>Propagação do Desvio Padrão</b>
<b>Cr</b>	22,34	0,38
<b>Ni</b>	8,28	0,41
<b>Mo</b>	1,84	0,38
<b>Mn</b>	0,73	0,28
<b>Si</b>	0,33	0,16

Fonte: autora.

Nas figuras de 5 a 24, que representam os espectros referentes à composição química média da fase sigma e austenita nos SAF 2205 e SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas de 700°C a 900°C, é possível observar que os picos de ferro e cromo foram muito superiores a 3000 cps, chegando a aproximadamente 25000 cps, o que mostra que os picos são considerados relevantes pois são muito maiores que o espectro contínuo, uma vez que para se realizar uma análise química utilizando o EDS, os picos significantes devem possuir aproximadamente três vezes a altura do sinal de fundo (**GOLDSTEIN, 2007**), que tem seu valor máximo em torno de 1000cps. Para se realizar uma boa análise química, deve-se desprezar o espectro de fundo para que não haja influência da radiação contínua na análise espectro, e isso é automaticamente realizado pelo software INCA x-act.

Os picos dos elementos que se apresentam em menor quantidade nas amostras em relação aos teores de ferro e cromo, como no caso do molibdênio, níquel, manganês e silício, possuem um tamanho menor pois normalmente, os elementos em maior quantidade são identificados com maior precisão comparados aos elementos em menor quantidade, e muitas vezes é possível a ocorrência das interferências causadas pela leitura do aparelho, assim como erros de interpretação do espectro obtido. Como todos os elementos presentes nas amostras analisadas já eram conhecidos, foi necessário decidir quais elementos se encaixavam melhor em determinados picos, observando se os demais picos para aquele elemento também se encontravam presentes, selecionando-os assim no software utilizado para a análise de elementos químicos detectados pelo EDS.

Nas figuras de 26 a 44, é possível observar curvas obtidas através de dados fornecidos pelo software Thermo-Calc e através do EDS no MEV (neste último caso resumindo os valores das tabelas 1 a 20), referentes às porcentagens em massa dos elementos químicos presentes nas fases sigma e austenita do SAF 2205 e SAF 2507, entre as temperaturas de 700 e 900 °C, sendo possível fazer uma comparação entre as composições químicas obtidas a partir de cada método.

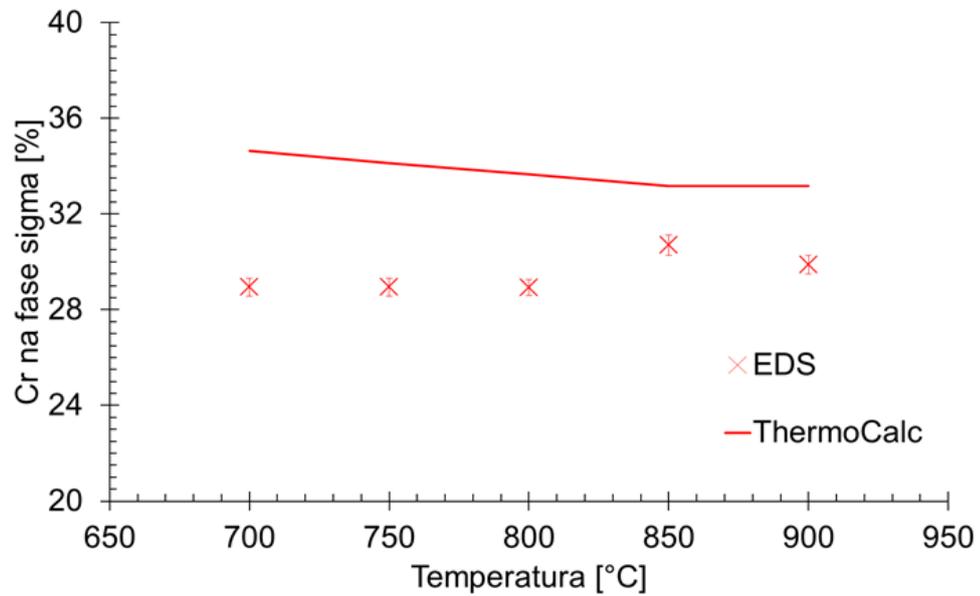
A partir dos dados obtidos, pode-se observar uma diferença entre os valores obtidos pelo EDS e via simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc. Ao analisar o gráfico da figura 26, referente ao teor de cromo na fase sigma do SAF 2205, é possível observar que o Thermo-Calc contabilizou uma maior quantidade de cromo em relação ao EDS, assim como houve uma pequena diminuição em seu teor com o aumento da temperatura enquanto no EDS ocorreu o contrário. No gráfico da

figura 27 houve um aumento no teor molibdênio na fase sigma do SAF 2205 tanto no EDS quanto no Thermo-Calc com o aumento da temperatura, além de que o Thermo-Calc contabilizou um maior teor de molibdênio em relação ao EDS. No gráfico da figura 28, o teor de níquel na fase sigma do SAF 2205 foi maior no EDS, porém em ambos os casos ocorreu sua diminuição com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 29, referente ao manganês da fase sigma do SAF 2205, os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc se mantiveram constantes com o aumento da temperatura, porém o EDS contabilizou um maior teor de Mn quando comparado ao Thermo-Calc.

Já no gráfico da figura 30, referente ao silício da fase sigma do SAF 2205, pode-se observar uma grande diferença nos valores obtidos via Thermo-Calc e EDS, uma vez que a base de dados (TCFE8) utilizada para a simulação do Thermo-Calc despreza a presença de silício na fase sigma, enquanto o EDS detectou sua presença nas amostras analisadas. Segundo o EDS, o valor de silício se manteve praticamente constante durante o aumento de temperatura. A não partição de Si entre austenita e sigma pode ser o motivo para o comportamento adverso entre a simulação e os resultados experimentais de teor de Cr em função da temperatura (Figura 26).

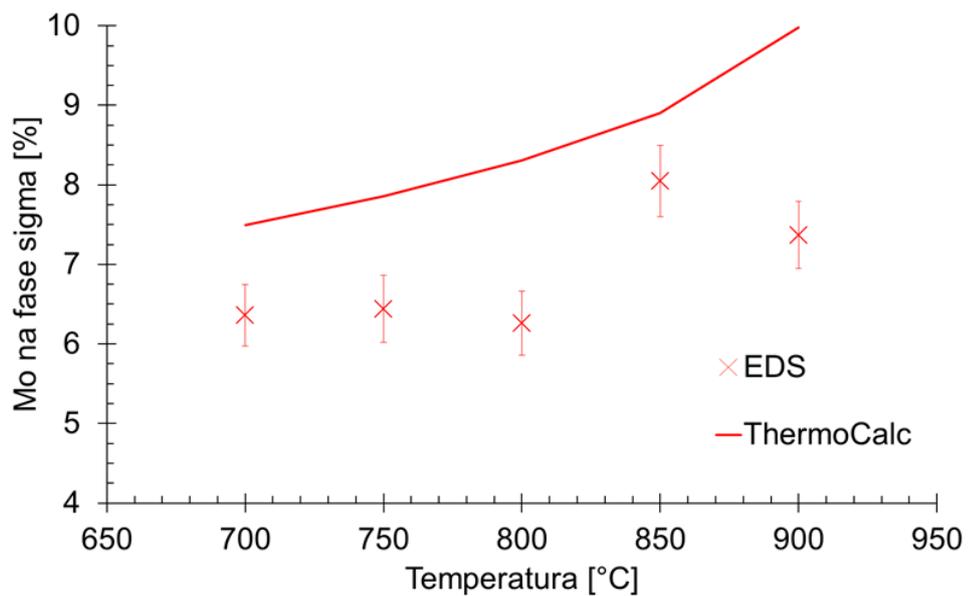
O Thermo-Calc prevê maior quantidade de elementos ferritizantes (Cromo e Molibdênio) e menor quantidade de elementos austenitizantes (Níquel e Manganês) na fase sigma em relação ao EDS, isso mostra que talvez a base de dados TCFE8 precise ser ajustada, o que também é evidenciado pela base desprezar a existência de Silício na definição de sigma, o que faz com que a partição de elementos de liga possível de ser calculado pode ser diferente daquela que se encontra na amostra. Outro fator que pode ser levado em conta na diferença de resultados entre o Thermo-Calc e o EDS é o efeito da análise semi-quantitativa realizada pelo EDS, onde não há precisão de leitura para todos os elementos, fator que prejudica o resultado final obtido.

Figura 26: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



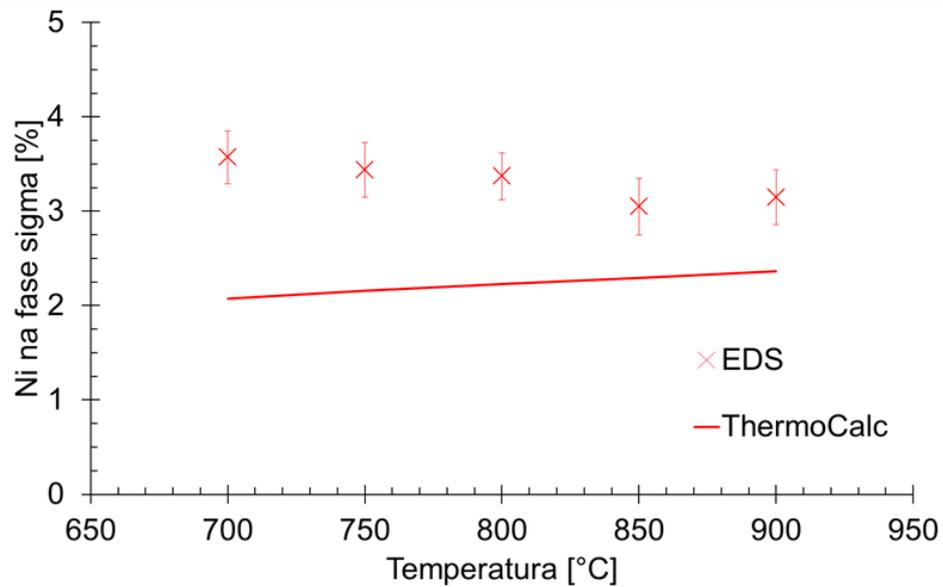
Fonte: autora.

Figura 27: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



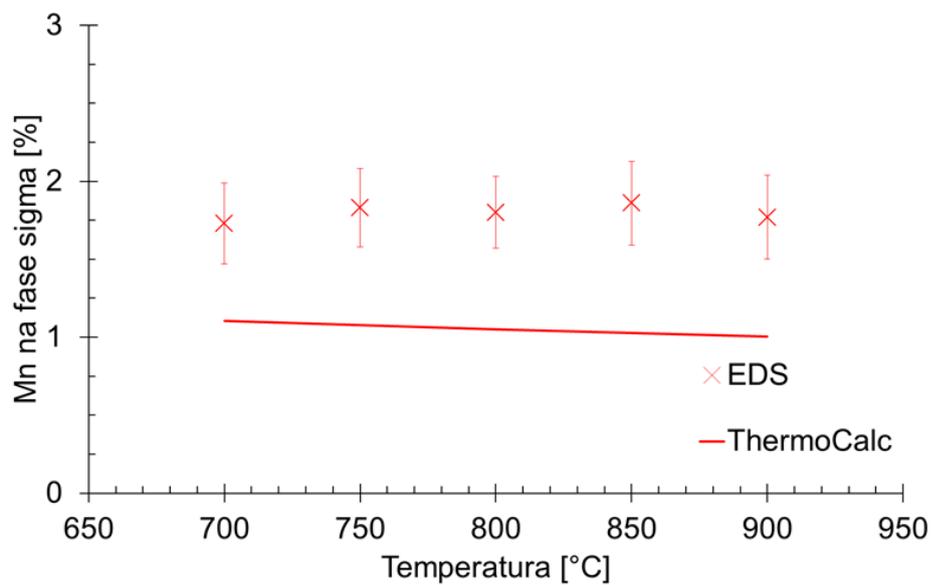
Fonte: autora.

Figura 28: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



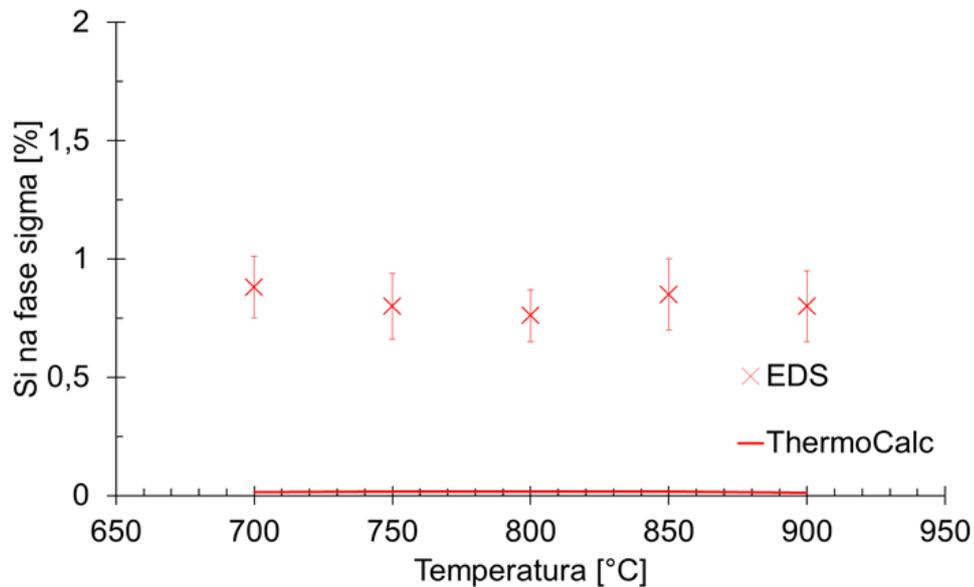
Fonte: autora.

Figura 29: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

Figura 30: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase sigma dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

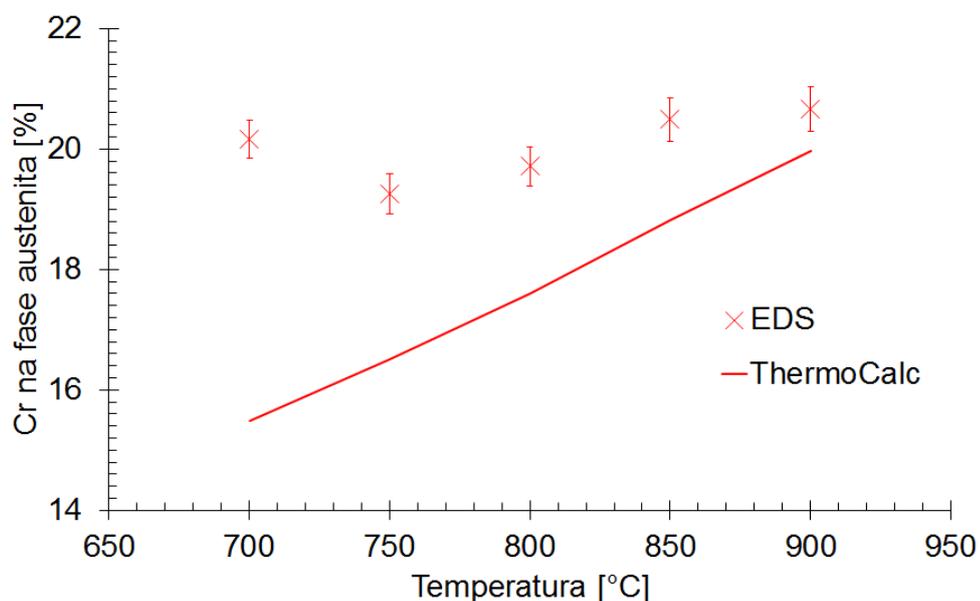
Nas figuras referentes à fase austenita do SAF 2205, pode-se observar que no gráfico da figura 31, referente ao teor de cromo, os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc foram diferentes, sendo encontrado um maior teor de cromo a partir do EDS. No entanto, em ambos os casos houve aumento de seu teor com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 32, referente aos teores de níquel, os valores encontrados via EDS e Thermo-Calc foram próximos, porém o Thermo-Calc contabilizou teores maiores de níquel em relação ao EDS. Contudo, mais uma vez o comportamento em ambos os casos foi o mesmo: os teores de níquel diminuíram com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 33, referente ao teor de manganês, os valores encontrados foram bastante próximos, porém o EDS contabilizou teores superiores em relação ao Thermo-Calc. Apesar da não aderência de resultados em valores absolutos, mais uma vez a tendência de variação foi a mesma tanto nos resultados por EDS quanto nos resultados de Thermo-Calc: em

ambos os casos, apresentaram uma pequena diminuição de seu teor com o aumento da temperatura, podendo considerar que o valor se manteve constante.

No gráfico da figura 34, referente aos teores de molibdênio da fase austenita, foi contabilizado um teor maior via EDS em comparação ao Thermo-Calc. Em ambos os casos houve aumento do teor de molibdênio com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 35, referente ao silício, os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc foram próximos, porém o Thermo-Calc considera que há uma diminuição do teor de silício com o aumento da temperatura, enquanto no EDS ocorreu o contrário.

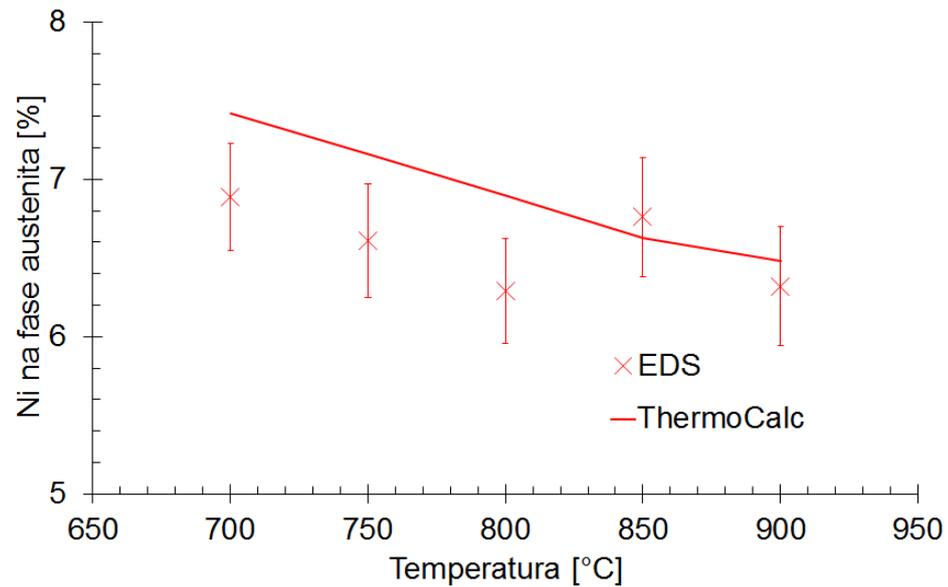
A partir dos resultados obtidos, é possível observar que a diferença entre os dados obtidos via Thermo-Calc e via EDS na porcentagem dos elementos presentes na fase austenita é menor que a observada na fase sigma, isso provavelmente se dá pela base de dados TCFE8 utilizada pelo Thermo-Calc considerar todos os elementos presentes na fase, incluindo o silício, que é desprezado na fase sigma pela base de dados, além de menores teores de cromo e molibdênio na austenita. Isso faz com que a partição de elementos de liga calculada através do software seja a mais próxima possível da que é encontrada na amostra.

Figura 31: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



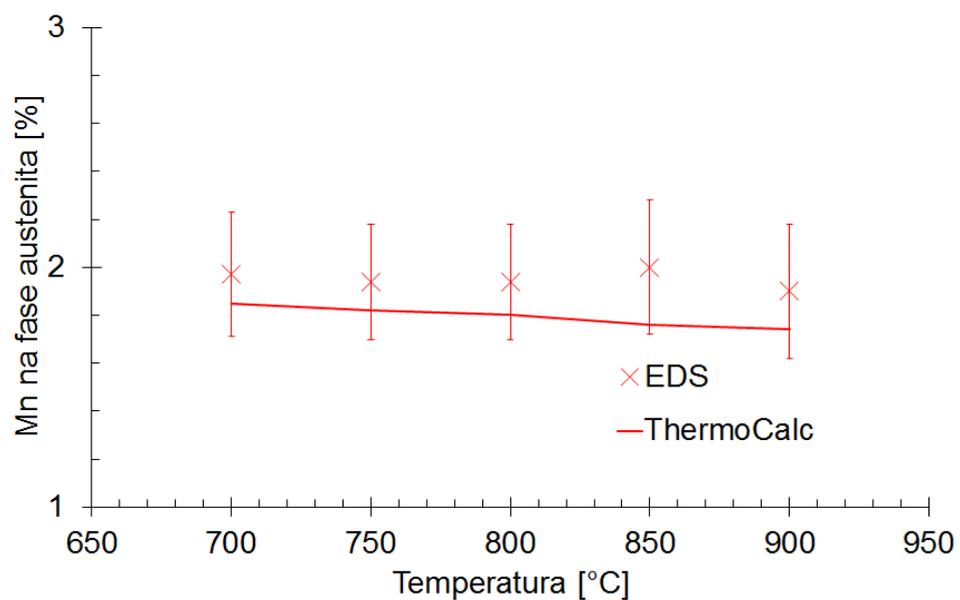
Fonte: autora.

Figura 32: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



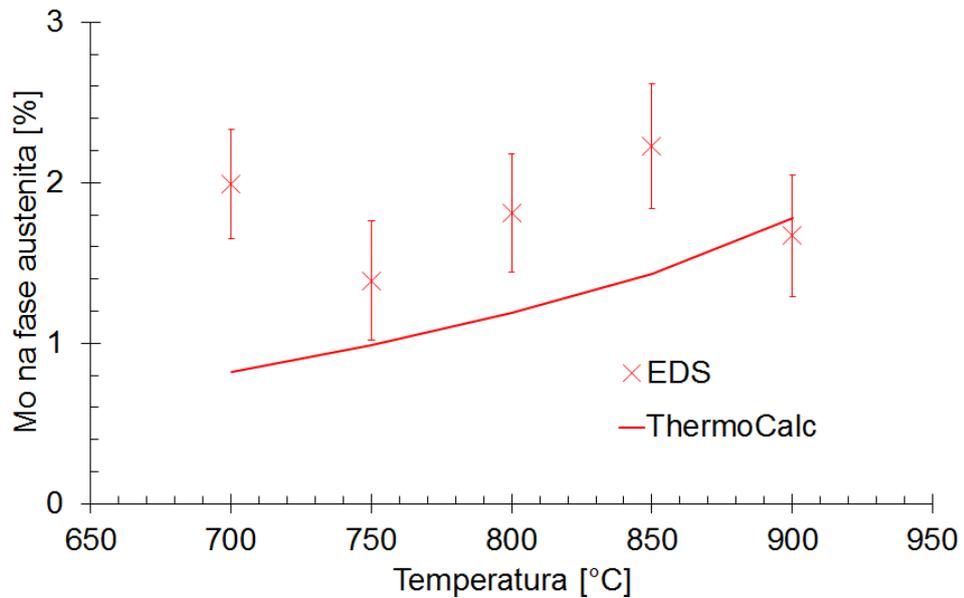
Fonte: autora.

Figura 33: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



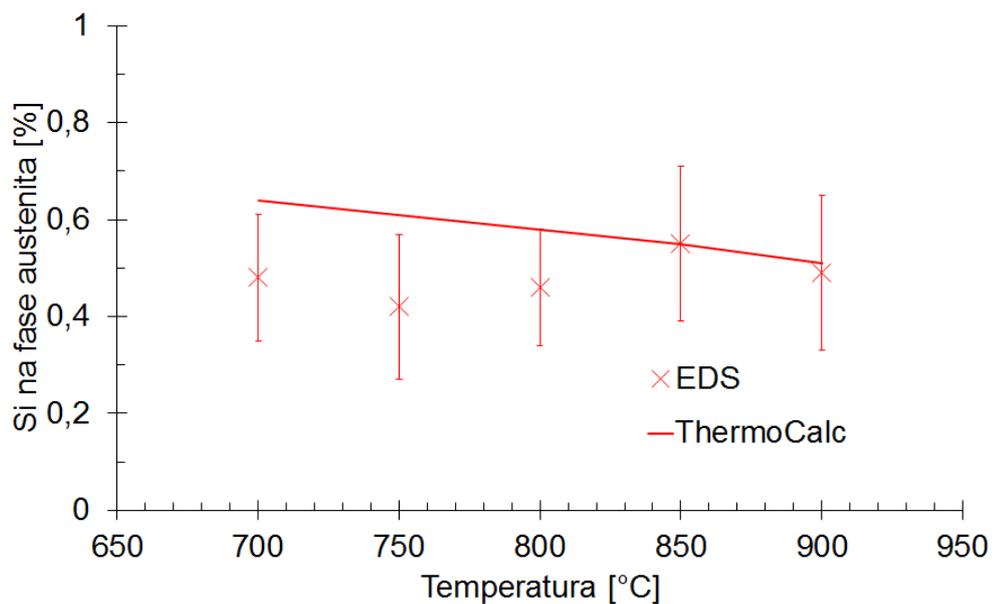
Fonte: autora.

Figura 34: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

Figura 35: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase austenita dos SAF 2205 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.

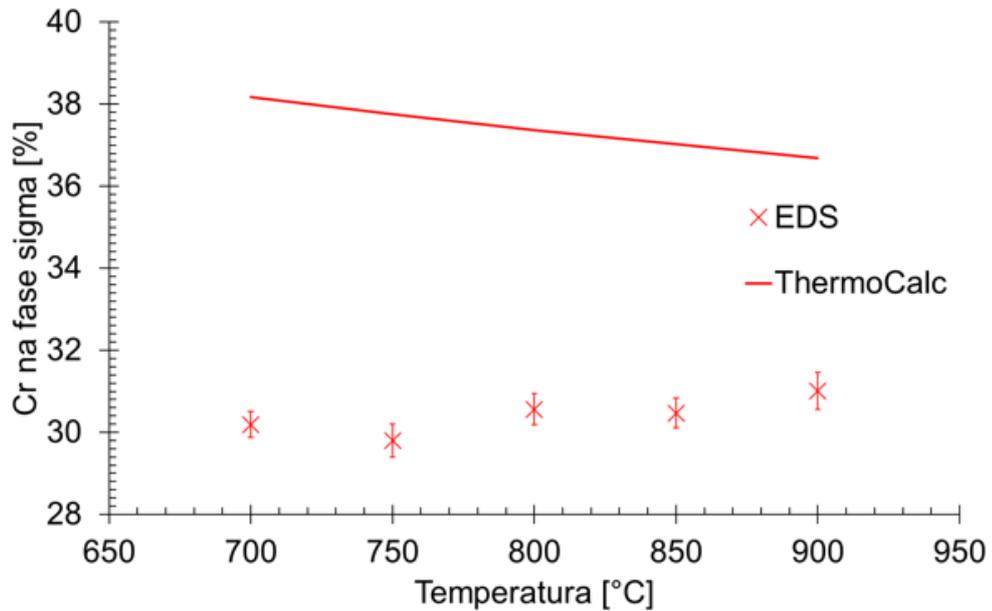


Fonte: autora.

No gráfico da figura 36, referente aos teores de cromo na fase sigma do SAF 2507, os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc foram diferentes. O Thermo-Calc contabilizou maiores teores e uma diminuição do teor de cromo com o aumento da temperatura, já no EDS ocorreu a situação inversa. No gráfico da figura 37, os valores obtidos também foram diferentes, e o EDS contabilizou um maior teor de molibdênio em comparação ao Thermo-Calc e em ambas as situações houve aumento do teor com o aumento da temperatura.

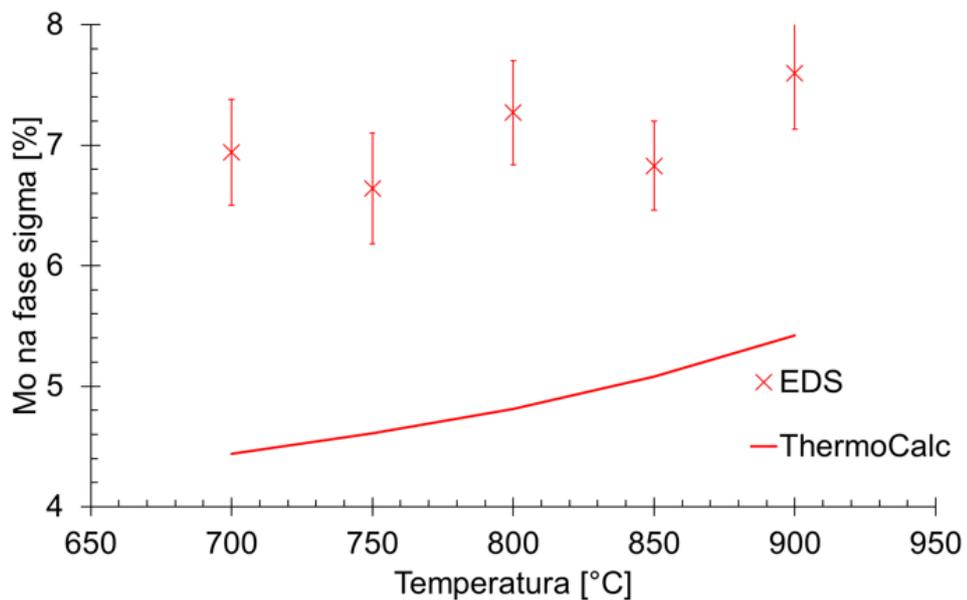
No caso do níquel, observado no gráfico da figura 38, mais uma vez os valores obtidos foram diferentes; o EDS contabilizou maiores teores, que se mantiveram constantes com o aumento da temperatura enquanto no Thermo-Calc houve um aumento do teor com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 39, os valores encontrados foram próximos, porém o EDS contabilizou maiores teores. No entanto, em ambos os casos, os teores se mantiveram constantes. No gráfico da figura 40, referente aos teores de silício, a base de dados TCFE8 do Thermo-Calc não considera a presença de silício na fase sigma, por isso não foi contabilizado. Já o EDS contabilizou teores que se mantiveram constantes com o aumento da temperatura.

Figura 36: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



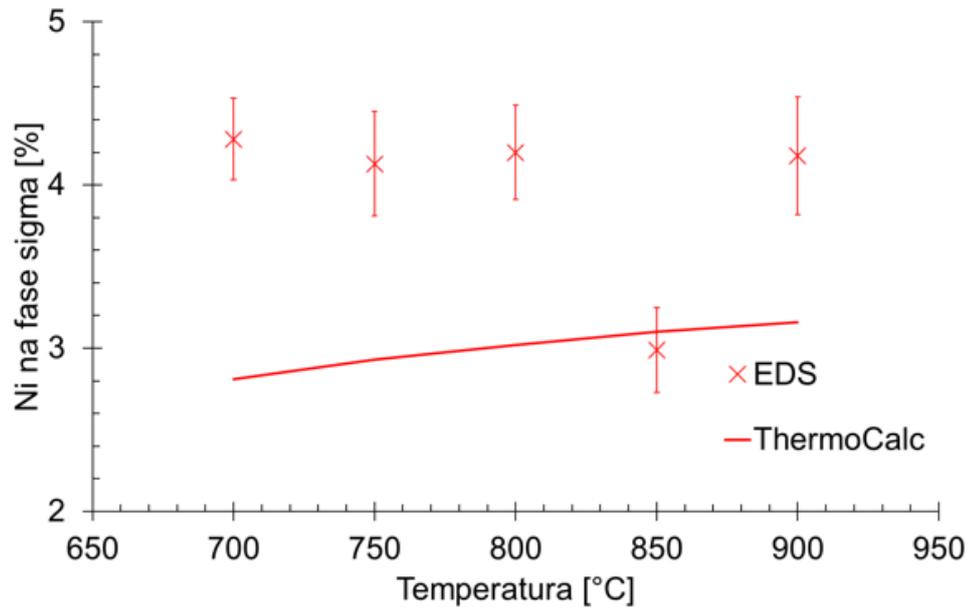
Fonte: autora.

Figura 37: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



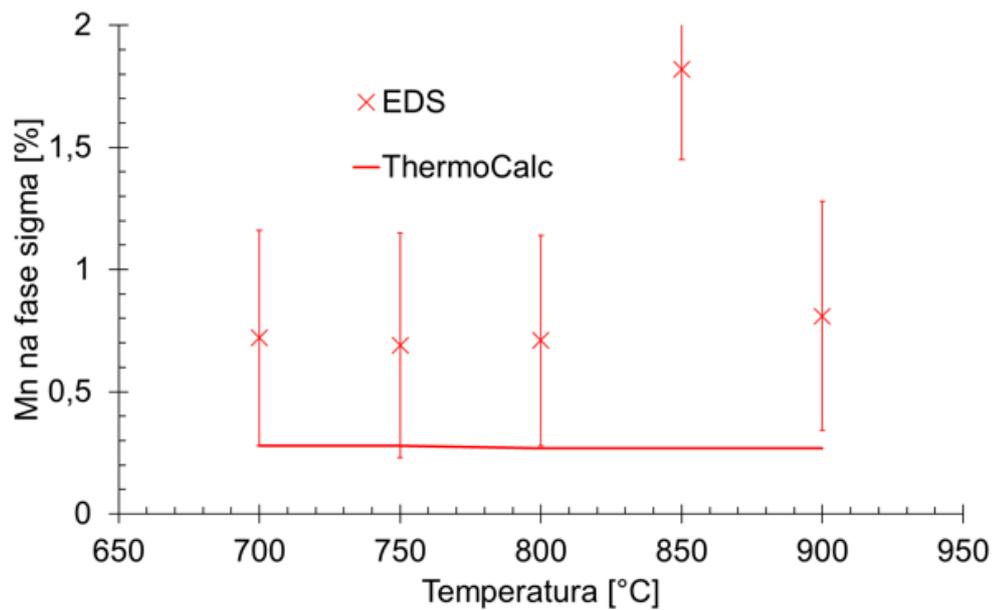
Fonte: autora.

Figura 38: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



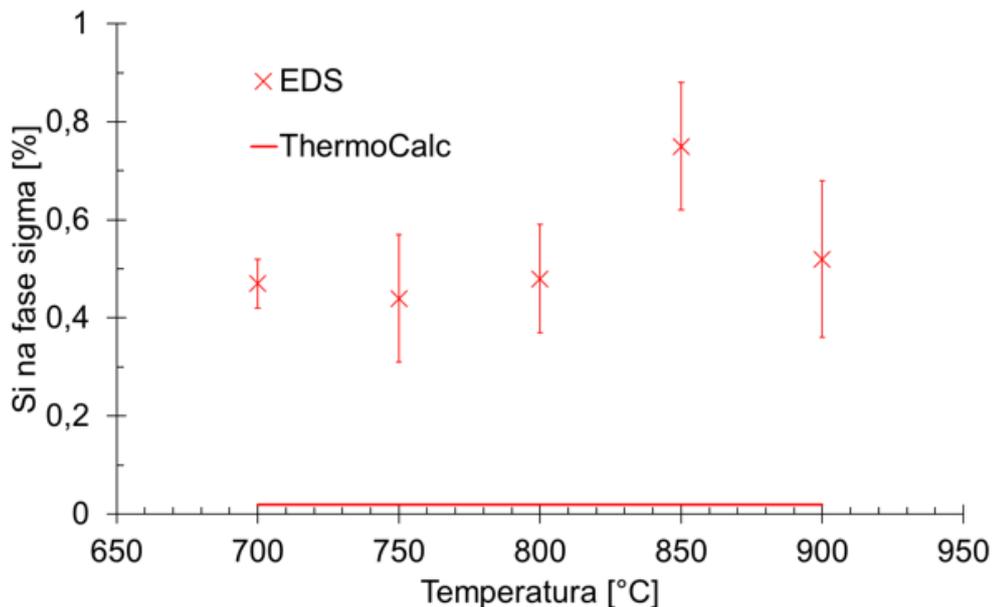
Fonte: autora.

Figura 39: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

Figura 40: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase sigma dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



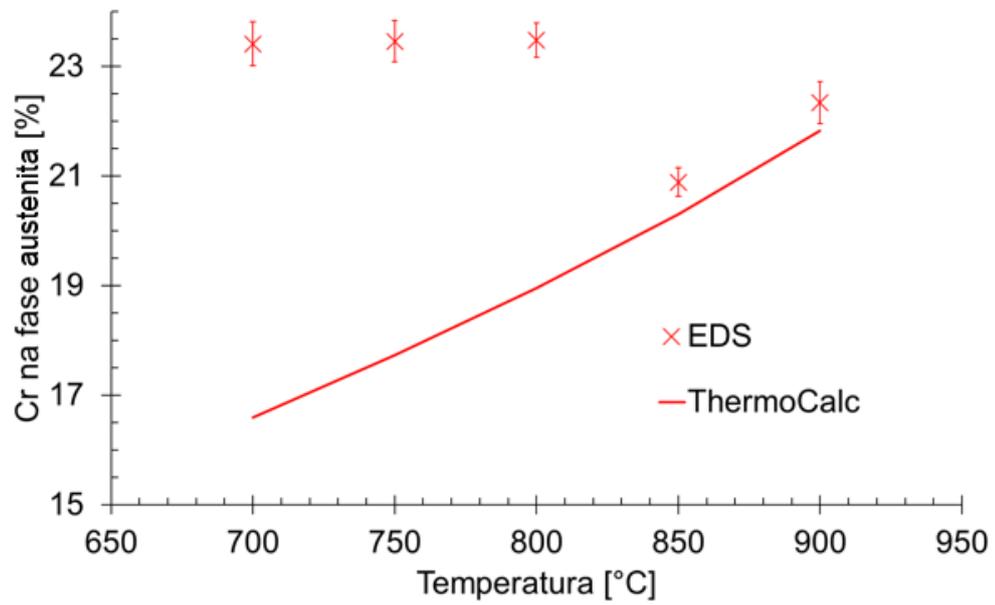
Fonte: autora.

No gráfico da figura 41, referente aos teores de cromo da fase austenita, os valores encontrados foram bastante divergentes. O EDS contabilizou maiores teores além de uma diminuição no teor de cromo com o aumento da temperatura enquanto o Thermo-Calc contabilizou um aumento do teor de cromo com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 42, os valores encontrados referentes ao teor de molibdênio mais uma vez foram diferentes; o EDS contabilizou maiores teores assim como sua diminuição com o aumento da temperatura, já no Thermo-Calc ocorreu o inverso. No gráfico da figura 43, referente ao níquel, os valores encontrados foram próximos, porém os teores de níquel no EDS se mantiveram constantes enquanto no Thermo-Calc houve uma diminuição com a temperatura.

No gráfico da figura 44, referente ao manganês, os valores obtidos foram próximos, porém o EDS contabilizou maiores teores. Em ambos os casos, os teores se mantiveram constantes com o aumento da temperatura. No gráfico da figura 45, referente ao silício, os valores obtidos foram diferentes. O Thermo-Calc contabilizou

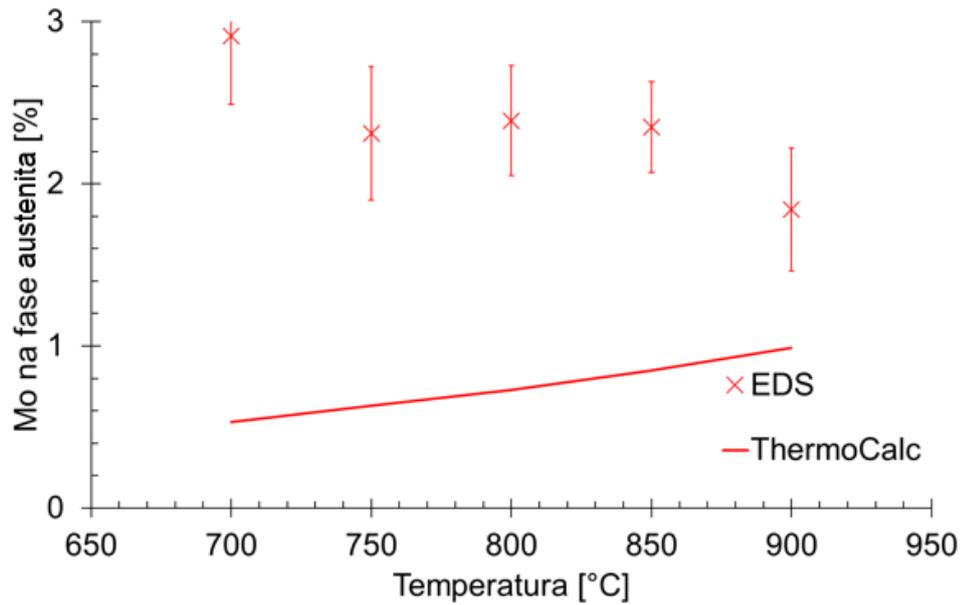
maiores teores assim como sua diminuição com o aumento da temperatura. Já no EDS os valores se mantiveram constantes.

Figura 41: Gráfico referente às porcentagens em massa do Cromo na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



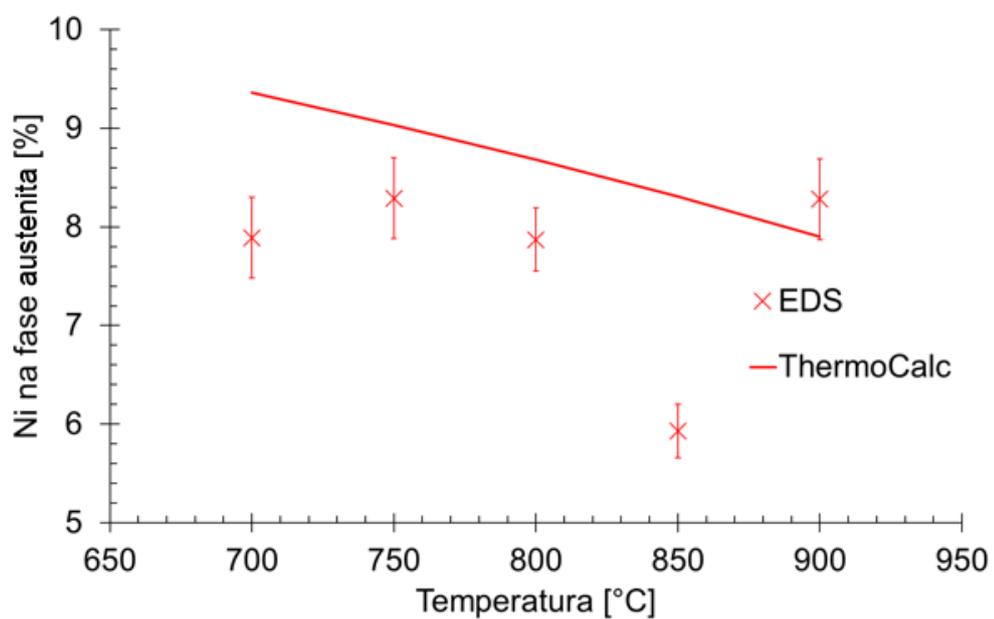
Fonte: autora.

Figura 42: Gráfico referente às porcentagens em massa do Molibdênio na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



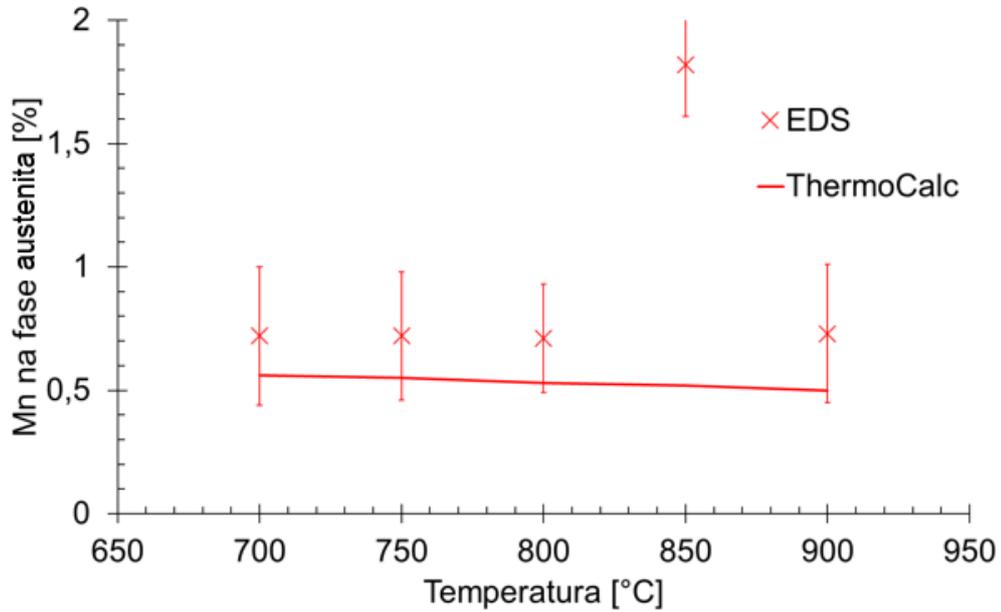
Fonte: autora.

Figura 43: Gráfico referente às porcentagens em massa do Níquel na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



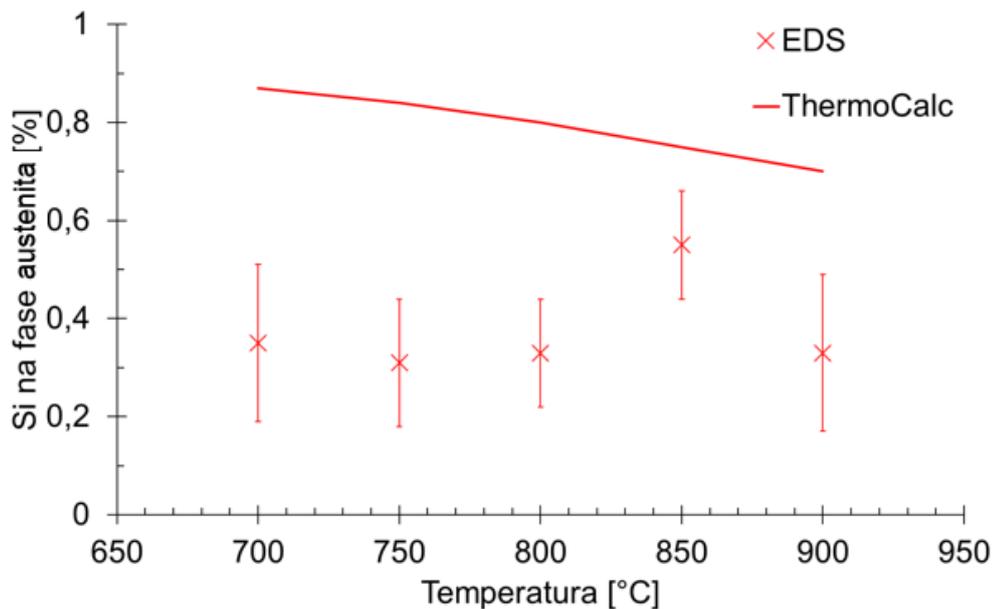
Fonte: autora.

Figura 44: Gráfico referente às porcentagens em massa do Manganês na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

Figura 45: Gráfico referente às porcentagens em massa do Silício na fase austenita dos SAF 2507 envelhecidos nas temperaturas entre 700 e 900°C obtidas através do Thermo-Calc e através do EDS.



Fonte: autora.

A partir das informações obtidas através dos gráficos, é possível observar que as tendências de variação com a temperatura no SAF 2205 são mais assertivas, no entanto, quando analisamos as curvas referentes ao SAF 2507, observa-se que as tendências e os valores estão desalinhados.

As tabelas de 21 a 24 mostram uma comparação da composição química para as fases sigma e austenita dos SAF 2205 e 2507 nas temperaturas entre 700 em 900 °C a partir de dados obtidos através da literatura, simulação computacional com o software Thermo-Calc e através de análise por EDS.

Na tabela 21, referente à composição da fase sigma do SAF 2205, é possível notar, comparando-se os dados obtidos via EDS e simulação computacional via Thermo-Calc, que em todos os casos há um aumento do teor de cromo e molibdênio e diminuição do teor de níquel em relação à composição química do SAF 2205, ou seja, há um aumento no teor de elementos ferritizantes e diminuição no teor de elementos austenitizantes na fase sigma com o aumento da temperatura. Outro fator que pode ser observado é a diferença entre os dados obtidos via EDS e Thermo-Calc, sendo que a base de dados TCFE8 utilizada pelo Thermo-Calc despreza a existência de silício na fase sigma, fazendo com que a partição de elementos da liga possíveis de ser calculada possa ser diferente da encontrada na amostra, o que é evidenciada pelos resultados obtidos via EDS, que contabilizaram a presença de silício na fase sigma das amostras estudadas. Não pode ser ignorado também o efeito da análise semi-quantitativa no EDS, que devido às interferências na leitura dos dados, pode causar alterações nos resultados obtidos, que podem ser divergentes dos teores reais presentes nas amostras. Ao se comparar os resultados obtidos via EDS e simulação computacional através do Thermo-Calc aos dados encontrados nas literaturas, observam-se valores bastante próximos, com exceção dos teores de manganês, que na literatura, são inferiores aos obtidos via EDS e Thermo-Calc, e o teor de silício, que só é mencionado na literatura de **CHEN e YANG, 2001** contabilizando um teor superior em relação aos obtidos via EDS.

Tabela 21: Dados obtidos através da literatura, simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase sigma do SAF 2205.

		Elementos (%)				
		Cr	Mo	Ni	Mn	Si
Literatura	Nilsson, 1993	26	10	3	1	
	Barcik e Brzycka, 1983	26	5	8		
	Chen e Yang, 2001	25,7	6,84	3,46	1,15	1,15
	Michalska e Sozńska, 2006	31,66	7,16	3,11		
30,89		6,24	2,87			
Envelhecido a 700°C	EDS	28,94 ( $\pm 0,37$ )	6,36 ( $\pm 0,39$ )	3,57 ( $\pm 0,28$ )	1,73 ( $\pm 0,26$ )	0,88 ( $\pm 0,13$ )
	Thermo-Calc	34,64	7,49	2,07	1,10	0
Envelhecido a 750°C	EDS	28,94 ( $\pm 0,38$ )	6,44 ( $\pm 0,42$ )	3,44 ( $\pm 0,29$ )	1,83 ( $\pm 0,25$ )	0,80 ( $\pm 0,14$ )
	Thermo-Calc	34,14	7,85	2,16	1,08	0
Envelhecido a 800°C	EDS	28,92 ( $\pm 0,34$ )	6,26 ( $\pm 0,40$ )	2,77 ( $\pm 0,25$ )	1,80 ( $\pm 0,23$ )	0,76 ( $\pm 0,11$ )
	Thermo-Calc	33,66	8,31	2,23	1,05	0
Envelhecido a 850°C	EDS	30,70 ( $\pm 0,42$ )	8,05 ( $\pm 0,45$ )	3,05 ( $\pm 0,30$ )	1,86 ( $\pm 0,27$ )	0,85 ( $\pm 0,15$ )
	Thermo-Calc	33,17	8,9	2,29	1,03	0
Envelhecido a 900°C	EDS	29,88 ( $\pm 0,39$ )	7,37 ( $\pm 0,42$ )	3,15 ( $\pm 0,29$ )	1,77 ( $\pm 0,27$ )	0,80 ( $\pm 0,15$ )
	Thermo-Calc	32,39	9,97	2,37	1	0

Fonte: autora.

Na tabela 22, referente à composição química da fase austenita do SAF 2205, observa-se que os dados obtidos através da literatura são bastante próximos aos obtidos via EDS e Thermo-Calc. Observa-se também um aumento nos teores de cromo e molibdênio e também uma diminuição no teor de níquel com o aumento da temperatura de envelhecimento. Nota-se que a diferença entre os dados obtidos via EDS e Thermo-Calc é menor na fase austenita que na fase sigma, isso se dá pois a base de dados utilizada no Thermo-Calc, a TCFE8, considera a presença de silício na fase austenita, fazendo com que a partição de elementos de liga possível de ser calculada no Thermo-Calc seja mais próxima daquela que se encontra na amostra.

Ao se comparar os resultados encontrados na literatura aos obtidos via EDS e Thermo-Calc, nota-se que **CHEN e YANG, 2001** encontraram teores mais elevados de molibdênio, assim como teores de manganês e silício inferiores aos obtidos via EDS e Thermo-Calc. Já **MICHALSKA e SOZANSKA, 2006** encontraram teores bastante próximos de cromo, molibdênio e níquel, porém não informaram sobre os teores de manganês e silício.

Tabela 22: Dados obtidos através de simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase austenita do SAF 2205.

		Elementos (%)				
		Cr	Mo	Ni	Mn	Si
Literatura	Chen e Yang, 2001	20,8	2,42	6,45	1,45	0,32
	Michalska e Sozanska, 2006	21,83	2,72	7,88		
		22,62	1,88	6,29		
Envelhecido a 700°C	EDS	20,16 ( $\pm 0,31$ )	1,99 ( $\pm 0,34$ )	6,89 ( $\pm 0,34$ )	1,97 ( $\pm 0,26$ )	0,48 ( $\pm 0,13$ )
	Thermo-Calc	15,48	0,82	7,42	1,85	0,64
Envelhecido a 750°C	EDS	19,26 ( $\pm 0,33$ )	1,39 ( $\pm 0,37$ )	6,61 ( $\pm 0,36$ )	1,94 ( $\pm 0,24$ )	0,42 ( $\pm 0,15$ )
	Thermo-Calc	16,51	0,99	7,16	1,82	0,61
Envelhecido a 800°C	EDS	19,71 ( $\pm 0,32$ )	1,81 ( $\pm 0,37$ )	6,29 ( $\pm 0,33$ )	1,94 ( $\pm 0,24$ )	0,46 ( $\pm 0,12$ )
	Thermo-Calc	17,6	1,19	6,9	1,8	0,58
Envelhecido a 850°C	EDS	20,49 ( $\pm 0,36$ )	2,00 ( $\pm 0,28$ )	6,76 ( $\pm 0,38$ )	2,23 ( $\pm 0,39$ )	0,55 ( $\pm 0,16$ )
	Thermo-Calc	18,82	1,43	6,63	1,76	0,55
Envelhecido a 900°C	EDS	20,66 ( $\pm 0,37$ )	1,90 ( $\pm 0,28$ )	6,32 ( $\pm 0,38$ )	1,67 ( $\pm 0,38$ )	0,49 ( $\pm 0,16$ )
	Thermo-Calc	19,97	1,78	6,48	1,74	0,51

Fonte: autora.

Na tabela 23, referente à composição química da fase sigma do SAF 2507, é possível notar que os resultados da literatura são bastante próximos aos obtidos através da análise pelo EDS, evidenciando um aumento nos teores de cromo e molibdênio com o aumento da temperatura, e diminuição do teor de níquel em relação à composição química inicial do SAF 2507, que também ocorreu no SAF 2205.

Nota-se que há grande diferença das composições químicas obtidas via EDS e Thermo-Calc, que se dá novamente pela base de dados TCFE8 não considerar a presença de silício na fase sigma. Pode-se observar também que a diferença entre os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc da fase sigma do SAF 2507 é bem maior que a diferença entre os valores obtidos via EDS e Thermo-Calc da fase sigma do SAF 2205, mostrando que outro possível fator que afeta a precisão da análise semi-quantitativa do EDS é o teor de elementos de liga, que é maior no SAF 2507 em relação ao SAF 2205, fazendo com que a análise seja menos assertiva em relação à composição química real presente na amostra.

Ao se comparar os dados fornecidos pelas literaturas aos resultados obtidos através do EDS, observa-se que os valores são bastante semelhantes, porém **NILSSON e WILSON, 1993** obtiveram um teor de molibdênio bastante superior ao obtido via EDS e Thermo-Calc.

Tabela 23: Dados obtidos através da literatura, simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase sigma do SAF 2507.

		Elementos (%)				
		Cr	Mo	Ni	Mn	Si
Literatura	Nilsson e Wilson, 1993	31	9,7	3,8	-	-
	Pardal et al., 2010	32,13	6,85	3,84		0,86
Envelhecido a 700°C	EDS	30,19 ( $\pm 0,32$ )	6,94 ( $\pm 0,44$ )	4,28 ( $\pm 0,25$ )	0,72 ( $\pm 0,06$ )	0,47 ( $\pm 0,05$ )
	Thermo-Calc	38,17	4,44	2,81	0,28	0,02
Envelhecido a 750°C	EDS	29,80 ( $\pm 0,40$ )	6,64 ( $\pm 0,46$ )	4,13 ( $\pm 0,32$ )	0,69 ( $\pm 0,26$ )	0,44 ( $\pm 0,13$ )
	Thermo-Calc	37,75	4,61	2,93	0,28	0,02
Envelhecido a 800°C	EDS	30,56 ( $\pm 0,38$ )	7,27 ( $\pm 0,43$ )	4,20 ( $\pm 0,29$ )	0,71 ( $\pm 0,24$ )	0,48 ( $\pm 0,11$ )
	Thermo-Calc	37,37	4,81	3,02	0,27	0,02
Envelhecido a 850°C	EDS	30,47 ( $\pm 0,36$ )	6,83 ( $\pm 0,37$ )	2,99 ( $\pm 0,26$ )	1,82 ( $\pm 0,26$ )	0,75 ( $\pm 0,13$ )
	Thermo-Calc	37,03	5,08	3,10	0,27	0,02
Envelhecido a 900°C	EDS	31,01 ( $\pm 0,45$ )	7,60 ( $\pm 0,47$ )	4,18 ( $\pm 0,35$ )	0,81 ( $\pm 0,31$ )	0,52 ( $\pm 0,16$ )
	Thermo-Calc	36,69	5,42	3,16	0,27	0,02

Fonte: autora.

Na tabela 24, referente à composição química da fase austenita do SAF 2507, observa-se uma diminuição nos teores de cromo e molibdênio em relação à composição química inicial do SAF 2507, que também pôde ser observado no SAF 2205. Observa-se também que os dados obtidos através da literatura são bastante próximos aos obtidos através do EDS, e que há uma grande diferença entre os valores obtidos via EDS em relação aos valores obtidos via Thermo-Calc. Essa grande diferença possivelmente ocorreu pelo fato do SAF 2507 possuir um alto teor de elementos de liga, o que diminui a precisão da análise semi-quantitativa do EDS, pois a base de dados TCFE8 considera todos os elementos presentes na fase austenita.

Ao se comparar os dados encontrados na literatura aos resultados obtidos através do EDS, nota-se grande semelhança nos teores de cromo, níquel e silício. Já para o molibdênio, é possível observar que houve uma diferença nos valores encontrados, uma vez que **PARDAL e outros, 2010**, obtiveram valores inferiores aos obtidos via EDS e não forneceram informações sobre o teor manganês.

Tabela 24: Dados obtidos através de simulação via Thermo-Calc e análise química utilizando EDS da fase austenita do SAF 2507.

		Elementos (%)				
		Cr	Mo	Ni	Mn	Si
Literatura	Pardal et al., 2010	22,14	1,29	6,7		0,39
Envelhecido a 700°C	EDS	23,41 ( $\pm 0,40$ )	2,91 ( $\pm 0,42$ )	7,84 ( $\pm 0,41$ )	0,72 ( $\pm 0,28$ )	0,35 ( $\pm 0,16$ )
	Thermo-Calc	16,59	0,53	9,36	0,56	0,87
Envelhecido a 750°C	EDS	23,46 ( $\pm 0,38$ )	2,31 ( $\pm 0,41$ )	8,29 ( $\pm 0,41$ )	0,72 ( $\pm 0,26$ )	0,31 ( $\pm 0,13$ )
	Thermo-Calc	17,73	0,63	9,03	0,55	0,84
Envelhecido a 800°C	EDS	23,48 ( $\pm 0,31$ )	2,39 ( $\pm 0,34$ )	7,87 ( $\pm 0,32$ )	0,71 ( $\pm 0,22$ )	0,33 ( $\pm 0,11$ )
	Thermo-Calc	18,95	0,73	8,68	0,53	0,80
Envelhecido a 850°C	EDS	20,89 ( $\pm 0,26$ )	2,35 ( $\pm 0,28$ )	5,93 ( $\pm 0,27$ )	1,82 ( $\pm 0,21$ )	0,55 ( $\pm 0,11$ )
	Thermo-Calc	20,30	0,85	8,31	0,52	0,75
Envelhecido a 900°C	EDS	22,34 ( $\pm 0,38$ )	1,84 ( $\pm 0,38$ )	8,28 ( $\pm 0,41$ )	0,73 ( $\pm 0,28$ )	0,33 ( $\pm 0,16$ )
	Thermo-Calc	21,83	0,99	7,90	0,50	0,7

Fonte: autora.

## 6. CONCLUSÕES

As informações obtidas através da análise qualitativa utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram satisfatórias quando comparadas aos dados fornecidos pela literatura, assim como pelos dados obtidos a partir da simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc, apesar da base de dados utilizada para a simulação (TCFE8) desprezar a presença de silício na fase sigma. Os resultados obtidos a partir da análise semi-quantitativa utilizando o EDS foram próximos aos dados obtidos via simulação utilizando o Thermo-Calc assim como os dados fornecidos pela literatura, porém não se obtiveram resultados idênticos aos encontrados.

Comparando-se os resultados obtidos via EDS aos dados fornecidos pela literatura, tem-se uma grande semelhança nos valores obtidos, uma vez que as literaturas apresentaram amostras de AID envelhecidas em apenas uma ou duas temperaturas, e no presente trabalho foram apresentadas as composições químicas das amostras que foram envelhecidas em diversas temperaturas, mostrando a variação da composição química das fases presentes através da variação da temperatura de envelhecimento.

A pequena diferença entre os dados obtidos via EDS aos obtidos através da simulação utilizando o software Thermo-Calc ocorreu possivelmente devido às interferências causadas pela leitura do aparelho na detecção e tradução de dados através da análise semi-quantitativa, assim como a base de dados TCFE8, utilizada no software Thermo-Calc, que despreza a presença de silício na fase sigma, indicando assim uma necessidade de ajuste em sua base de dados.

Devido à grande proximidade dos resultados obtidos via EDS comparando-os aos resultados obtidos via simulação através do software Thermo-Calc e aos dados fornecidos pela literatura, é possível concluir a eficácia da utilização da espectroscopia por energia dispersiva em microscopia eletrônica de varredura na determinação da composição química de amostras.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, C. A., MORI, Y. F, SOUZA, M. H. C., FALLEIROS, I. G. S. **Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico**. Metalurgia ABM, n. 227, v. 32, out. 1976, p. 669-73.

BARCIK, J., BRZYCKA, B.. **Chemical composition of sigma phase precipitated in chromium-nickel austenitic steels**. Metal science, v. 17, mai. 1983, p. 256-60.

CHEN, T.H., YANG, J.R., **Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel** - Materials Science and Engineering A, vol. 311, no. 1-2, pp. 28–41, 2001.

DEDAVID, B.A. et al. **Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras**. Edição do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) da IDEIA-PUCRS, Ed. EdiPUCRS. Porto Alegre, 2007.

L. GOLDSTEIN et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 3ª edição, ed. Springer, Nova York, 2007.

JACKSON, E. M. L. E. M., et al. **Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching**. Materials characterization, n. 31,1993, p. 198-90.

MAGNABOSCO, R. **Cinética de transformações de fase em aço inoxidável superdúplex** – Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário da FEI – São Bernardo do Campo, 2010.

MAGNABOSCO, R. **Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel**. Materials Research, Vol.12, No.3, 2009, p. 321-327.

MALISKA, A.M., **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise** – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Departamento de Engenharia

Mecânica – EMC, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, 2000.

MICHALSKA, J., SOZÁNSKA, M., **Qualitative and quantitative analysis of sigma and chi phases in 2205 duplex stainless steels** – Materials characterization, v.56, p. 355 – 362, 2005.

NILSSON, J. O., **Super duplex stainless steels**. Materials Science and Technology, v.8, 1992, p. 685-700.

NILSSON, J. O., WILSON , A. **Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507**. Materials science and technology, v. 9, jul. 1993, p. 545-54.

PARDAL, J.M., TAVARES, S.S.N., FONSECA, M.C., SOUZA, J.A., VIEIRA, L.M., ABREU, L.F.G., **Deleterious phases precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750. Characterization by light optical and Scanning Electron Microscopy**. Materials Research, v.13, p.401 – 407, 2010.

PASCHOAL M., ROMANA R., MAGNABOSCO R., **Quantificação de Fases Intermetálicas em Aço Inoxidável Superdúplex por Estereologia Quantitativa – Efeito de Diferentes Fontes de Imagens** – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2015.

VALADARES, E.C., **Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento** – Revista Brasileira de Ensino de Física vol 14 no. 2, 1992 – Materiais e Métodos. p. 63-71.