

JOÃO JORGE KLEIN

**O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da
Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e
Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**

**Dissertação Apresentada
como requisito à obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais,
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em
Engenharia, Universidade Federal do Paraná**

Orientador: Prof. Dr. Wido H. Schreiner

**CURITIBA
2005**

Este trabalho é dedicado aos meus pais
ao meu filho e em especial ao amor da vida
Gabriela A. T. Perez

Agradecimentos:

- Ao Prof^o. Dr. Wido H. Schreiner DF-UFPR pelas viagens, orientação e paciência neste trabalho.
- Ao laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) do Departamento de Física da UFPR pelo uso do equipamento de XPS.
- A Acesita e em especial a Isabel N. Gonçalves e a todo o pessoal do Centro de Pesquisa por toda a sua colaboração.
- Ao Prof^o. Dr. Dante H. Mosca DF-UFPR, ao Prof^o. Dr. Ney Mattoso DF-UFPR, ao Prof^o. Dr. José Maurílio da Silva, Prof^o. Dr. Marcos A. Coelho Berton e ao Prof^o. Dr. Aloísio Nelmo Klein como membros da banca, agradeço pela ajuda na realização desse trabalho.
- Aos amigos de trabalho Hugo F. Jurca, Juliana Zarpellon, Cássio M. dos Santos, José L. Guimarães, Adriano, Alex (violeiro), Paulo, Beatriz, Vilmar e Suely Monteiro de Oliveira que me ajudaram muito nesse trabalho.
- Aos meus amigos do Paulinho, Flávio, Fábio, Denize, Amanda, Eduardo, Eloiza, Eduardo, Evelyn, Shirley e sua família, Marina, Fernanda, Anderson e Andre dos Santos e sua família.
- Ao meu grande amigo Carlos B. Tanck.

O meu obrigado.

Sumário:

Sumário-----	III
Lista de figuras-----	VI
Lista de tabelas-----	XII
Resumo-----	XIII
Abstract-----	XIV
Capítulo 1 – Introdução-----	1
Referências-----	4
Capítulo 2 – Aço Inoxidável-----	5
2.1 Aço Martensítico-----	7
2.2 Aço Ferrítico-----	8
2.3 Aço Austenítico-----	10
2.4 Produção de aço inoxidável-----	12
2.4.1 Acabamento do aço inoxidável-----	15
2.4.1.1 Acabamento 1-----	15
2.4.1.2 Acabamento 2D-----	15
2.4.1.3 Acabamento 2B-----	15
2.4.1.4 Acabamento BA-----	15
2.4.1.5 Acabamento 3-----	16
2.4.2.6 Acabamento 4-----	16
2.4.1.7 Acabamento 6-----	16
2.4.1.8 Acabamento com Alto brilho-Acabamento 7-----	17
2.4.1.9 Acabamento 8-Mirror-----	17
2.4.1.10 Acabamento TR-----	17
2.4.1.11 Acabamento O-----	18

2.4.1.12 Acabamento SF-Super Finish-----	18
2.4.1.13 Acabamento ST-Satin Finish-----	18
2.4.1.14 Acabamento BB-Buffering Bright-----	18
2.4.1.15 Polimento com lixa de SiC granulação 600; tratado com HNO ₃ 20%; 15 minutos; 60°C-----	19
2.4.1.16 Polimento com lixa de SiC granulação 600; tratado com HNO ₃ 20% + K ₂ Cr ₂ O ₇ 2%; 15 minutos; 60°C-----	19
2.4.1.17 Polimento com lixa de SiC granulação 600; tratado com H ₂ O; 15 minutos; temperatura ambiente-----	19
2.4.1.18 Polimento com lixa de SiC granulação 600; tratado com H ₂ O ₂ ; 15 minutos; temperatura ambiente-----	19
2.4.1.19 Polimento com lixa de SiC granulação 600-----	19
Referências-----	20
Capítulo 3 – A passsivação -----	21
Referências-----	26
Capítulo 4 – Uma breve história sobre o XPS-----	28
Capítulo 5 – Técnica-----	32
Referências-----	39
Capítulo 6 – Instrumentação-----	41
6.1 Fonte de raios-x -----	44
6.2 Descrição funcional do equipamento-----	45
6.3 Controle da Fonte-----	45
6.4 Analisador de energia de elétrons-----	45
6.4.1 Lentes eletrostáticas -----	46
6.4.1.1 Lentes LNo4-----	46
6.4.1.2 Lentes LNo5-----	46
6.4.2 Análise dos elétrons -----	47
6.4.3 Multi-canal de detecção-----	48
6.5 Fendas Variáveis-----	48

6.6 Campos magnéticos residuais-----	48
6.7 Funcionamento-----	48
6.7.1 Pelo Analisador de Energia Constante (AEC)-----	47
6.7.2 Pela Razão de Retardo Constante (RRC)-----	49
6.8 Canhão de íons EX05-----	49
6.9 Sistema de vácuo-----	50
Capítulo 7 – Resultados e observações principais-----	51
7.1 Introdução-----	51
7.2 Metodologia-----	51
7.3 Análise da camada passivadora-----	52
7.3.1 Análise das amostras 304-2B e 430-2B com seus tratamentos superficiais-----	52
Referências-----	76
Capítulo 8 – Conclusões-----	78
Apêndice-----	79

Lista de Figuras:

Figura-2.1 Gráfico da taxa de corrosão para um aço inoxidável ^{1,3}	6
Figura-2.2 Tipos de aços inoxidáveis para a série 400-Acesita.....	9
Figura-2.3 Tipos de aços inoxidáveis para a série 300-Acesita.....	11
Figura-2.4 Processo de redução do aço inoxidável-Acesita.....	13
Figura-2.5 Processo da aciaria do aço inoxidável-Acesita.....	13
Figura-2.6 Processo de Laminação a quente do aço inoxidável-Acesita.....	14
Figura-2.7 Processo de Laminação a frio do aço inoxidável-Acesita.....	14
Figura-2.8 Processo do acabamento lixado-Acesita.....	16
Figura-2.9 Processo do acabamento Mirror-Acesita.....	17
Figura 2.10 Processo do acabamento ST- Satin Finish-Acesita.....	18
Figura-2.11 Processo do acabamento BB- Buffing Bright-Acesita.....	19
Figura-3.1 Esquema da camada passiva numa amostra de aço inoxidável ¹⁹ ..	22
Figura-4.1 Diagrama de níveis de energia para 1(a) XPS e 1(b) Auger ⁷	30
Figura-5.1- Esquema ilustrativo da análise dos elétrons fotoemitidos ¹²	32
Figura-5.2 A energia de ligação (eV) e a ionização da seção de choque para urânio (U) neste diagrama. A energia de ligação é proporcional a distância abaixo da linha que indica o nível de Fermi e a ionização da seção de choque σ é proporcional ao comprimento da linha horizontal ⁷	32

Figura-5.3. Exemplo de uma varredura superficial de uma amostra de um aço austenítico sem desbaste com Ar ⁺ . Além das linhas de emissão características dos diversos elementos (C, N, O, Cr, e Fe) são identificadas linhas Auger características do carbono e oxigênio.-----	35
Figura-5.4. Exemplo de uma varredura específica da região do Carbono (C1s) de uma amostra de um aço austenítico sem desbaste com Ar ⁺ .-----	35
Figura-5.5. Profundidade de escape versus energia ¹⁰ .-----	37
Figura-6.1. Multilab ESCA3000-UFPR-LSI (Laboratório de Superfícies e Interfaces).-----	41
Figura-6.2. Câmara de análise com o suporte de amostra, o canhão de raios-x, o canhão de íons e o canhão de elétrons do ESCA3000.-----	42
Figura-6.3 Figura esquemática do XPS.-----	42
Figura-6.4. Câmara de carga das amostras do ESCA3000.-----	43
Figura-6.5. Visualização do analisador e do detetor do ESCA3000.-----	44
Figura 6.6 Esquema do posicionamento das lentes eletrostáticas ¹⁵ .-----	46
Figura-7.1 Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, sem desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----	53
Figura-7.2 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----	53

Figura-7.3 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----56

Figura-7.4 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----56

Figura-7.5 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----57

Figura-7.6: Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, com desbaste com íons de argônio por 5 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----58

Figura-7.7 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste com íons de argônio por 5 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----58

Figura-7.8: Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com 5 minutos desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----60

Figura-7.9 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 5 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----61

Figura-7.10 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com 5' desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----62

Figura-7.11 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 5 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----62

Figura-7.12 Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, com desbaste com íons de argônio por 10 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----63

Figura-7.13 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----64

Figura-7.14 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----66

Figura-7.15 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do Ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 10 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----67

Figura-7.16 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----68

Figura-7.17 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de Argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----69

Figura-7.18 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do ferro para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 304-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺.-----70

Figura-7.19 Espectro com a deconvolução das linhas 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 430-2B com limpeza de 10 minutos com Ar⁺.-----70

Figura-7.20 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 304-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺.-----71

Figura-7.21 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 430-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺.-----72

Figura-7.22 Gráfico da concentração atômica do cromo na superfície do aço austenítico 304-2B para diferentes tratamentos superficiais em função da limpeza superficial com íons de argônio.-----73

Figura 7-23 Gráfico da concentração atômica do cromo na superfície do aço ferrítico 430-2B para diferentes tratamentos superficiais em função da limpeza superficial com íons de argônio.-----73

Figura-7.24 Espectros de XPS para a região das linhas 1s do oxigênio da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----74

Figura-7.25 Espectros de XPS para a região das linhas 1s do oxigênio da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.-----75

Figura apêndice-1 Aço inoxidável região do ferro.-----79

Lista de tabelas:

Tabela-2.1 – Composição química (% em peso) – Aços Ferríticos e Martensíticos.-----9

Tabela-2.1 – Composição química (% em peso) – Aços Austeníticos.-----11

Tabela-7.1 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B sem desbaste com íons de argônio.-----54

Tabela-7.2 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B sem desbaste com íons de argônio.-----55

Tabela-7.3 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B com desbaste com íons de argônio por 5 minutos.-----59

Tabela-7.4 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B com desbaste com íons de argônio por 5 minutos.-----59

Tabela-7.5 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B com desbaste com íons de argônio por 10 minutos.-----65

Tabela-7.6 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B com desbaste com íons de argônio por 10 minutos.-----65

Resumo:

As características da camada passiva dos aços inoxidáveis e como ela é formada, dependem do agente oxidante que é utilizado. O mais utilizado nos processos industriais é o ácido nítrico que causa muitos resíduos poluentes. Desta maneira, é importante conhecer outros meios oxidantes para a formação e estabilidade da camada passiva.

Este trabalho tem como objetivo, estudar o aço inoxidável austenítico 304 e o aço inoxidável ferrítico 430 ambos com acabamento final 2B. As superfícies dos aços foram homogeneizadas com lixa nº 600, passivadas com água (H_2O), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido nítrico 20% (HNO_3 20%) e ácido nítrico a 20% (HNO_3 20%) mais dicromato de potássio a 2% ($K_2Cr_2O_7$ 2%). O comportamento da camada passiva, nestes tratamentos, foi avaliado pela espectroscopia de fotoelétrons por raios-x (XPS).

Abstract:

The characteristics of the passive layer of stainless steels and how the passive layer is formed depend on the surface treatment and on the agent oxidizer used. The most common surface finish of stainless steels in industrial processes is nitric acid but it causes pollutant residues. Therefore, it is important to study different oxidizers which form and stabilize the passive layer

This work had the purpose to study two stainless steels: austenitic 304 and ferritic 430, both with final finish 2B. The surfaces were ground and passivated with water (H_2O), hydrogen peroxide (H_2O_2), nitric acid 20% (HNO_3 20%) and nitric acid 20% (HNO_3 20%) with potassium dichromate to 2% ($K_2Cr_2O_7$ 2%). The behavior of the passive layer formed by these treatments was studied by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Introdução:

A caracterização da superfície do ponto de vista químico e/ou estrutural desempenha um papel fundamental na ciência e engenharia dos materiais, pois, é através de sua superfície que o material interage com o meio ao qual está exposto¹.

Um grande número de funções desempenhadas pelos materiais dependem especificamente da estrutura, da composição química de suas superfícies e de interfaces internas, seja tipo borda de grão, seja entre materiais diferentes. Isso é muito importante no desenvolvimento de materiais que resistam à oxidação, às temperaturas elevadas e a um meio altamente corrosivo. Tudo isso está fortemente caracterizado pela superfície do material.

Para projetar materiais para desempenhar certas funções é essencial saber como se comportam a estrutura e composição dessas superfícies. As técnicas que analisam a superfície e estrutura interna a nível atômico¹ são, portanto, fundamentais.

Pouco tempo atrás as principais análises de superfícies não eram possíveis, pois existia uma grande dificuldade de se obter condições de ultra alto vácuo (UHV) para manter a superfície da amostra limpa, por um tempo suficientemente longo, para realizar as análises.

O desenvolvimento de técnicas UHV e o aperfeiçoamento de vários tipos de espectroscopias sensíveis às propriedades de superfície têm possibilitado nos últimos anos a compreensão de muitas propriedades dos materiais².

Entre as técnicas que utilizam UHV podemos citar o SIMS (secondary ion mass spectrometry) que envolve um bombardeamento da amostra com um fluxo de baixa densidade de íons analisando os íons positivos e negativos secundários emitidos da superfície da amostra. A operação em UHV é muito importante pois a contaminação por absorção na superfície causa muitos problemas na análise dos dados obtidos⁴. Outras técnicas que necessitam de

UHV são as AES (Auger electron spectroscopy) que estuda os elétrons secundários emitidos de uma amostra^{6,7} e a UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) que utiliza uma lâmpada de descarga de hélio que produz radiação ultra-violeta. A UPS é uma técnica mais específica aos elétrons de valência⁷.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-x, parte central desta dissertação, que também necessita de UHV, é muito usada na investigação da composição química de superfícies. Esta técnica permite explorar os efeitos das primeiras camadas atômicas e determinar o estado químico dos átomos detectados. Isso mostra que o XPS é uma ferramenta muito poderosa no estudo da superfície⁵.

Hoje, a técnica de espectroscopia de elétrons é empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas)⁷ e em diversos setores tecnológicos como metalurgia, micro-eletrônica, indústria química, tecnologia de filmes finos, entre outras¹.

Um dos mais complexos e importantes problemas no campo da metalurgia é a corrosão. O AES e o XPS são ferramentas poderosas para identificar contaminações na superfície³.

Outro setor onde a técnica de espectroscopia é muito utilizada é a dos dispositivos semicondutores. A técnica XPS permite a caracterização de camadas muito finas e a sua associação com “sputtering” ou desbaste iônico tem tornando possível o levantamento de perfis composicionais com grande precisão das diversas camadas de um semicondutor-metal. Após cada varredura, retira-se uma camada do dispositivo bombardeando-o com íons de argônio acelerados, permitindo analisar a interdifusão nas diversas camadas. Essa comparação entre perfis permite a correção em possíveis erros no processo de fabricação desses dispositivos³.

No estudo de polímeros a estrutura química da superfície tem um papel muito importante, por exemplo, na estabilidade. O XPS e AES podem analisar várias propriedades relativas à superfície como a adesão, propriedades elétricas, ópticas e a caracterização de tecidos biológicos⁴.

No segundo capítulo é feito um resumo sobre os tipos de aço inoxidável, como são classificados e como são produzidos em siderurgia.

Em seguida, no terceiro capítulo, será feita uma revisão das primeiras evidências sobre passivação. Neste capítulo também será mostrado como é formado e qual a composição do filme passivo no aço inoxidável.

No capítulo quatro será feito um resumo da evolução da espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-x ao longo das décadas e seus principais pesquisadores. Em seguida será feito um resumo sobre a técnica utilizada neste trabalho.

Este trabalho tem por objetivo analisar a camada passiva em aço inoxidável, portanto, no capítulo seis é reservado para escrever sobre o equipamento e como obtém-se os dados para este trabalho.

No sétimo capítulo são feitas as análises dos dados e as discussões dos resultados.

Referências:

1. LANGMUIR, I. *J. Amer. Chem. Soc.* **vol.38**, p.2221, 1916.
2. SHINJUKU-KU; and KAGURAZAKA. Passive film of 18-8 Stainless Steel Structure and its Functions. *Corrosion Science*, **vol.13**, p.471-489, 1973.
3. MAHLA, E. M. and NIELSEN, N. A. *Trans. Electrochem. Soc.* **vol.89**, p.167, 1946.
4. OLEFJORD, I. and FISCHMEISTER, H. ESCA Studies of the Composition Profile of low Temperature Formed on Chromium Steels-2. Corrosion in Oxygenated Water. *Corrosion Science*, **vol.15**, p.697-707, 1975.
5. MÜLLER, W. A. *J. Electrochem. Soc.* p.107-157, 1960.
6. OKAMOTO, G., TACHIBANA, K., SHIBATA, T., HOSHINO, K., *J. Japan Inst. Metals*, **vol.38**, p.117, 1974.
7. HULTQUIST, G., LEYGRAF, C., *Corrosion Science*, **vol.22**, p.331, 1982.

Aço Inoxidável:

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) com uma porcentagem mínima de 10,50% de Cr. Esse elemento é considerado o mais importante nos aços inoxidáveis, pois eleva a resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, tanto na Inglaterra como na Alemanha. O aço estudado na Inglaterra continha 13% de Cr, esse aço muito parecido com o aço inoxidável ao que hoje nos chamamos de 420. Já o estudado na Alemanha era muito parecido com o que conhecemos hoje como 302.

Os metais que constituem os aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade. Em particular o Cr, possibilita a formação de filmes que protegem os aços dos ataques corrosivos. A este fenômeno, no qual a liga ou o metal deixa de ser corroída, chamamos de passivação.

Os filmes passivos são extremamente finos, na ordem de 30 a 50 Å de espessura. A primeira experiência, realizada aproximadamente há 160 anos, foi feita, com aço carbono em meios nítricos. Nessa época não se conhecia o aço inoxidável. Até há poucos anos atrás, predominou a idéia de que os filmes nos aços inoxidáveis eram formados por óxidos dos metais ou óxidos hidratados. Esse filme era constituído principalmente de óxido ou óxido hidratado de cromo.

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo forma-se pela reação entre a água e o metal base, constituindo assim por um filme de oxihidróxido dos metais Cr e Fe. O filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente. Os filmes formados em meios oxidantes, como é o caso do ácido nítrico usado em banhos de decapagem, são os mais resistentes.

Vamos considerar um meio redutor, como ácido sulfúrico, por exemplo com 50% de concentração e adicionarmos lentamente um oxidante, por exemplo cátion férrico, Fe^{+3} . Se colocarmos um material nesse meio redutor,

que não apresenta o fenômeno da passividade, observamos que na medida que aumentamos a concentração de oxidante maior será a velocidade de corrosão. Já um aço inoxidável submerso em ácido sulfúrico com essa concentração, no início também terá uma elevada velocidade de corrosão e com pequenos aumentos da concentração do oxidante, teremos um comportamento semelhante ao de um metal sem proteção superficial, ou seja, sem passivação.

Mas, depois de atingida uma determinada concentração de oxidante o meio oxidante provocará a formação do filme passivo e a velocidade de corrosão cairá bruscamente. Quando a concentração é muito alta, novos aumentos na velocidade de corrosão poderão ocorrer, isso pode ser verificado pela figura Figura-2.1.

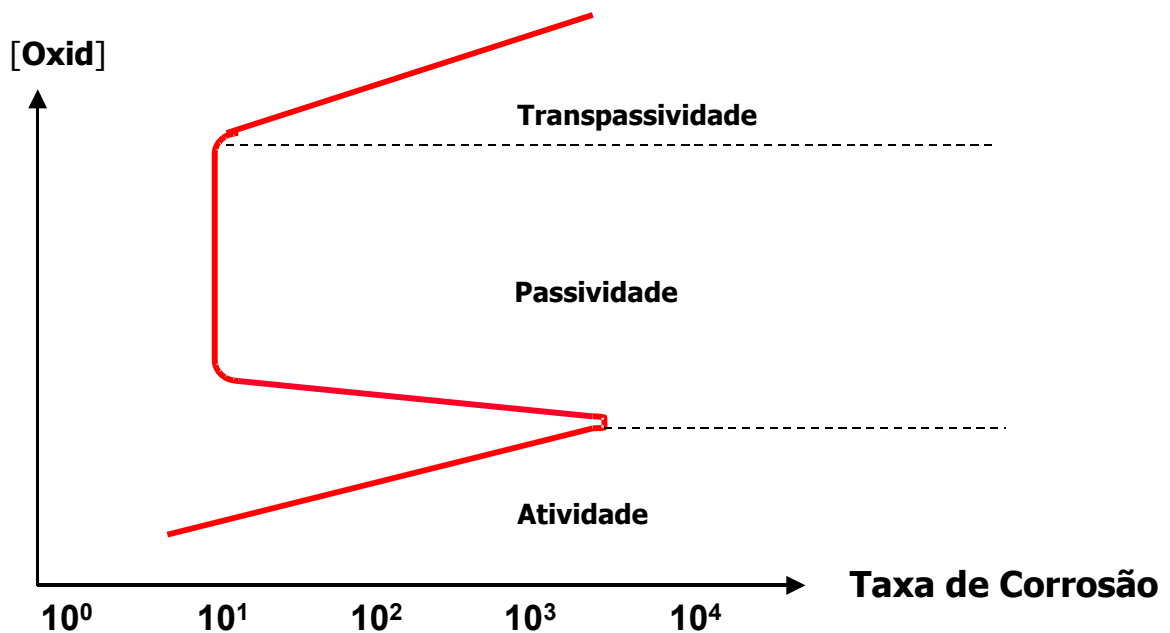


Figura - 2.1 Gráfico da [oxid] vs taxa de corrosão para um aço inoxidável^{1,3,8}

O Fato de que uma grande quantidade de meios “agressivos” atue no domínio da passividade, explica a elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis possibilitando assim a utilização dos mesmos em diversas aplicações.

Já foi comentado que os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo. A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais.

Nos aços inoxidáveis os dois elementos que mais se destacam são o cromo com um importante papel na resistência a corrosão e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas. A adição desses e outros elementos como molibdênio (Mo), silício (Si), titânio (Ti), manganês (Mn), fósforo (P), enxofre (S) também contribuem em outras propriedades.

Assim surgem algumas classificações como a série 300 e a série 400. A série 300 é a dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas e basicamente ligas de Fe-Cr-Ni figura 2.3. A composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser acompanhada pela tabela-2.2. A série 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado e basicamente ligas de Fe-Cr. A série 400 pode ser dividida em um outro grupo com uma concentração de cromo mais baixa e uma concentração de carbono mais alto se comparado com os aços ferríticos a esse grupo denominamos de aços inoxidáveis martensíticos figura-2.1. A composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos podem ser acompanhada pela tabela-2.1

2.1 Aços Martensíticos

Nos aços inoxidáveis martensíticos o carbono é mantido em uma determinada concentração que permite a transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas. Durante o resfriamento a austenita se transforma em martensita. A martensita é uma fase rica em carbono, frágil e muito dura. Entre os aços inoxidáveis martensíticos o mais conhecido é o aço 420, com pouco mais de 12% de Cr e aproximadamente 0,35% de C.

Os aços martensíticos são fabricados e vendidos pelas indústrias siderúrgicas no estado recozido, com estrutura ferrítica, com baixa dureza e boa ductilidade. Somente depois de um tratamento térmico de têmpera terão uma estrutura martensítica sendo muito duros e pouco dúcteis.

No estado recozido o aço 420 não possui boa resistência a corrosão atmosférica, isto deve-se à formação de carbeto de ferro, que precipita com o recozimento, que é realizado a uma temperatura próxima a 760°C. Assim o aço

inoxidável 420 tem que sofrer uma operação chamada têmpera, que é a transformação de ferrita em austenita e esta última em martensita. Somente depois de sofrer a têmpera é que esses aços passam a ser resistentes à corrosão.

A alta dureza do material temperado (estrutura martensítica) faz com que estes materiais sejam muito resistentes ao desgaste figura-2.2.

2.2 Aços Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma quantidade maior de cromo com relação aos martensíticos. Esse aumento do cromo acarreta uma melhora na resistência a corrosão, mas piora outras propriedades como a resistência ao impacto. O aço ferrítico mais conhecido é o 430 que possui uma quantidade superior a 16% de cromo. Esse aço possui uma ótima resistência à corrosão e uma boa capacidade de estampagem, por exemplo, na fabricação de talheres, baixelas, pias, fogões, moedas, etc.

A maior limitação para a utilização do aço 430 é a soldabilidade do mesmo. As soldas nesses aços são frágeis e de menor resistência à corrosão. Uma solução para este problema de soldabilidade seria adicionar estabilizadores como o titânio, molibdênio e o nióbio . Estes elementos estabilizadores têm uma grande afinidade química com o carbono, formando carbeto destes elementos, atacando assim a formação de martensita (fase rica em carbono) e a precipitação de carbonitretos de cromo. O crescimento de grão das regiões soldadas é também em parte limitado pela presença de elementos estabilizadores.

Entre os aços inoxidáveis ferríticos estabilizados podemos mencionar o 439 (com 17% de Cr), usado em escapamentos de automóveis, máquinas de lavar e microwaves, apresenta ótima estampagem, o 441 (17%Cr e excesso de nióbio) resiste à fluência em altas temperaturas, o 444 usado em aquecedores de água, tubos evaporadores e caixas de água (com 18%Cr e com 2% de molibdênio) figura-2.2 .

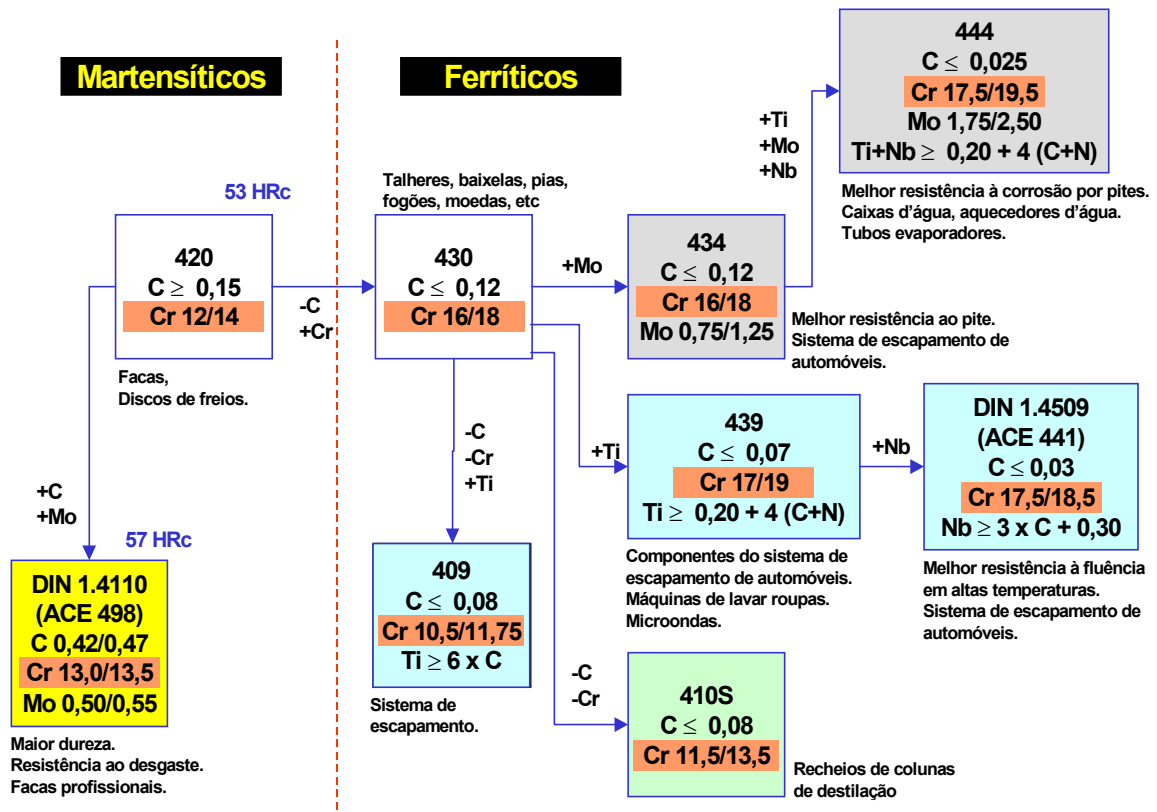


Figura - 2.2 Tipos de aços inoxidáveis para a série 400-Acesita.

Tabela - 2.1 Composição química (% em peso) – Aços Ferríticos e Martensíticos.³

Tipos de aços ABNT		409	410	420	430
Composição Química (% em peso)	C	0,08 Max	0,15 Max	0,15 Max	0,12 Max
	Mn	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	Si	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	P	0,045 Max	0,040 Max	0,040 Max	0,040 Max
	S	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max
	Cr	10,50 a 11,75	11,50 a 13,50	12,00 a 14,00	16,00 a 18,00

2.3 Aços Austeníticos

A adição do elemento níquel na liga em determinadas quantidades, permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica e isso tem como consequência uma grande mudança em muitas propriedades.

O aço inoxidável austenítico mais conhecido é o 304 (18%Cr-8%Ni). Tem excelente resistência a corrosão, excelente ductilidade e excelente soldabilidade. São utilizados em aplicações em altas temperaturas (1150°C), em temperatura ambiente e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas).

Um dos problemas desse aço é a ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, dependendo da temperatura, da concentração e do pH podem ocorrer corrosão por fresta, pites e tensão¹.

A adição de 2% de molibdênio transforma o 304 no aço inoxidável 316, um material muito mais resistente à corrosão por pites e frestas, que são formas de corrosão extraordinariamente localizadas.

O aço 304 é um material com excelente ductilidade figura-2.3. Em alguns casos, de estampagem muito profunda um aumento no níquel permite melhorar ainda mais esta característica. Assim foi desenvolvido o aço 305. A composição química (% em peso) de alguns aços inoxidáveis austeníticos podem ser acompanhados pela tabela-2.1.

Austeníticos

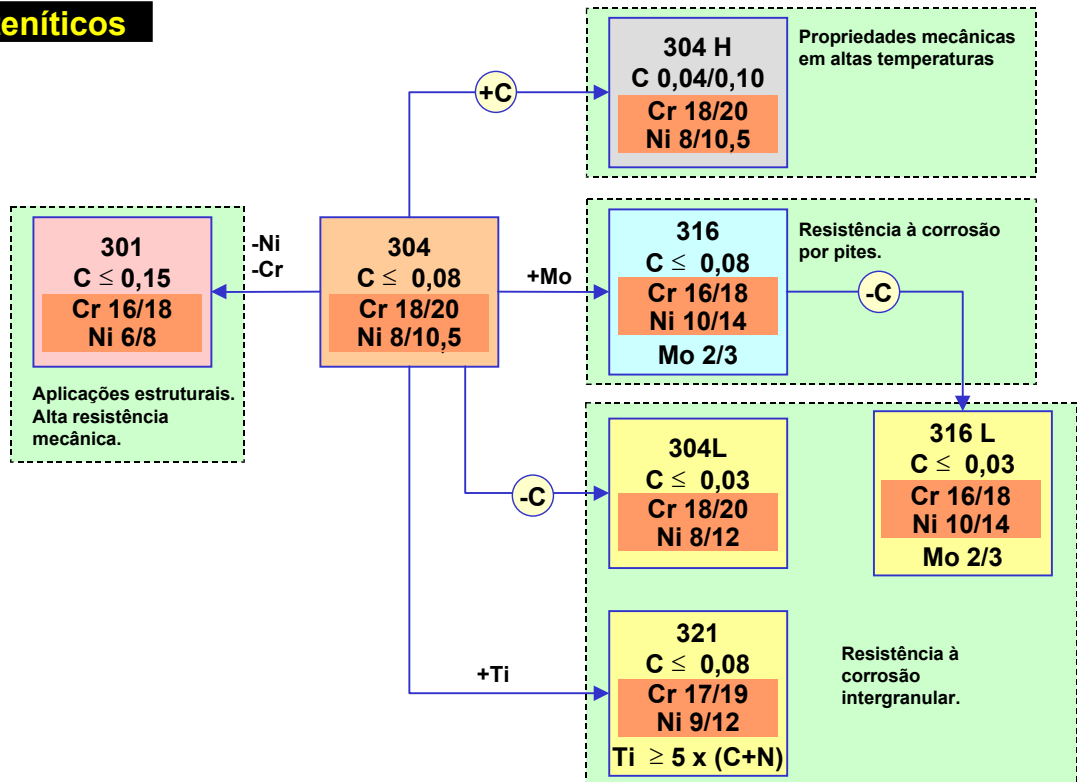


Figura - 2.3 Tipos de aços inoxidáveis para a série 300-Acesita.

Tabela-2.2 Composição química (% em peso) – Aços Austeníticos³

Tipos de aços ABNT		301	304	316	321
Composição Química (% em peso)	C	0,15 Max	0,08 Max	0,08 Max	0,08 Max
	Mn	2,00 Max	2,00 Max	2,00 Max	2,00 Max
	Si	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max	1,00 Max
	P	0,045 Max	0,045 Max	0,045 Max	0,045 Max
	S	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max	0,030 Max
	Cr	16,00 a 18,00	18,00 a 20,00	16,00 a 18,00	17,00 a 19,00
	Ni	6,00 a 8,00	8,00 a 10,50	10,00 a 14,00	9,00 a 12,00
	Mo	-----	-----	2,00 a 3,00	-----

2.4 Produção do Aço Inoxidável

Na siderurgia Acesita todo o processo de produção de um aço inoxidável começa pelo setor de redução figura-2.4. Neste setor da aciaria existem os fornos onde são adicionados os minérios como hematita, cromita e sucata (sobras de outros aços) entre outros na produção do líquido gusa. Esse líquido é transportado pelo carro torpedo até o setor da aciaria figura-2.5. Neste setor é feito o pré tratamento da gusa para a eliminação das suas impurezas como fósforo e enxofre. Após esse tratamento a gusa passa pelo refino do aço por lança onde é feito a redução do carbono. No descabonetador a vácuo é feito o ajuste final da composição química. O ajuste de temperatura é feito no forno panela. No setor de lingotamento contínuo é feita a solidificação contínua do aço produzindo-se as placas de aço grossas, em torno de 200mm figura-2.6.

Esta placas são levadas para a laminação a quente para serem reaquecidas e laminadas até a espessura entre 8,5mm e 13mm. Neste processo pode-se obter chapas de aços, pelas linhas de corte ou bobinas a quente. Após o processo de laminação a quente a bobina passa pelo processo de laminação a frio figura-2.7 onde é feito um recozimento e uma decapagem contínua passando pelo laminador obtendo-se o acabamento superficial 2B.

Os outros tipos de acabamento depende dos tipos de rolos usados e pastas abrasivas para o polimento.

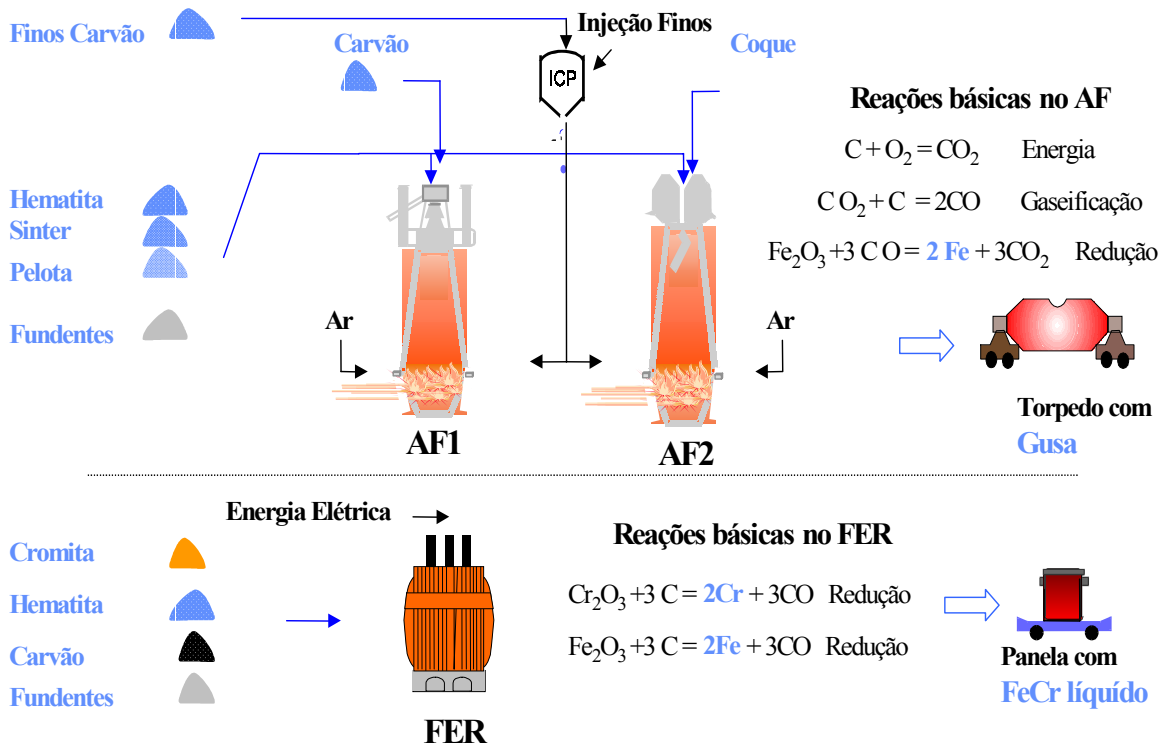


Figura-2.4 - Processo de redução do aço inoxidável - Acesita.

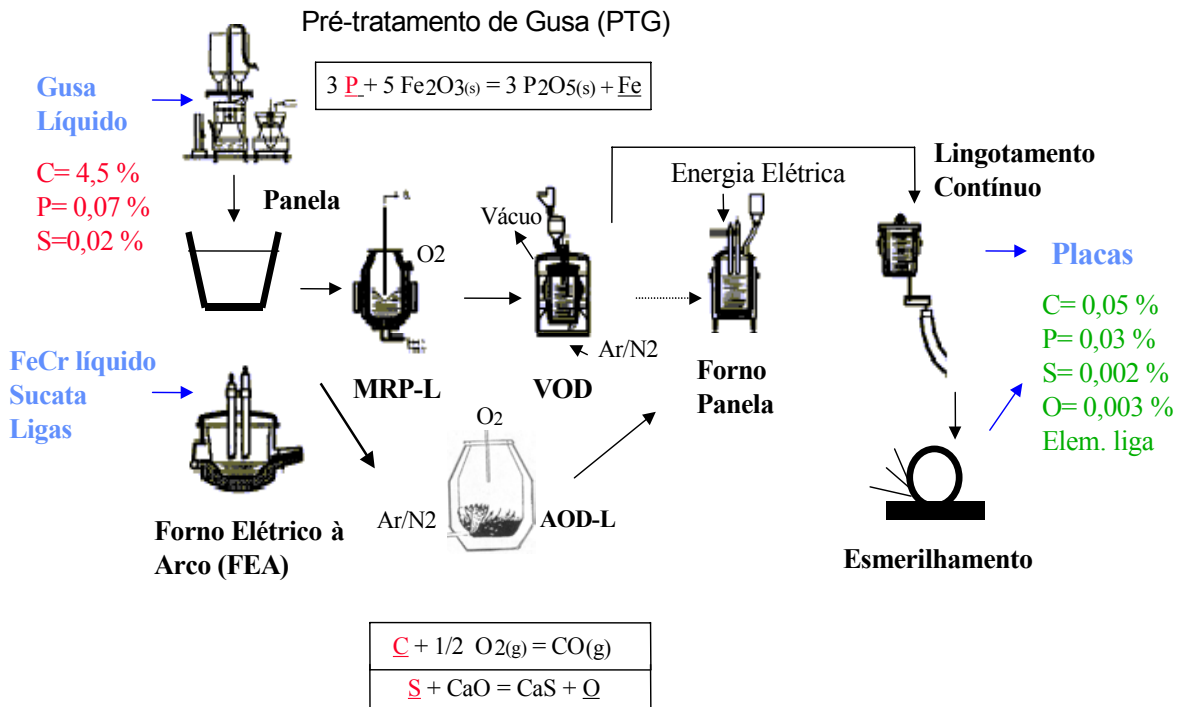


Figura-2.5 Processo da aciaria do aço inoxidável-Acesita.

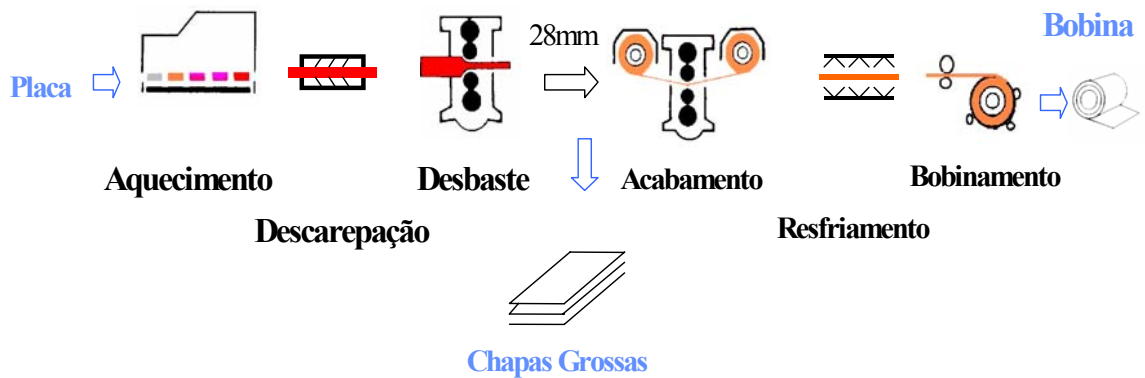


Figura-2.6 Processo de Laminação a quente do aço inoxidável-Acesita.

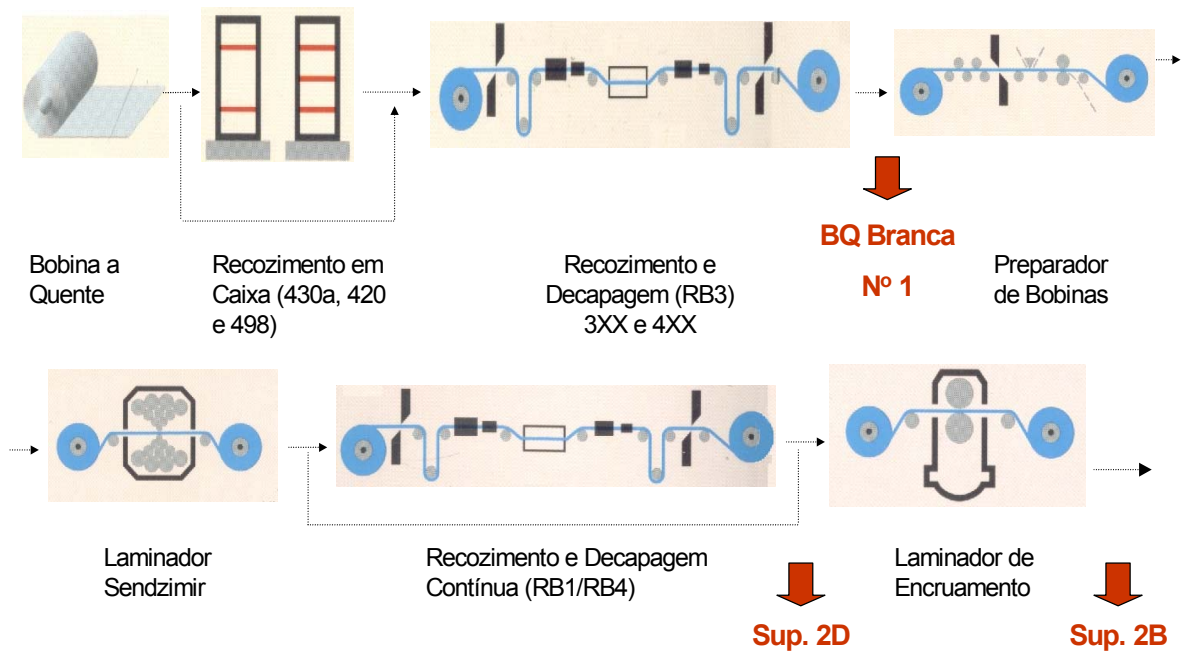


Figura-2.7 Processo de Laminação a frio do aço inoxidável-Acesita

2.4.1 Os Acabamentos nos aços Inoxidáveis

Quando se especifica um aço inoxidável, o acabamento é um dos aspectos relevantes que devem ser considerados. O acabamento possui uma importante influência na resistência à corrosão. Superfícies com baixa rugosidade terão, na maioria dos casos, um efeito favorável na resistência à corrosão sob tensão.

Há uma grande variedade de acabamentos. A norma ASTM A-480 define os acabamentos mais utilizados nos aço inoxidáveis.

2.4.1.1 Acabamento 1

Esse aço é laminado a quente, recozido e decapado.

É um acabamento freqüente nos materiais com espessuras não inferiores a 3mm. São destinados as aplicações industriais e a superfície é um pouco rugosa e fosca. Esse aço muitas vezes no processo final da peça é submetido a outros acabamentos, como o lixado, por exemplo.

2.4.1.2 Acabamento 2D

Esse aço é laminado a frio, recozido e decapado. Muito menos rugoso que o acabamento 1, mas mesmo assim apresenta uma superfície fosca.

2.4.1.3 Acabamento 2B

Esse aço é laminado a frio, recozido, decapado e laminado com cilindros brilhantes (skin pass). Apresenta brilho superior ao acabamento 2D e com superfície mais lisa.

2.4.1.4 Acabamento BA

Esse aço é laminado a frio com cilindros polidos e recozidos em forno de atmosfera inerte. A superfície é lisa, brilhante e refletiva. Essas características são mais acentuadas na medida em que a espessura é mais fina.

2.4.1.5 Acabamento 3

Material lixado em uma direção.

Normalmente o lixamento é feito com abrasivos de granulação aproximadamente 100 mesh figura 2.8.

2.4.1.6 Acabamento 4

Esse aço tem a sua superfície lixada em uma direção com abrasivos de granulação de 120 a 150 mesh. É um acabamento com rugosidade menor que o acabamento 3 figura 2.8.

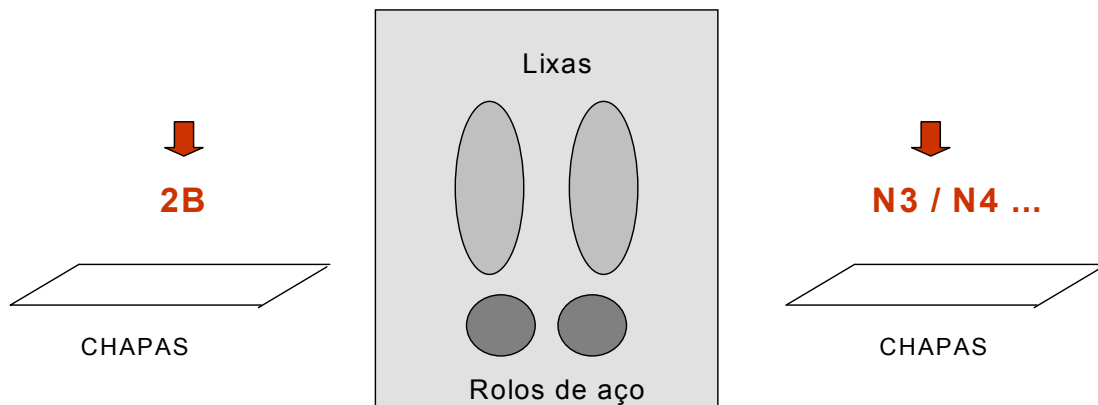


Figura-2.8 Processo do acabamento lixado-Acesita.

2.4.1.7 Acabamento 6

Esse aço tem a sua superfície já com acabamento 4 e finalizado com panos embebidos com pastas abrasivas e óleos. O aspecto é fosco e com refletividade inferior a do acabamento 4. O acabamento não é dado em uma única direção e o aspecto varia um pouco porque depende do tipo de pano utilizado.

2.4.1.8 Acabamento com alto brilho-Acabamento 7

A superfície é finalmente polida, mas conserva algumas linhas de polido. É um material com alto grau de refletividade obtido com polimentos progressivos cada vez mais finos.

2.4.1.9 Acabamento-8 Mirror

A superfície do aço é polida com abrasivos cada vez mais finos até que todas as linhas de polimento desapareçam. É o acabamento mais fino que existe e permite que os aços inoxidáveis sejam usados como espelhos e refletores figura 2.9.

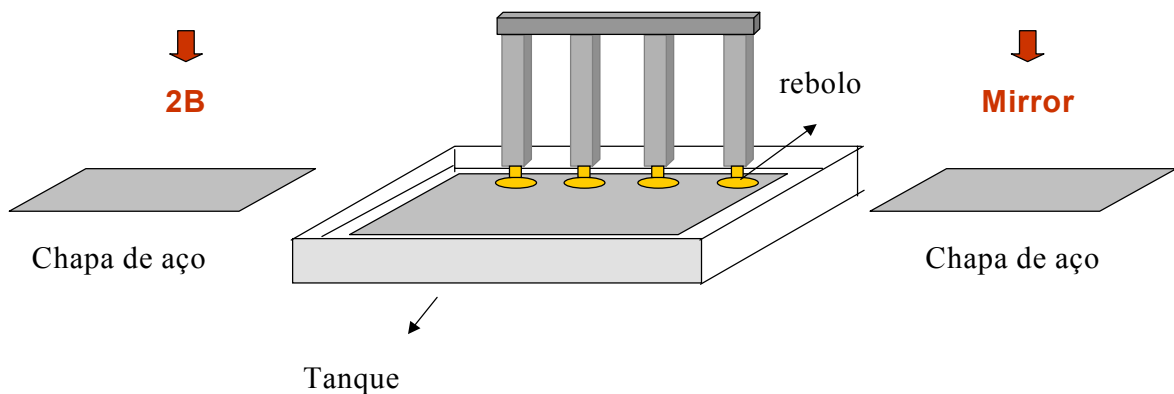


Figura-2.9 Processo do acabamento Mirror-Acesita.

2.4.1.10 Acabamento TR.

Esse aço tem o acabamento obtido por laminação a frio ou com recozimento e decapagem de maneira que o material tenha propriedades mecânicas especiais. Geralmente as propriedades mecânicas são mais elevadas que a dos outros acabamentos e a principal utilização é em aplicações estruturais.

2.4.1.11 Acabamento O

O aço é laminado a quente e recozido. Apresenta cor preta dos óxidos produzidos durante o recozimento. Não é realizada a decapagem.

2.4.1.12 Acabamento SF (Super Finish)

O acabamento do material é feito com lixas com grana de 220 a 320 mesh. É um lixamento de baixa rugosidade.

2.4.1.13 Acabamento ST (Satin Finish)

O acabamento é feito com Scotch Brite sem uso de pastas abrasivas. Material que possui uma rugosidade que varia entre 0,1 e 0,15 microns, mesmo com aparência fosca figura 2.10.

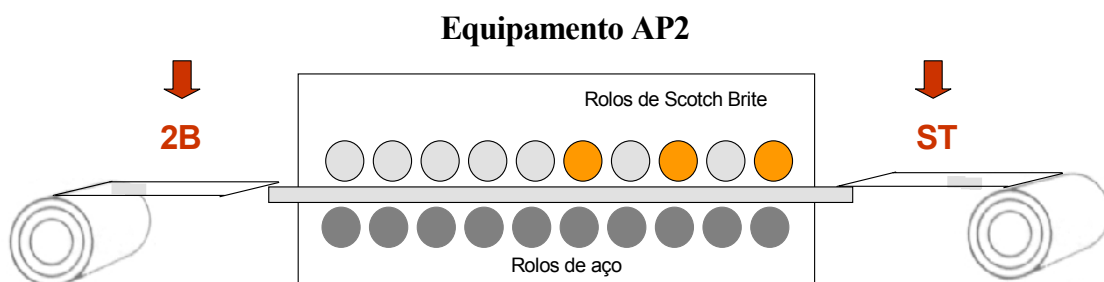


Figura 2.10 Processo do acabamento ST- Satin Finish-Acesita.

2.4.1.14 Acabamento BB (Buffing Bright)

Esse aço possui um polimento feito com granas que variam entre 400 e 800 mesh. É um material muito brilhante e sua rugosidade é inferior a 0,05 microns figura 2.11.

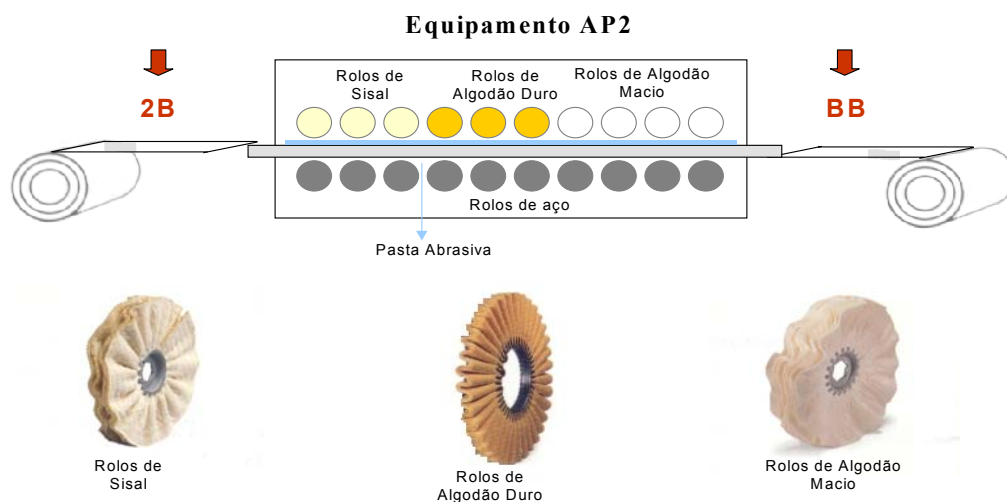


Figura-2.11 Processo do acabamento BB- Buffing Bright-Acesita.

Para este trabalho foi utilizado o acabamento 2B com os seguintes tratamentos superficiais:

2.4.1.15 Acabamento com lixa de Sit granulação 600; tratado com HNO_3 20%; 15 minutos; 60°C

Esse acabamento foi obtido em laboratório.

2.4.1.16 Acabamento com lixa de Sit granulação 600; tratado com HNO_3 20%+ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2%; 15 minutos; 60°C

Esse acabamento foi obtido nos laboratórios de pesquisa da Acesita.

2.4.1.17 Acabamento com lixa de Sit granulação 600; tratado com H_2O ; 15 minutos; temperatura ambiente

Esse acabamento foi obtido nos laboratórios de pesquisa da Acesita.

2.4.1.18 Acabamento com lixa de Sit granulação 600; tratado H_2O_2 ; 15 minutos; temperatura ambiente

Esse acabamento foi obtido nos laboratórios de pesquisa da Acesita.

2.4.1.19 Acabamento com lixa de Sit granulação 600

Esse acabamento foi obtido nos laboratórios de pesquisa da Acesita.

Referências:

1. Mário Carbó, H. *Catálogo Acesita. Aço Inoxidável Aplicações e Especificações*, volume único, p. 1-48, 2001.
2. Mário Carbó, H. *Catálogo Acesita. Aços Inoxidáveis: Desenvolvimento e aplicações*, volume único, p.1-8, 2001.
3. Noemi. Gonçalves, I. *Catálogo Acesita*, 3. ed. *Características Básicas e Cuidados dos Aços Inoxidáveis*, volume único, p.1-7, 2001.
4. Noemi. Gonçalves, I. *Catálogo Acesita*, *Manual Decapagem de Aços Inoxidáveis*, volume único, p.1-8, 2001.

A passivação:

Desde o século XIX, mais precisamente em 1836 com Schönbein⁴, já se possuía evidências de que o ferro poderia ser passivado por polarização anódica. Estudos sobre o comportamento dos metais puros e ligas foram conduzidos principalmente por métodos eletroquímicos. Muito pouco conhecia-se sobre a composição química do filme passivo, apesar da grande importância da liga preferencial, a do aço inoxidável³.

Estudos nas últimas três décadas mostraram significativos progressos no desenvolvimento de materiais com alta resistência às condições marítimas. Elementos adicionados na liga como molibdênio (Mo), cromo (Cr) e nitrogênio (N) têm aumentado a resistência a corrosão em ambientes contendo cloretos¹⁵.

Na década de 70 os estudos sobre aços inoxidáveis e as medidas de curvas de polarização mostraram as condições necessárias para conseguir-se o estado de passivação e a alta resistência à corrosão do aço. Mas essas medidas não mostraram como o aço inoxidável atingia baixa taxa de corrosão dentro do seu estado de passivação e por que o aço inoxidável resiste a uma larga variedade de ambientes corrosivos. O que com certeza poderia ser concluído é que, existia um filme superior de proteção, isto é, um filme passivo na superfície do aço¹. Até existiram alguns estudos, nessa época, para tentar entender a estrutura desse filme, usando técnicas como difração de elétrons, técnicas microanalíticas entre outros métodos. Esses estudos² indicaram que o filme tinha uma estrutura amorfa^{1,3} e que existia um enriquecimento seletivo de alguns elementos em especial, como cromo, molibdênio e silício no filme. O molibdênio tem um efeito muito forte nas propriedades corrosivas no aço inoxidável^{15,16}, mas o molibdênio notavelmente não é enriquecido no filme e assim não afetando o crescimento do mesmo¹³. O enriquecimento desses elementos é a suposta contribuição para a baixa taxa de corrosão no aço passivado.

Várias técnicas foram usadas para detectar pequenas mudanças na estrutura, composição e espessura do filme formado, como por exemplo XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X).

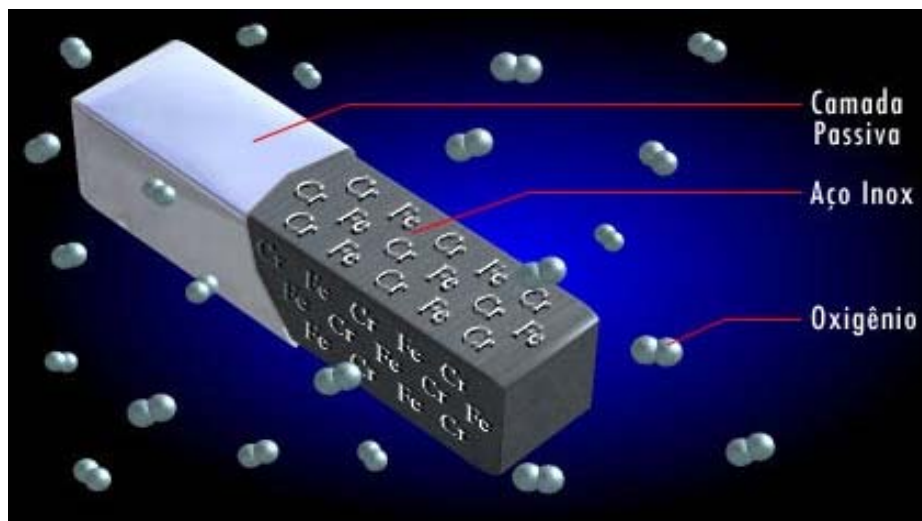


Figura 3.1 Esquema da camada passiva numa amostra de aço inoxidável¹⁹.

Outro fato importante que foi verificado é a existência de um filme do tipo óxido hidratado ou hidróxido¹. Sendo esse filme um importante parâmetro na resistência à corrosão do aço. Foi concluído também que o filme poderia ter uma natureza amorfa ou de estados microcristalinos, já mencionado anteriormente¹. A exata composição e estrutura desse filme não tinha sido determinada, contudo um padrão obtido por medidas de difração de elétrons indicava a existência de um filme amorfo. Mostrando assim que esse filme poderia ser do tipo óxido hidratado ou hidróxidos¹. A mudança na composição, isto é, o enriquecimento especial de algum elemento, poderia contribuir para mudanças na concentração das moléculas absorvidas de H₂O no filme¹. Sendo que essa quantidade de moléculas de H₂O interna no filme depende do potencial e do tempo de formação do filme. Essa mudança na composição do filme foi determinada por espectroscopia de elétrons chamada de XPS ou ESCA³. Estudos em aço inoxidável por XPS revelaram que o filme formado em ambiente aquoso e em temperatura ambiente consiste em uma camada interna de óxido e outra camada de hidróxido¹³. A principal vantagem do XPS é que se

pode distinguir entre os vários estados de valência da espécie³ e informações sobre o estado químico da superfície, detectando pequenas mudanças na energia de ligação dos níveis eletrônicos¹³. A ótima sensibilidade e resolução do XPS permite detectar frações de monocamada³.

Discutiremos agora a estrutura e composição do filme passivo figura 3-1, formado na região do potencial de passivação. Uma importante análise do resultado de XPS é que a composição^{3,6} do filme depende das condições de formação, ou seja, especialmente do potencial^{1,3} e do tempo de passivação^{1,3,6}. O XPS também mostrou que o enriquecimento do cromo é supostamente a principal razão da grande quantidade de moléculas de água no interior do filme¹. Os resultados também mostram que o cromo forma um filme de alta proteção¹.

Outras observações feitas por Langmuir⁷ em seus estudos são que o oxigênio a baixa pressão e alta temperatura não reage com o metal, mas somente é absorvido na superfície. Fontana⁵ em seus estudos observou que o aço inoxidável em ácido sulfúrico e água do mar perde a passividade depois de tratado em vácuo, mas recupera-se quando exposto ao ar. Já Müller⁶ sugeriu que em um primeiro estágio a superfície desprotegida é coberta com uma monocamada de oxigênio e em um segundo estágio é protegido por um filme formado por uma combinação química.

Estudos mostraram que o cromo é enriquecido nos aços em temperaturas mais elevadas³. O tempo de passivação mostrou ter uma influência muito importante na composição da camada passiva¹⁴. Para uma passivação longa de algumas horas, existe um enriquecimento muito grande do cromo no filme³. Com isso, o filme que se forma consiste de duas camadas: uma mais profunda de óxido de ferro-cromo e uma superficial de hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. A superfície de um aço ferrítico-crômico pode ter principalmente FeOOH , sendo que camadas mais internas é composta de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e muito pouco ferro³.

Muitos estudos sobre a camada passiva em aços inoxidáveis mostram que o filme é constituído principalmente de óxido e hidróxido de cromo e ferro^{17,18}.

Neville¹⁵ em seus estudos mostrou que existe um consenso em que o filme passivo é constituído principalmente por duas camadas: uma externa hidratada contendo íons hidróxido e tendo uma grande probabilidade de encontrar moléculas de água e outra interna geralmente contendo óxido de ferro e cromo.

Outros estudos por XPS feitos por Okamoto^{8,9} demonstraram a formação de camadas compactas em aço austenítico em ácido e que o enriquecimento do cromo dependia do potencial de passivação.

Por outro lado é muito importante saber também como a camada passivante se comporta em ambientes corrosivos em altas temperaturas. Neste caso as camadas são formadas por estruturas duplas compreendidas por interfaces de óxido de ferro e óxido de cromo. A razão entre esses óxidos depende da temperatura. Abaixo de 400°C a camada consiste principalmente de óxido de ferro (Fe_2O_3 e FeO e possivelmente Fe_3O_4) e uma pequena quantidade de óxido de cromo Cr_2O_3 . Entre 400°C e 600°C a camada de óxido consiste de uma mistura de FeO , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 e acima de 600°C a camada consiste principalmente de Cr_2O_3 ¹⁰.

Em amostras de aço FeCrMo, por exemplo Fe-9Cr-1Mo, tratadas em altas temperaturas, o cromo tem uma preferência a formação de óxido na superfície. A mobilidade do cromo é maior que a do ferro em altas temperaturas, aumentando assim a difusão do cromo para a superfície. Essa mobilidade acarreta uma mudança na razão entre os óxidos de ferro e cromo. Acima de 600°C o óxido de ferro é substituído por óxido de cromo¹⁰. Hultquist e Leygraf verificaram também que a resistência à oxidação é melhorada com o aumento do cromo na liga¹¹. Os resultados relativos aos efeitos na concentração do cromo na superfície do aço do tipo 430 (ferrítico), concordam com os resultados obtidos por vários pesquisadores em aço do tipo 304 e 316, que indicam um enriquecimento significativo do cromo na superfície tratada com HNO_3 ¹².

A resistência à corrosão do aço inoxidável depende das ligações em especial do estado da superfície. Vários autores têm estudado o efeito do tratamento da passivação em aço inoxidável com ácido nítrico concentrado. Os resultados indicaram que a espessura do filme passivo aumenta com a

concentração do ácido nítrico e com o tempo de passivação. Outro resultado importante é que a resistência a corrosão aumenta com a temperatura. Isso pode ser atribuído a um aumento na espessura do filme e um ligeiro aumento do cromo no filme passivo¹⁴. A composição do filme passivo em vários aços inoxidáveis é significativamente influenciada pela composição da liga. Tem sido demonstrado que a concentração de cromo no filme aumenta com a concentração da liga¹⁵.

Existe uma unanimidade em afirmar-se que o níquel não faz parte do filme passivo¹⁵. Também existem trabalhos afirmando que o molibdênio facilita a disponibilidade do cromo no filme passivo possibilitando a dissolução do ferro¹⁵.

Referências Bibliográficas:

1. SHINJUKU-KU; and KAGURAZAKA. Passive film of 18-8 Stainless Steel Structure and its Functions. *Corrosion Science*, **vol.13**, p471-489, (1973).
2. MAHLA, E. M. and NIELSEN, N. A. *Trans. Eletrochem. Soc.* **vol.89**, p167, (1946).
3. OLEFJORD, I. and FISCHMEISTER, H. ESCA Studies of the Composition Profile of low Temperature Formed on Chromium Steels-2. Corrosion in Oxygenated Water. *Corrosion Science*, **vol.15**, p.697-707, 1975.
4. SCHÖNBEIN, C.; Pogg. Ann. **vol.37**, p.590, 1836.
5. FONTANA, M. G. *Corrosion*, **vol.3**, p.567, 1947.
6. MÜLLER, W. A. *J. Electrochem. Soc.* p.107-157, 1960.
7. LANGMUIR, I. *J. Amer. Chem. Soc.* **vol.38**, p.2221, 1916.
8. OKAMOTO, G., *Corrosion Science*, **vol.13**, p.471, 1973.
9. OKAMOTO, G., TACHIBANA, K., SHIBATA, T., HOSHINO, K., *J. Japan Inst. Metals*, **vol.38**, p.117, 1974.
10. GREEFF, A. P., LOUW, C. W., SWART, H. C., The Oxidation of Industrial FeCrMo steel, *Corrosion Science*, **vol.42**, p.1725-1740, 1999.
11. HULTQUIST, G., LEYGRAF, C., *Corrosion Science*, **vol.22**, p.331, 1982.

12. HONG, T., OGUSHI, T., NAGUMO, M., The effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel, *Corrosion Science*, **vol.38**, p.881-888, 1996.
13. OLEFJORD, I., WEGRELIUS, L., Surface Analysis of Passive State, *Corrosion Science*, **vol.31**, p.89-98, 1990.
14. WALLINDER, D., PAN, J., LEYGRAF, C., DELBLANC-BAUER, A., EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation, *Corrosion Science*, **vol.41**, p.275-289, 1999.
15. NEVILLE, A., HODGKIESS, T., Study of passive film on stainless steels and high grade nickel base alloy using X-ray photoelectron spectroscopy, *British Corrosion Journal*, **vol.35**, p.183-187, 2000.
16. KIM, D., KAGWADE, S. T., and CLAYTON, C., R. Identification of Mo (V) commonly observed in passive film formed on stainless steels, *Surface and Interface Analyse*, **vol.26**, p.155-159, 1998.
17. ASAMI, K., ASSHIMOTO, K., *Corrosion Science*, **vol.17**, p.559, 1977.
18. OLEFJORD, I., *Mater. Sci. Eng*, **vol.42**, p.161, 1980.
19. http://www.infomet.com.br/h_passivacao.php

Uma breve história sobre o XPS:

O XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) espectroscopia de fotoelétrons por raios-x também conhecido como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) data de aproximadamente um século atrás, desde os primórdios da física atômica e dos resultados da descoberta do efeito fotoelétrico.

O efeito fotoelétrico foi descoberto em 1887 por Heinrich Hertz. Quando a luz incidia sobre uma superfície metálica (cátodo) provocava a emissão de cargas pela superfície. Se algumas destas cargas atingissem o ânodo, ocorria uma corrente no circuito externo. O número de cargas emitidas que atingem o ânodo poderia ser aumentado ou diminuído fazendo-se o ânodo mais positivo ou negativo, em relação ao cátodo⁵. Um ano mais tarde, Hallwachs fez importantes observações de que a luz ultravioleta, ao incidir sobre um corpo carregado negativamente, fazia com que este perdesse sua carga, e ao contrário disso, um corpo carregado positivamente não era afetado. Dez anos mais tarde J.J. Thomson e P. Lenard, independentemente, demonstraram que a ação da luz provocava a emissão de cargas livres negativas da superfície do metal. Em 1905, Einstein demonstrou que a energia luminosa não era distribuída continuamente no espaço, mas sim quantizada, como pequenos pacotes de energia, cada qual denominado um fóton⁵.

Einstein propôs a equação básica para emissão fotoelétrica:

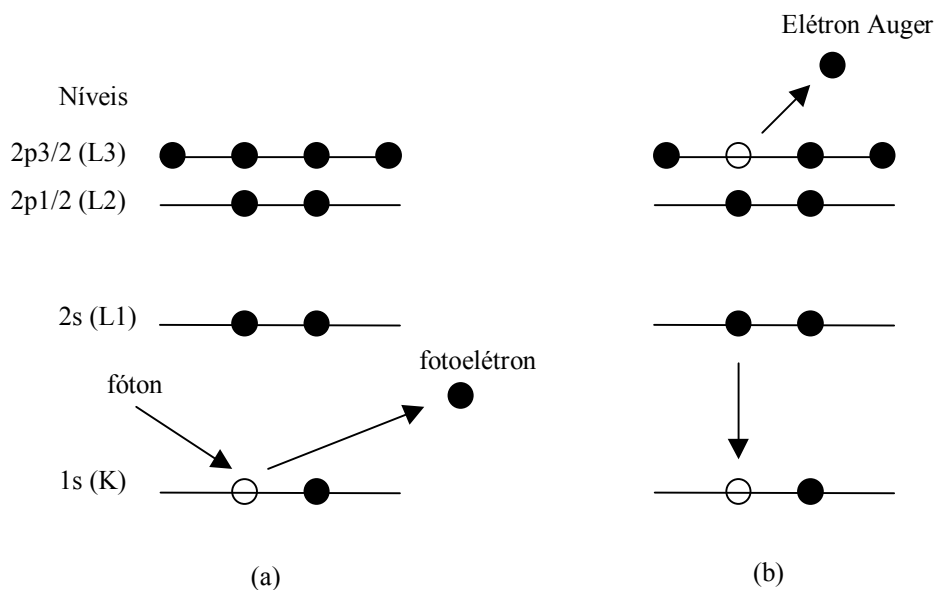
$$E_k = h\nu - \phi,$$

onde E_k é a energia cinética dos fotoelétrons, h é a constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34}$ J.s), $h\nu$ a energia do fóton incidente, e ϕ a função trabalho do material.

Em 1923 o físico francês Pierre Auger foi o primeiro a interpretar o processo de emissão secundária de elétrons, quando estava investigando o efeito fotoelétrico em gases usando uma câmara de nuvens¹², quase ao mesmo tempo à descoberta de Meitner¹³. Em 1953, Lander¹⁴ identificou certos picos na distribuição de elétrons secundários como sendo causados por uma transição de Auger, sugerindo que esses elétrons poderiam ser usados nas análises de superfície. Mas só no final dos anos 60 é que a espectroscopia de elétrons de Auger AES (Auger electron spectroscopy) tornou-se uma técnica analítica de superfície.

A figura-4.1a mostra o processo envolvendo a excitação de um fotoelétron ao irradiar a amostra com raios-x de preferência monoenergético. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação das linhas de emissão dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada da linha de emissão fotoelétrica) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo obter-se informações sobre a composição da superfície⁹. A figura-4.1b mostra um diagrama de níveis envolvendo a ejeção de um elétron de um nível interno causado por um feixe de partículas incidente como fótons. O íon formado eventualmente perde parte de sua energia potencial pelo preenchimento do buraco por um elétron de um nível mais externo, junto com a emissão de um fóton (fluorescência de raios-x) ou a emissão de um terceiro elétron, que deixa o átomo com uma energia cinética característica. Essa energia cinética do chamado elétron Auger é independente da energia da fonte excitadora.

Os elétrons Auger são denominados de acordo com os níveis de energia envolvidos, empregando-se a seguinte notação: K representa a camada eletrônica mais interna e L, M, N representam as camadas mais externas.



Figura—4.1 Diagrama de níveis de energia para (a) XPS e (b) Auger ⁷.

Após a segunda guerra mundial Steinhardt e Serfass na Universidade de Lehigh reativaram as pesquisas em XPS visando executar análises em superfícies químicas. Embora os instrumentos não dessem bons resultados, eles relataram espectros com efeito na superfície em 1951. Até essa época os espectros tinham uma série de bandas com uma razoável definição. Porém, ocorreram avanços na espectroscopia na Universidade de Uppsala, Suécia, durante os anos quarenta⁹. K. Siegbahn desenvolveu uma máquina para XPS capaz de analisar a energia cinética dos elétrons com capacidade de resolução na ordem de 10^{-5} eV. Em 1954 linhas de emissões discretas com suas energias cinéticas estavam completamente resolvidas, correspondentes aos elétrons emitidos do nível de caroço sem perda de energia. Isso permitiu que a energia cinética (E_k) e, conseqüentemente, a energia de ligação (E_B) fossem medidos ao nível de caroço pela primeira vez. Foram também observados resultados de variação do estado químico. Assim o desenvolvimento do XPS em termos instrumentais e uma estrutura teórica para interpretação, pelo grupo de Uppsala, por mais de uma década, foi fundamental.

Começaram a surgir instrumentos comerciais no final dos anos setenta com os primeiros sistemas de ultra alto vácuo (UHV) em 1972. Neste momento começou a ser apreciada a real sensibilidade da superfície em XPS.

Mudanças sistemáticas nos aparelhos no começo dos anos oitenta deram uma alta resolução na sensibilidade de imagens para o XPS, menores que 10 μ m, introduzindo o XPS de alta resolução espacial³.

A medida que a técnica foi sendo aperfeiçoada, importantes estudos sobre a composição química de estruturas das camadas superficiais foram feitas. Essa técnica foi estudada pelo professor K. Siegbahn, onde as primeiras medidas de energia dos elétrons liberados por irradiação de raios-x, para identificar elementos químicos, mas também, compostos químicos foram feitas.

Vários pesquisadores receberam o prêmio Nobel pelas suas pesquisas em áreas correlacionadas a espectroscopia de elétrons. Entre eles estão o Wilhelm Konrad von Röntgen que descobriu os raios X (1895), praticamente de maneira acidental quando estudava válvulas de raios catódicos, ganhando com este feito, o primeiro Prêmio Nobel da História da Física (1901).

Philipp Eduard Anton von Lenard ganhou o Prêmio Nobel de Física (1905) por seu trabalho em raios catódicos.

A descoberta da lei do efeito fotoelétrico por Albert Einstein e demais contribuições para a física teórica fez com ele ganhasse o nobel em 1922 e com as pesquisas e as descobertas na espectroscopia de raios X renderam a Karl Manne Georg Siegbahn o prêmio nobel de Física (1924) por suas pesquisas e descobertas no campo da espectroscopia de raios-X (construiu um espectroscópio a vácuo).

Kai M. Siegbahn recebeu Prêmio Nobel de Física (1981) por sua contribuição ao desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de alta resolução^{8,9}.

Técnica:

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS) é uma técnica sensível ao estado das superfícies. Consiste em irradiar a amostra com raios-x de preferência monoenergético e analisar a emissão de elétrons pela energia como mostra a figura-5.1.

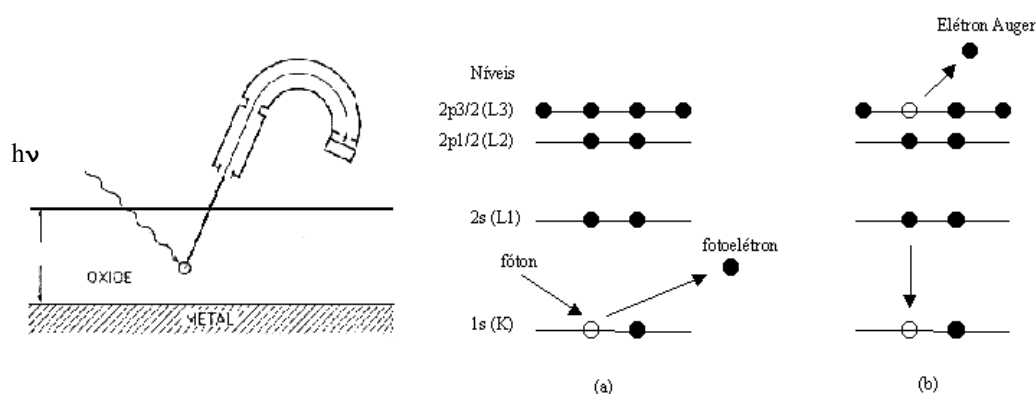


Figura-5.1- Esquema ilustrativo da análise dos elétrons fotoemitidos¹².

Os átomos superficiais das amostras são excitados com fontes de raios-x, utilizando-se as linhas principais do Mg $K\alpha$ (1253,6 eV) ou Al $K\alpha$ (1486,6 eV) com larguras de linhas respectivamente 0,7 eV e 0,8 eV². Essas linhas são as mais intensas e freqüentemente as mais utilizadas, porque com essa energia é suficiente para excitar pelo menos um fotoelétron ao nível de caroço de praticamente quase todos os elementos da tabela periódica³. De acordo com o modelo atômico, os elétrons de um átomo existem em níveis bem definidos em energia, característicos de cada elemento².

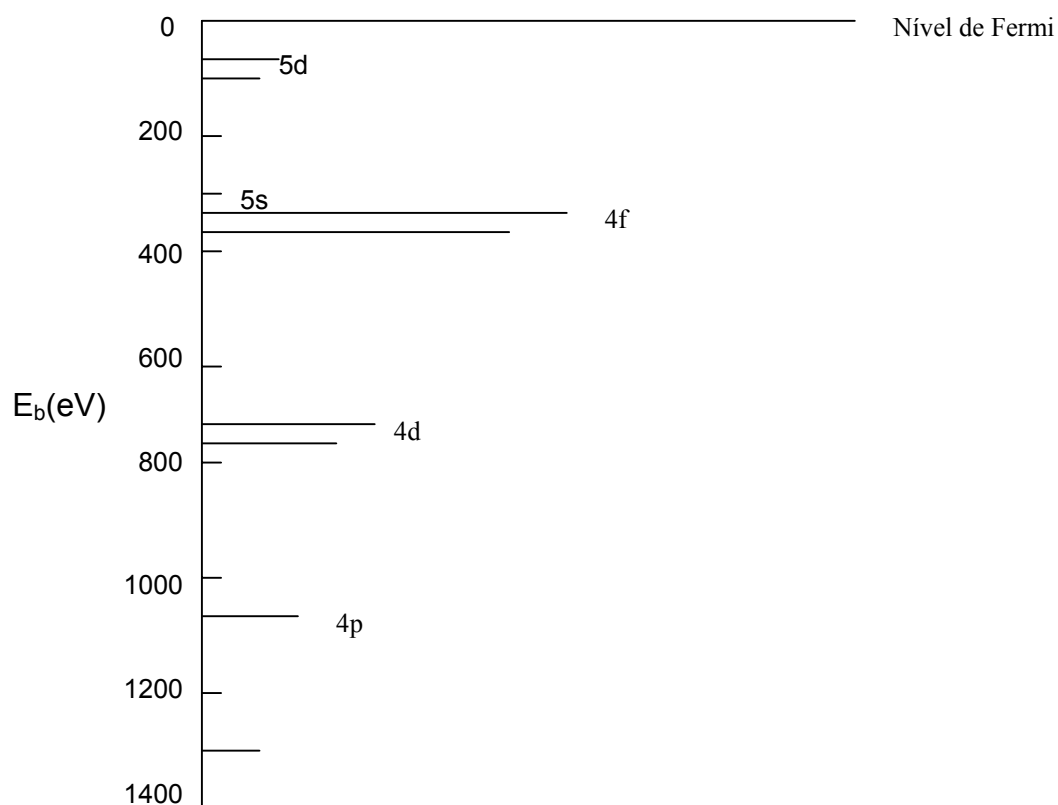
Os fótons de raios-x tem um poder de penetração no sólido na ordem de 1 a 10 micrômetros, dependendo de sua energia e do material. Contudo somente elétrons próximos à superfície da amostra contribuem. A interação dos fótons com os átomos na região da superfície, causa a emissão de elétrons pelo efeito fotoelétrico.

A energia cinética dos elétrons emitidos é dada por:

$$E_K = h\nu - E_b - \phi, \text{ onde}$$

Onde E_K é a energia cinética do fotoelétron emitido, h é a constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), ν é a frequência, $h\nu$ é a energia do fóton, E_b é a energia de ligação do elétron ao átomo e ϕ a função trabalho do material². Essa energia de ligação E_b citada anteriormente é também conhecida como energia de Koopman¹¹.

A energia de ligação é considerada como a diferença de energia entre o estado inicial e final, depois do fotoelétron ter partido do átomo. Como há uma variedade de possíveis estados finais dos íons para cada tipo de átomo, existe uma correspondente variedade na energia cinética dos elétrons emitidos.



Figura–5.2 A energia de ligação (eV) e a ionização da seção de choque para urânio (U) neste diagrama. A energia de ligação é proporcional a distância abaixo da linha que indica o nível de Fermi e a ionização da seção de choque σ é proporcional ao comprimento da linha horizontal⁷.

Algumas energias de ligações representativas para o urânio são mostradas esquematicamente na figura-5.2.

O tamanho das linhas de emissão observadas na figura-5.2 dependem do fator de sensibilidade de cada elemento e de cada nível eletrônico. Cada linha de emissão possui o seu fator de sensibilidade.

O nível de Fermi corresponde a energia de ligação zero (por definição)⁷. Abaixo desse nível, na figura, temos a indicação das relativas energias restantes dos ions após o elétron ter sido emitido ou a energia de ligação desse elétron. As linhas horizontais indicam as seções de choque associadas aos vários processos de ionização.

O espectro de XPS é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados por intervalo de tempo versus a energia de ligação² figura-5.3. A técnica de XPS reproduz diretamente as estruturas eletrônicas desde as camadas mais internas até a camada mais superficial , revelando os elementos presentes na superfície de uma amostra. A profundidade de escape de um fotoelétron é tipicamente limitada a alguns nanômetros, conforme veremos adiante. Com essa técnica é possível analisar praticamente todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He, por que o fator de sensibilidade ASF (Atomic Sensitivity Factors) do lítio (Li 1s) é 0,025. Sendo assim o fator de sensibilidade para os elementos H e He é muito menor⁷.

Habitualmente se reproduz um espectro varrendo todas as energias com baixa resolução (1eV) figura-5.3 , de maneira a detectar todas as linhas de emissão dos elementos característicos que se encontram na amostra. Para analisar os elementos com maior interesse necessita-se uma maior resolução energética figura-5.4.

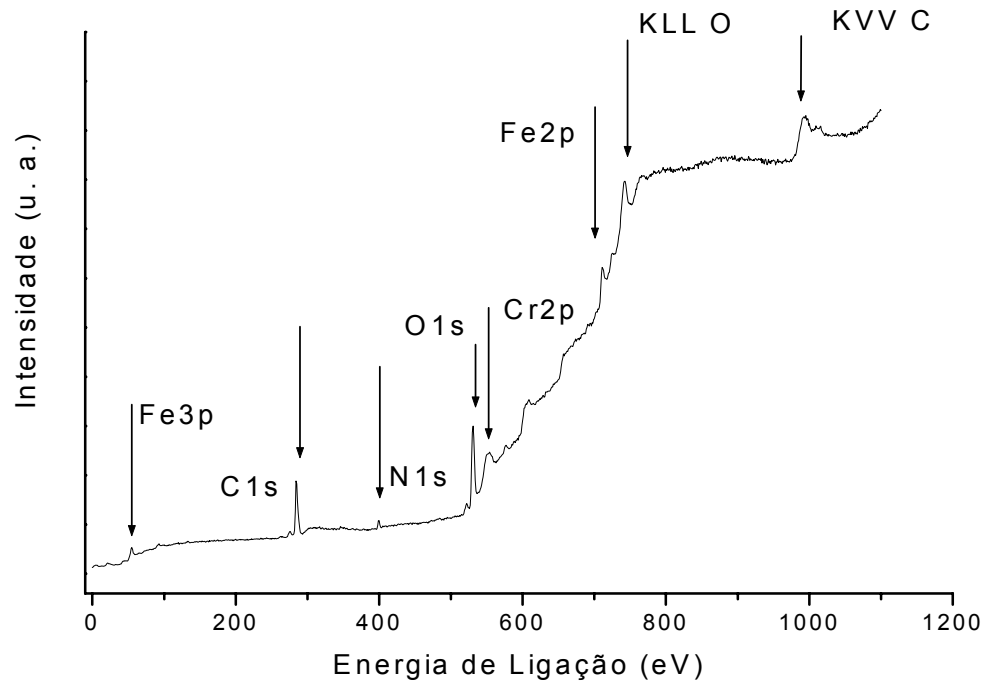


Figura-5.3. Exemplo de uma varredura superficial de uma amostra de um aço austenítico sem desbaste com Ar^+ . Além das linhas de emissão características dos diversos elementos (C, N, O, Cr, e Fe) são identificadas linhas Auger características do carbono e oxigênio.

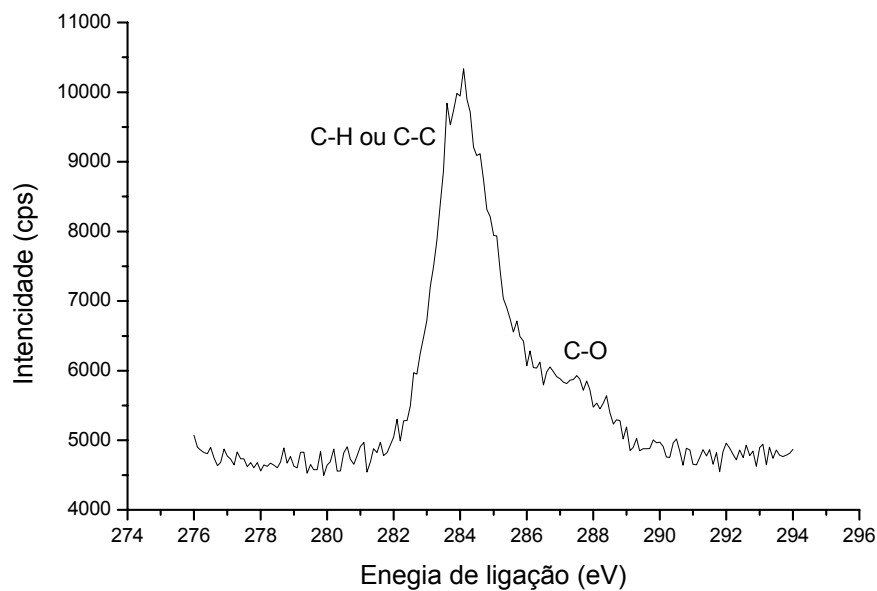


Figura-5.4 Exemplo de uma varredura em detalhe específica da região do Carbono ($\text{C}1s$) de uma amostra de um aço austenítico sem desbaste com Ar^+ .

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligações dos picos dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada da linha de emissão fotoelétrica) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informação sobre a composição da superfície⁹.

Em XPS é muito importante levar em conta a separação spin órbita, pois diversas linhas de emissão aparecem na forma de dubletos Além disso essas linhas trazem informações sobre o estado químico (apêndice I).

A posição exata de uma linha de emissão fotoelétrica indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios de rede estrutura molecular, etc.) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofrida pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos.

As linhas de emissão fotoelétricas aparecem no espectro sobre um fundo (background) de elétrons secundários e a presença de um buraco de caroço após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação das linhas de emissão e o surgimento de picos satélites.

Após a fotoionização há sempre uma probabilidade finita que o íon resultante permaneça em um estado excitado, poucos elétrons-volts acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre, assim, uma perda de energia cinética, correspondente à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de um a linha satélite a uma energia de ligação aparente um pouco maior do que a linha de emissão principal. As linhas fantasmas resultam dos raios-x de outro elemento que não a da fonte excitadora. Por exemplo, linhas fantasma surgem de alumínio em uma fonte de magnésio, e vice-versa, em um ânodo dual Al/Mg. As linhas de plasmons surgem devido à interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do material analisado. Os elétrons que atravessam um sólido podem excitar esses elétrons. As perdas de plasmons

resultam em uma série de linhas no espectro espaçadas igualmente acima da linha de emissão principal.

Todas essas estruturas do estado final podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado.

Os elétrons com energia cinética 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são de apenas algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0nm). A chamada “curva universal”, mostrada na figura-5-5, representa a dependência da profundidade de escape em Å para diferentes materiais em função da sua energia cinética (em eV).

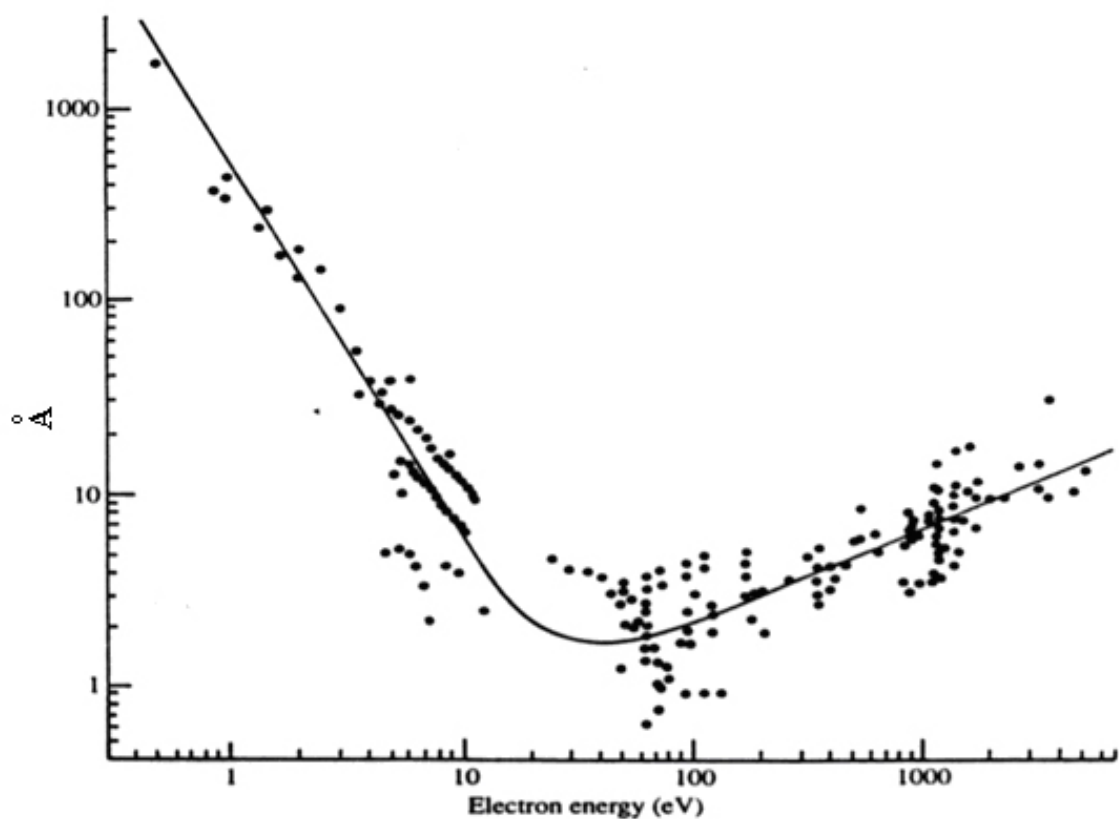


Figura-5.5 Profundidade de escape versus energia¹⁰.

Elétrons que escaparam sem perda de energia devem ter sido originados em camadas muito finas. Quando um elétron da camada de valência é removido, os elétrons que permanecem são mais atraídos pelo núcleo, isto é,

aumentando a energia de ligação das camadas mais internas permitindo a determinação do estado do átomo.

Entre as vantagens do XPS ou ESCA como técnica de análise superficial podemos citar como sendo uma técnica não destrutiva das amostras. É sensível a praticamente a todos os elementos e é uma das poucas técnicas que fornece informação sobre a natureza química da ligação².

Além disso, cada elemento tem um único grupo de energia de ligação. Então o XPS pode ser usado para identificar e determinar a estequiometria dos elementos na superfície⁷.

Referências:

1. Damiani, F.; Tatsch, P.J.; Neli, R. R., X-Rays Photoelectron Spectroscopy XPS/ESCA, 2000, p. 1-24.
2. Castro, Sandra C. de; Landers, R.; Rogers, J.D.; Sundaram, V.S.; *Análise de Superfícies e Interfaces*, p.1-72.
3. Briggs, D., *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, p.14-37, 1998.
4. Catálogo VG Microtech Instruments for Surface Analysis, Operating Manual, **vol.1**, p.1-10, cap.1
5. Tipler P., *Ótica e Física Moderna*, **vol.4**
6. Harvey, E., *White Introduccion a la Fisica Atomica y Nuclear*.
7. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bombem, K. D. , *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, p. 9-252 1995.
8. <http://www.sobiografias.hpg.ig.com.br/RoINobF1.html>, 25 abril 2005.
9. Pedro A P. Nascente, *Análise de Superfície por Espectroscopia de Elétrons. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **vol.17**, p.17-22, 1998.
10. http://bolt.lakeheadu.ca/~physwww/facNstaff/gallagher/surface_grp/LEED.html, 03 maio 2005.
11. D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Cambridge Solid State Science Series, Modern Techniques of Surface Science – Second Edition*.
12. P. Auger; *Comp. Rend. (Paris)* **vol.177**, p.169, 1923.

13. L. Meitner; Z. Phys. **vol.17**, p.54, 1923.

14. J.J. Lander; Phys. Ver. **vol.91**, p.1382, 1953.

15. http://www.si-ontario.utoronto.ca/facilities/sionXPS/sionXPS_principles.htm

Instrumentação:

O equipamento usado para efetuar a coleta dos dados desta dissertação é um Multilab ESCA3000 figura-6.1 e esta localizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) na Universidade Federal do Paraná (UFPR)/LACTEC.

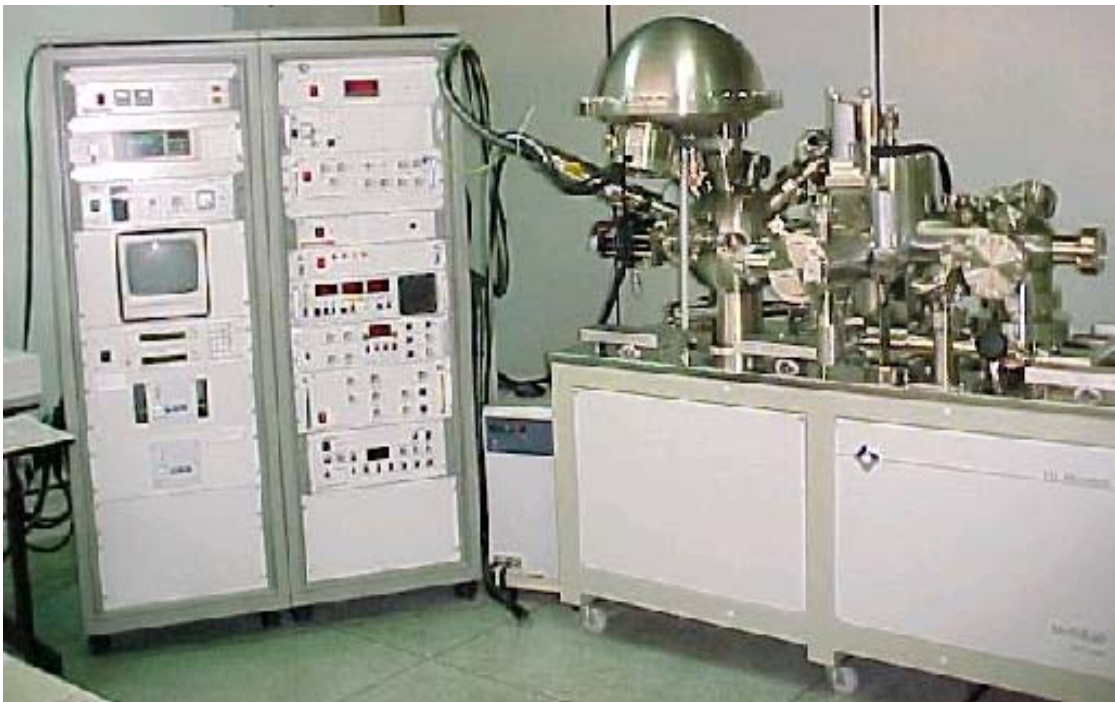


Figura-6.1 Multilab ESCA3000-UFPR-LSI (Laboratório de Superfícies e Interfaces).

XPS se caracteriza pela irradiação da amostra com raios-x e a análise da energia dos elétrons fotoemitidos gerados na superfície da amostra.

O ESCA-3000 é composto por uma câmara de análise figuras 6-2 e 6.3 onde se encontram os seguintes equipamentos: uma fonte de raios-x, podendo-se utilizar o raios-x de alumínio ou magnésio para analisar a amostra,

um canhão para desbaste, utilizando o gás argônio, um canhão de elétrons, um suporte para amostra com ajuste fino em qualquer direção (XY e θ), um tubo para coletar os elétrons fotoemitidos e uma bomba iônica. Esta câmara opera em um (UHV) ultra alto vácuo na ordem de 10^{-10} mbar.

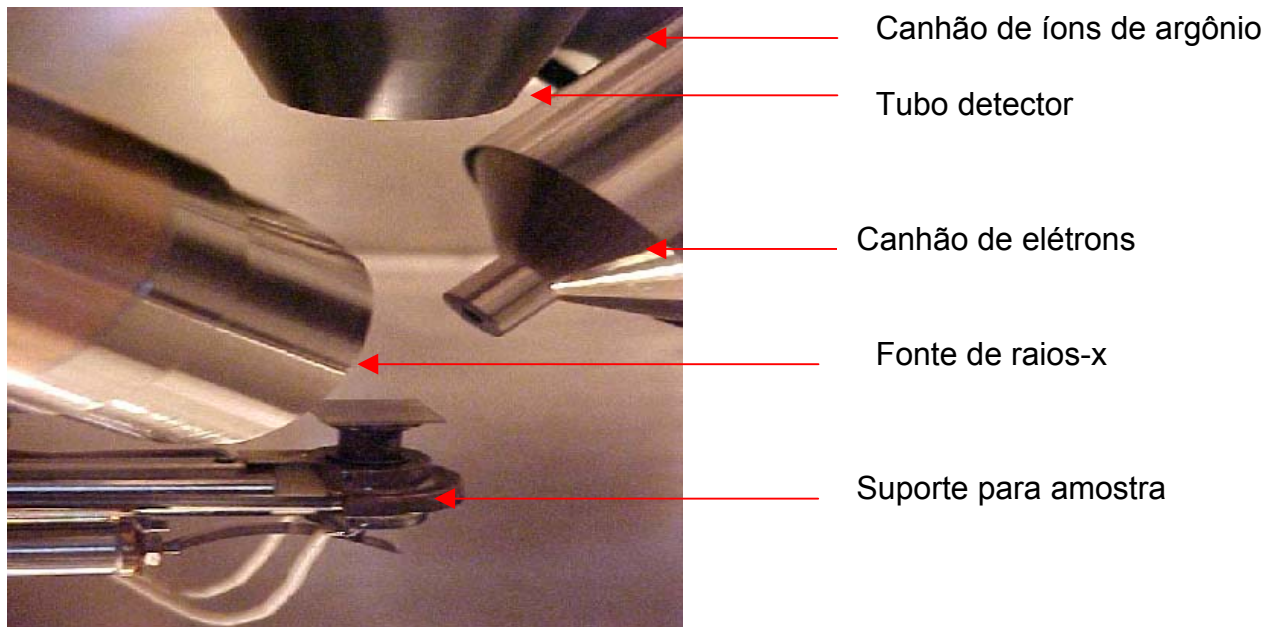


Figura-6.2 Câmara de análise com o suporte de amostra, o canhão de raios-x, o canhão de íons e o canhão de elétrons do ESCA3000.

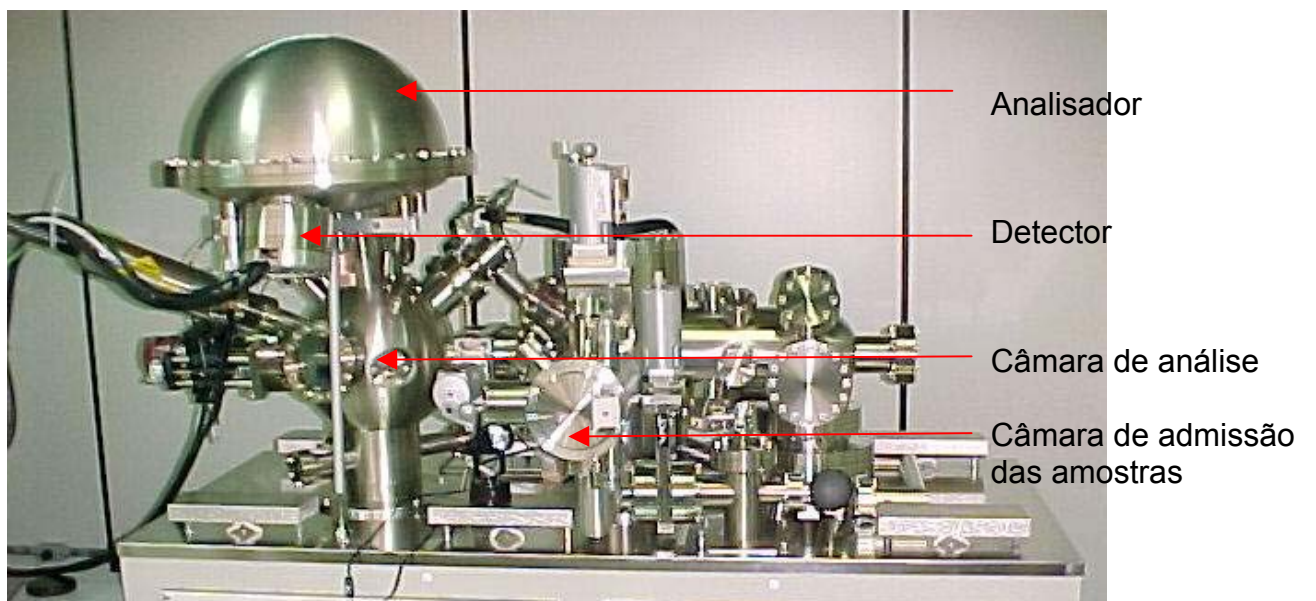


Figura-6.3 Figura esquemática do XPS

As amostras são carregadas no equipamento através da câmara de admissão de mostrada na figura 6.4 aonde podem ser armazenadas até oito amostras. Esta câmara é mantida em um alto-vácuo na ordem de 1×10^{-8} mbar, por uma bomba turbomolecular de 70l/s e uma mecânica.



Suporte para amostras

Figura-6.4 Câmara de carga das amostras do ESCA3000

As amostras, após serem carregadas e colocadas em alto-vácuo, são conduzidas mecanicamente através de um trilho para a câmara secundária, essa câmara é dotada de uma bomba turbomolecular de 250l/s, de bombeamento, auxiliada por um bomba mecânica. O pressão nesta câmara é da ordem de 10^{-9} mbar.

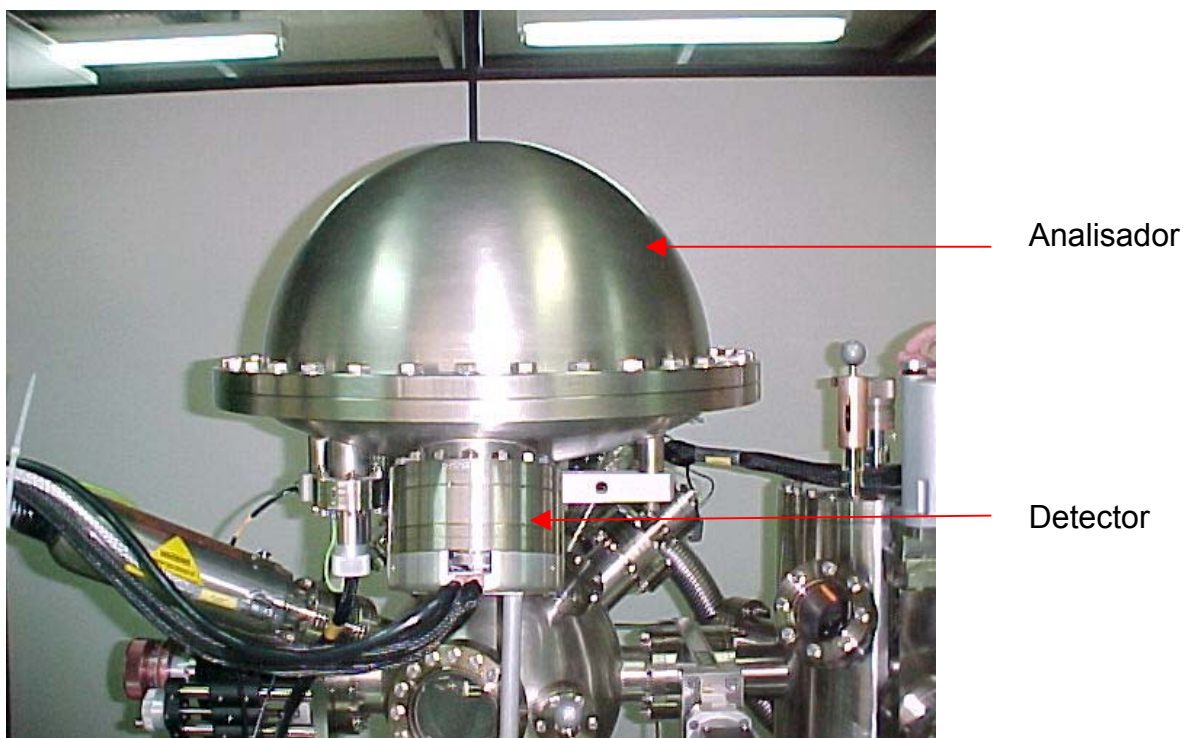


Figura-6.5 Visualização do analisador e do detetor do ESCA3000

6.1 Fonte de raios-x:

A fonte XR3E2 está situada na câmara de análise e consiste de um filamento aquecido (cátodo) emissor de elétrons. Esses elétrons são acelerados pelo campo elétrico em direção do ânodo. Essa câmara é usualmente resfriada por água. Por bombardeamento de elétrons, criam-se buracos nos níveis mais internos dos átomos do ânodo. Esses buracos são preenchidos por transições de níveis mais altos, havendo assim, emissão de raios-x.

Em geral, mais de uma linha de raios-x será emitida pelo material, com larguras diferentes para essas linhas. Os materiais mais usados como ânodo são Al $K\alpha_{1,2}$: 1486,6 eV e Mg $K\alpha_{1,2}$: 1253,6 eV com larguras de linhas respectivamente 0,7eV e 0,8eV².

6.2 Descrição Funcional do equipamento:

A fonte de raios-x opera em 15kV com uma corrente de emissão de 20mA.

Esses elétrons emitidos pelo filamento são rapidamente acelerados em direção ao potencial de alta voltagem do ânodo, colidindo com o ânodo e causando a emissão de raios-x.

Uma janela de alumínio montada no filamento isolador externo protege o campo do ânodo e previne que elétrons perdidos não alterem o experimento. Essa janela também atua como um filtro parcial para linhas de raios-x não desejadas⁴.

6.3 Controle da fonte:

A fonte de raios-x é controlada através da fonte de energia 8025, que controla o nível do potencial aplicado na fonte

6.4 Analisador de Energia dos Elétrons:

A análise da energia dos elétrons é feita num espectrômetro semi-esférico CLAM 4 MDC que mede a distribuição da energia dos elétrons emitidos pela amostra³.

O analisador é, essencialmente, um “filtro” de energia. Uma amostra excitada por raios-x, pode emitir elétrons de qualquer orbital cuja energia seja menor que $h\nu$. Torna-se necessário selecionar esses elétrons.

Dos vários tipos de analisadores, o mais comum é o eletrostático (figura-6.5). Constituem de duas seções semi-esféricas separadas da câmara de amostra e do detector de elétrons por duas janelas: o focalizador de entrada e o de saída².

O analisador funciona como um “filtro” de energia, por onde somente aqueles elétrons com energia específica passaram⁴.

O CLAM 4 MDC é composto por três componentes principais, isto é:

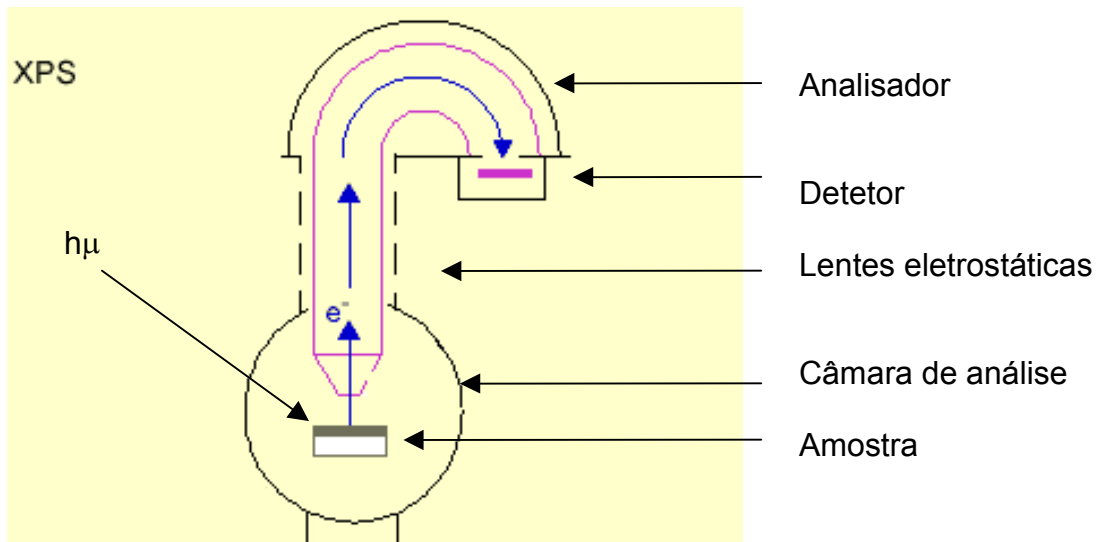


Figura 6.6 Esquema do posicionamento das lentes¹⁵.

6.4.1 Lentes Eletrostáticas:

Os elétrons emitidos da amostra são focalizados na fenda de entrada do analisador CLAM 4 MDC pelas lentes eletrostáticas figura 6.6.

As lentes atuam como um filtro de energia permitindo a análise de amostras com diversas espessuras.

O analisador CLAM 4 MDC tem duas lentes variantes:

6.4.1.1 Lentes LNo4:

Lente de funcionamento prolongado que acelera os elétrons que penetram na lente.

6.4.1.2 Lentes LNo5:

Uma lente eletrostática de multi-técnica com vários módulos selecionáveis para área pequena, área grande ou ângulo de análise resolvida.

6.4.2 Análise dos elétrons:

O analisador atua como um filtro de banda estreita, que permite a passagem unicamente daqueles elétrons que tenham uma energia específica. Elétrons que entram nas análises estão retardados pelo potencial $-R$ na fenda de entrada antes de alcançar o campo eletrostático. O campo eletrostático esférico é formado por dois hemisférios montados concêntricos que têm potenciais positivo e negativo (H^+ e H^-) com respeito ao potencial de retardo ($-R$). Elétrons com energias altas se movem com velocidade relativamente alta e golpeiam no hemisfério superior, enquanto os elétrons de mais baixas energias são mais facilmente defletidos para o hemisfério inferior. As superfícies dos hemisférios são equipadas para minimizar emissão secundária, assim os únicos elétrons a um nível de energia específico atravessarão o analisador ao detector⁴.

Qualquer elétron que esteja dentro do ângulo sólido de aceitação da fenda inicial, penetra no analisador através dela.

Uma vez dentro do analisador os elétrons descrevem trajetórias determinadas por suas energias e pela voltagem aplicada às placas do aparelho².

Se V é a diferença de potencial entre os hemisférios, pode ser esperado que só os elétrons com energia $h\nu$ possam atravessar o analisador, onde H é uma constante determinada pela geometria do sistema. O valor que HV é chamado de energia de análise ou energia de passagem. Assim, se um elétron deixa a amostra com uma energia cinética (KE), tem-se:

$$KE - R = HV$$

Admitindo a função de trabalho W na análise tem-se⁴:

$$KE = R + HV + W$$

6.4.3 Multi Canal de Detecção:

A detecção dos elétrons que viajam pela fenda de saída do analisador é realizada através do Canal de Multiplicação de Elétrons (Channeltrons). O CLAM 4 MDC é provido de uma reunião com nove canais de detecção .

Elétrons que entram no Channeltron são golpeados e assim causando a emissão de elétrons secundários. Ao serem acelerados no Canal de Multiplicação de Elétrons, os elétrons colidem produzindo um efeito de avalanche repetidamente. Um único elétron pode dar lugar a um pulso que produz até 10^8 elétrons. O ganho do Channeltron é dependente da resistência do circuito do ânodo, do multiplicador e da voltagem aplicada ao dispositivo.

6.5 Fendas Variáveis:

O CLAM 4 MDC está disponível com fendas variáveis para permitir uma resolução de energia variável da análise. Um de quatro tamanhos de fenda (normalmente 5mm, 2mm, 1mm e 0,5mm) pode ser selecionado por meio de um mecanismo de passeio rotativo na parte inferior do analisador.

6.6 Campos Magnéticos Residuais:

Uma bobina é posicionada em volta do analisador podendo ser energizada para contrabalançar os efeitos de quaisquer campos magnéticos residuais dentro do analisador. O CLAM 4 MCD é blindado externamente por um metal que bloqueia campos magnéticos externos.

6.7 Funcionamento:

O analisador CLAM 4 MCD pode ser operado de duas maneiras, isto é:

6.7.1 Pelo Analisador de Energia Constante(AEC):

No modo AEC, a energia de passagem (HV) é constante, independente da energia cinética, e o potencial de retardo é examinado minuciosamente. Este modo geralmente é preferido quando trabalhando com XPS, no qual picos tendem a ter energia cinética alta.

6.7.2 Pela Razão de Retardo Constante(RRC):

No modo, RRC a janela de energia é estreita para valores baixos de energia cinética e larga para os valores de energias cinética mais altos.

Este modo é geralmente usado para o método Auger onde picos tendem a serem mais largos, pois para a energia cinética com valores mais baixos, a resolução tem uma importância menor.

6.8 Canhão de íons EX05:

Em certas amostras, é interessante conhecer não somente a superfície, mas também como varia a sua composição com a profundidade. Para compreender como a composição da amostra varia com a profundidade usa-se um canhão de íons, o qual acelera geralmente íons de um gás nobre como o Argônio (Ar). O feixe de íons incide sobre a amostra e remove átomos dessa superfície. Muitas vezes esse processo de desgaste da amostra é importante, pois é possível mostrar quais elementos químicos fazem parte dessa amostra ou é de um outro processo de absorção². Porém, muitas vezes há uma desvantagem, pois o desgaste químico altera a composição atômica e química da superfície.

O canhão de íons EX05 é uma fonte de íons que tem alto desempenho, para experimentos como Auger, ou XPS.

O canhão de íons EX05 é composto de duas partes principais: a envoltura da fonte de íons e o corpo do canhão. A envoltura da fonte de íons, protege o corpo do canhão incluindo a fonte de íons, dentro da qual dois

filamentos estão montados. Gás, tipicamente argônio, é introduzido na região da fonte pelo conector de gás, montado no fim do canhão.

O corpo do canhão inclui os elementos ópticos, principalmente o extrator, lentes condensadoras, lentes objetivas, abertura e placas de varreduras. O gás que flui da região da fonte de alta pressão na coluna óptica, é bombeado imediatamente depois do extrator de forma diferencial, por uma fenda montada no lado do corpo do canhão. Esse bombeamento do canhão habilita uma baixa pressão na câmara de análises.

6.9 Sistema de Vácuo:

Para evitar que os elétrons emitidos pela amostra sofram perda de energia por colisões, a câmara de análise e o analisador devem estar em baixa pressão, ou seja, em ultra alto vácuo (UHV). A pressão residual do sistema é muito importante e deve ser tal que não contamine a amostra. Isso é garantido usando-se bombas iônicas e turbomoleculares.

Existe uma razão principal que justifiquem a necessidade da manutenção de ultra alto vácuo no ambiente da amostra durante uma análise de superfícies. É desejável começar a investigação com uma superfície que esteja livre de gases adsorvidos. Além disso, a uma pressão de 10^{-12} Pa leva-se aproximadamente 10^4 segundos até que uma monocamada seja adsorvida sobre uma superfície.¹² Por isso é importante que a amostra esteja em um ambiente de UHV.

Resultados e observações principais:

7.1 Introdução

As características da camada passiva dos aços inoxidáveis e como ela é formada, dependem do acabamento superficial que é utilizado. O acabamento mais utilizado nos processos industriais é o ácido nítrico, mas este ocasiona muitos resíduos de poluentes ao meio ambiente. Desta maneira é importante conhecer outros tratamentos superficiais para a formação e estabilidade da camada passiva.

Este trabalho tem como objetivo estudar os aços austeníticos e ferríticos após diversos tratamentos superficiais. Será estudado o comportamento da camada passiva nestes tratamentos por XPS.

7.2 Metodologia

Foram utilizadas neste trabalho amostras do aço ferrítico 430 e austenítico 304 com acabamento final 2B fornecidas pela Acesita. Esse acabamento é referente ao aço inoxidável laminado a frio, recozido, decapado e laminado com cilindros brilhantes.

As amostras possuíam dimensões de 10X10 mm que inicialmente foram todas lixadas com lixa de Sic de granulação 600 para a homogeneização da superfície com acabamento 2B na Acesita. Após o lixamento as amostras foram submetidas aos vários tratamentos superficiais com o intuito de gerar uma camada passiva.

Os aços foram submetidos aos seguintes tratamentos:

HNO₃ 20%; 15 minutos; 60°C

HNO₃ 20% + K₂Cr₂O₇ 2%; 15 minutos; 60°C

H₂O; 15 minutos; temperatura ambiente

H₂O₂; 15 minutos; temperatura ambiente

Todas as amostras, após o tratamento superficial, foram analisadas pela técnica de XPS.

7.3 Análise da Camada Passivadora

A análise foi feita em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 utilizando fonte de raios-x Mg K α de 1253,6 eV, que é a linha mais intensa, à uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 KV. Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-emisférico com resolução de 0,8 eV¹. A calibração da energia foi feita utilizando-se a energia de emissão do Au 4f_{7/2} fixada em 84,0 eV. As correções nas linhas de emissão dos dados coletados foram corrigidas pelo carbono (C1s) a 284,5 eV¹. Foram utilizados íons de argônio para desbastar as amostras durante 5 e 10 minutos. O feixe de íons é “varrido” sobre toda a superfície da amostra numa taxa aproximada de 100 Å/h dependendo do material da superfície. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o programa SPD32 e o software VGX900-W, acoplado ao equipamento.

7.3.1 Análise das amostras 304-2B e 430-2B com seus tratamentos superficiais

Nas figura-7.1 e 7.2 são mostrados vários espectros típicos de aços austeníticos 304-2B e aços ferríticos 430-2B submetidos a diferentes tratamentos superficiais, obtidos pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-x.

Nas amostras foram observados e estudados os elementos carbono, oxigênio, cromo e ferro. As amostras 304 e 430 sem desbaste com íons de argônio apresentaram carbono em excesso nas superfícies. Esse carbono é proveniente da contaminação causada pela exposição ao ambiente e foi verificado um percentual atômico elevado em todas as amostras sem limpeza superficial, como pode ser observado pela tabela-7.1 para o aço inoxidável 304-2B e pela tabela-7.2 para o aço inoxidável 430-2B. Sendo os aços inoxidáveis ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) com uma porcentagem mínima de

10,50% de Cr. Esse elemento é considerado o mais importante nos aços inoxidáveis, pois eleva a resistência à corrosão.

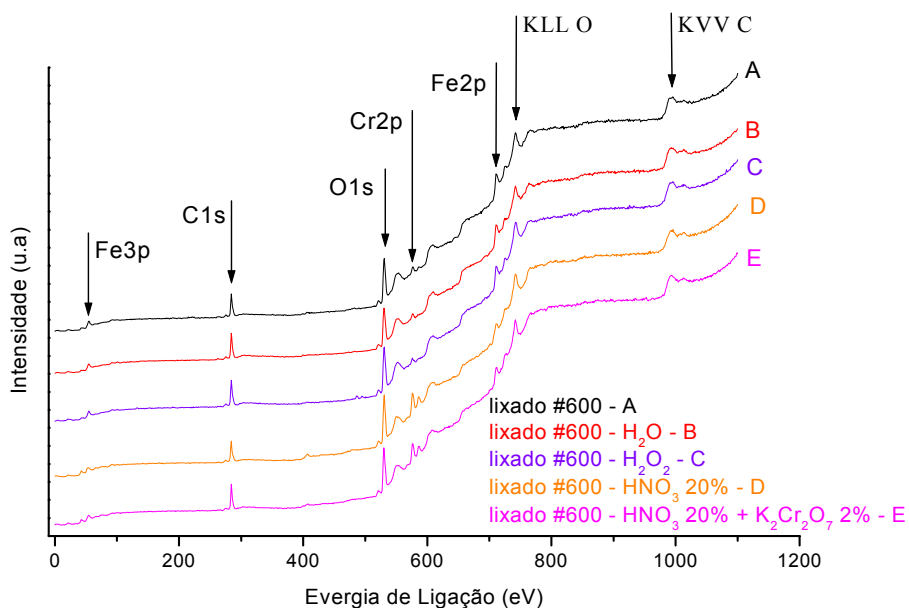


Figura-7.1 Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, sem desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

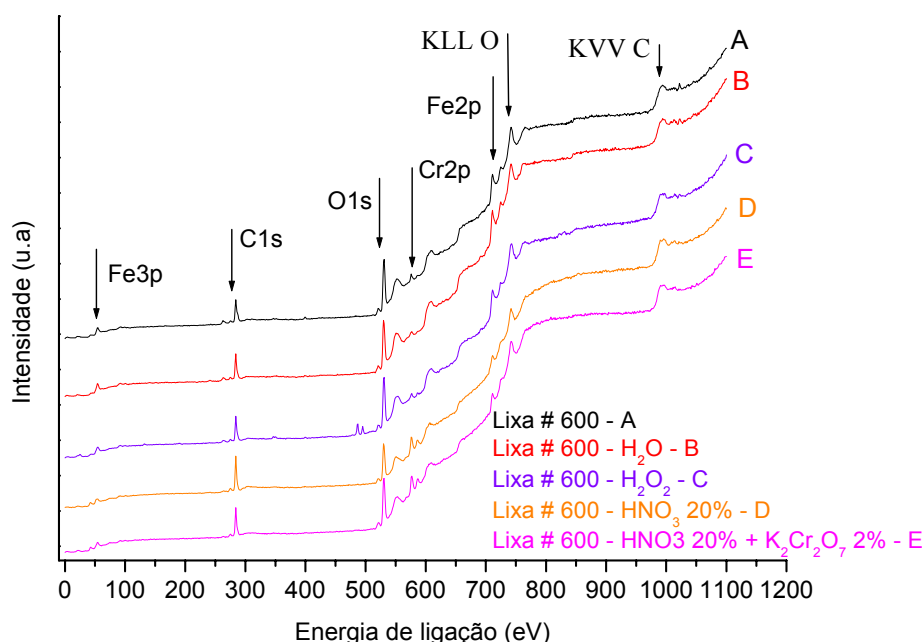


Figura-7.2 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

Também podemos verificar pelas mesmas tabelas-7.1 e 7.2 que as porcentagens atômicas para o elemento ferro foram encontradas em maior quantidade nos tratamentos superficiais lixados em ambos os aço inoxidáveis. Em conseqüência, foi observada uma baixa concentração atômica para o elemento cromo. Esses resultados eram esperados, mostrando que o tratamento provavelmente não conduz a uma camada passivadora eficiente, devido a camada superficial ter sido lixada. Já para os tratamentos com HNO₃ 20% e HNO₃20% + K₂Cr₂O₇ 2% notamos um significativo aumento da concentração do cromo na superfície das amostras. Sendo encontrado uma concentração maior do elemento cromo para o aço inoxidável 304-2B. Com relação aos tratamentos superficiais com H₂O e H₂O₂ não se mostraram tão eficientes como agentes passivadores, tanto para o 304 como para o 430, se comparado com o tratamento lixado, pois ambos os tratamentos apresentaram baixa concentração de cromo na superfície, fator essencial para a proteção superficial.

Tabela-7.1–Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B sem desgaste com íons de argônio.

Tratamentos	Elementos				
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p	Ni2p
Lixado	55,3%	37,6%	5,5%	1,6%	-----
H ₂ O	58,5%	35,9%	3,7%	1,9%	-----
H ₂ O ₂	57,1%	37,6%	3,6%	1,7%	-----
HNO ₃	49,5%	40,4%	3,4%	6,7%	-----
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	52,9%	37,9%	3,3%	5,9%	-----

Tabela-7.2–Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B sem desgaste com íons de argônio.

Tratamentos	Elementos			
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p
Lixado	52,8%	40,1%	5,2%	1,9%
H ₂ O	55,3%	37,1%	6,0%	1,6%
H ₂ O ₂	51,6%	41,3%	5,4%	1,6%
HNO ₃	63,1%	29,4%	2,6%	4,9%
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	52,4%	40,0%	2,5%	5,1%

O oxigênio nas amostras é devido principalmente à formação de óxido e hidróxido de ferro e cromo na superfície dessas amostras. Dada a resolução do equipamento ser de 0,8 eV não foi possível distinguir entre os óxidos FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄ por que as energias de ligação dos elétrons 2p estão muito próximas. A linha 2p_{3/2} em óxido de ferro possui energia de ligação de 710,9 eV. A figura-7.3 para o aço 304 e a figura-7.4 para o aço 430 mostram as linhas de emissão do ferro (Fe2p) oxidado com maior intensidade para os tratamentos lixado, com H₂O e H₂O₂ em relação aos tratamentos com HNO₃ 20% e HNO₃ 20%+ K₂Cr₂O₇ 2%, como era esperado. Os resultados mostram que para os tratamentos superficiais com H₂O e H₂O₂ existe uma formação maior de óxido de ferro na superfície e também uma baixa concentração de cromo. Isso mostra que para esses tratamentos superficiais não formou uma camada passivante eficaz. Já para os tratamentos com HNO₃ 20% e HNO₃ 20%+ K₂Cr₂O₇ 2%, representados pelas letras D e E respectivamente, mostra o resultado que a concentração do ferro é muito menor na superfície.

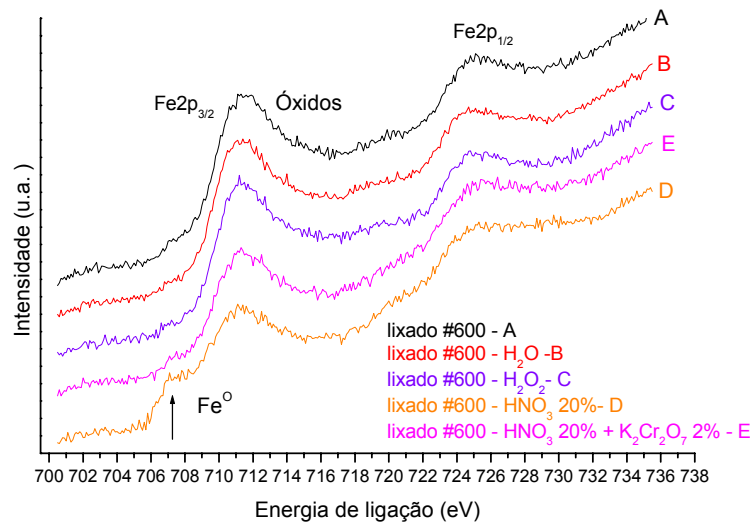


Figura-7.3 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar^+ . Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

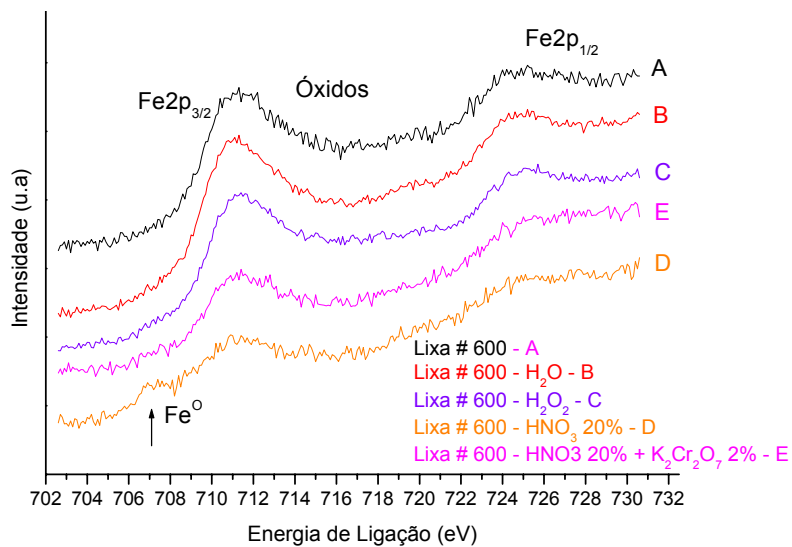


Figura-7.4 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar^+ . Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

Esses resultados foram confirmados pela figura-7.5 para o aço inoxidável 304-2B. Pelos gráficos D e E, respectivamente, da figura-7.5 foram observados concentrações de óxido de cromo na superfície maior que nos outros tratamentos, mostrando que esses tratamentos superficiais são mais eficazes que os outros na proteção contra a corrosão. E pela tabela-7.2 para o aço inoxidável 430-2B notamos que para os mesmo tratamento a concentração também é alta mas menor que a concentração para o 304-2B.

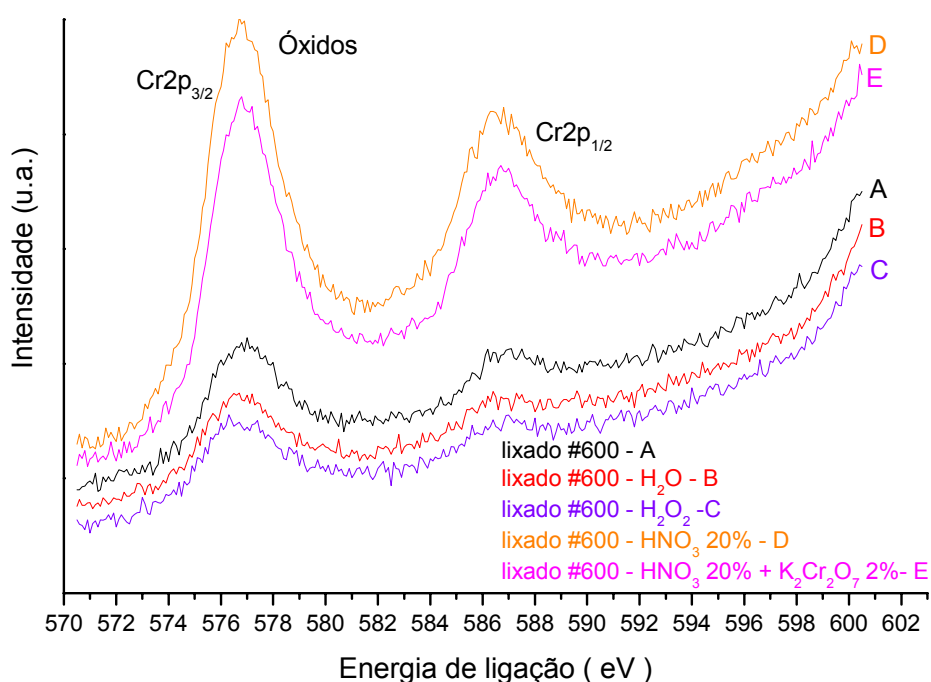


Figura-7.5 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais sem desbaste com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. A componente correspondente ao óxido de cromo é indicada.

Após o bombardeamento das amostras por 5 minutos com íons de argônio, verificou-se uma grande redução na linha do carbono (C1s) para ambos aço inoxidáveis como pode ser observado pela figura-7.6 e pela figura-7.7. Evidenciando que o feixe de íons de argônio foi eficaz na desbaste das superfícies das amostras. A taxa de limpeza do feixe de argônio é de 100Å/h.

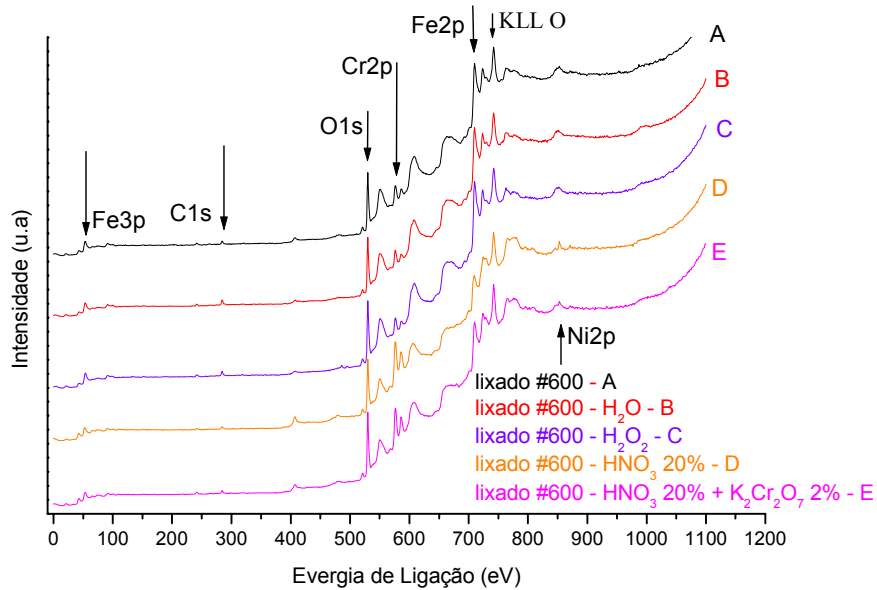


Figura-7.6 Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, com desbaste com íons de argônio por 5 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

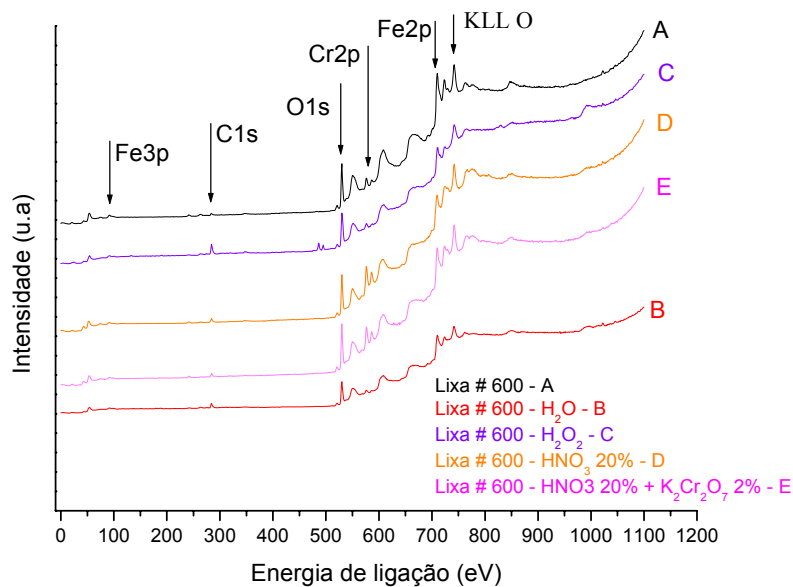


Figura-7.7 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste com íons de argônio por 5 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

Com a limpeza de 5 minutos com o feixe de íons de argônio foi observado um aumento na concentração atômica do ferro, cromo e oxigênio para todos os tratamentos e em ambos os aço inoxidáveis, como pode ser observado pela tabela-7.3 e 7.4. Esse aumento da concentração é devido à limpeza com o feixe de íons e por consequência da redução da contaminação na superfície.

Tabela-7.3 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B com desbaste com íons de argônio por 5 minutos.

Tratamentos	Elementos				
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p	Ni2p
Lixado	12,1%	53,2%	26,7%	8,0%	-----
H ₂ O	20,0%	48,1%	25,1%	6,8%	-----
H ₂ O ₂	13,4%	55,1%	25,4%	6,1%	-----
HNO ₃	9,7%	54,3%	14,8%	19,8%	1,4%
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	9,9%	56,6%	16,2%	16,9%	0,4%

Tabela-7.4–Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B com desbaste com íons de argônio por 5 minutos.

Tratamentos	Elementos			
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p
Lixado	9,2%	57,4%	27,5%	5,9%
H ₂ O	30,3%	48,5%	18,0%	3,2%
H ₂ O ₂	38,9%	45,9%	12,5%	2,9%
HNO ₃	19,8%	52,1%	12,1%	16,0%
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	12,1%	57,2%	17,8%	12,9%

Verificou-se também que para o tratamento lixado e para os tratamentos superficiais com H_2O e H_2O_2 representados nos espectros A, B e C, respectivamente, na figura-7.8 e 7.9 apresentam as maiores concentrações para o óxido de ferro na superfície, mostrando que esses tratamentos não são eficazes para a passivação das amostras no que se refere ao teor ideal de cromo.

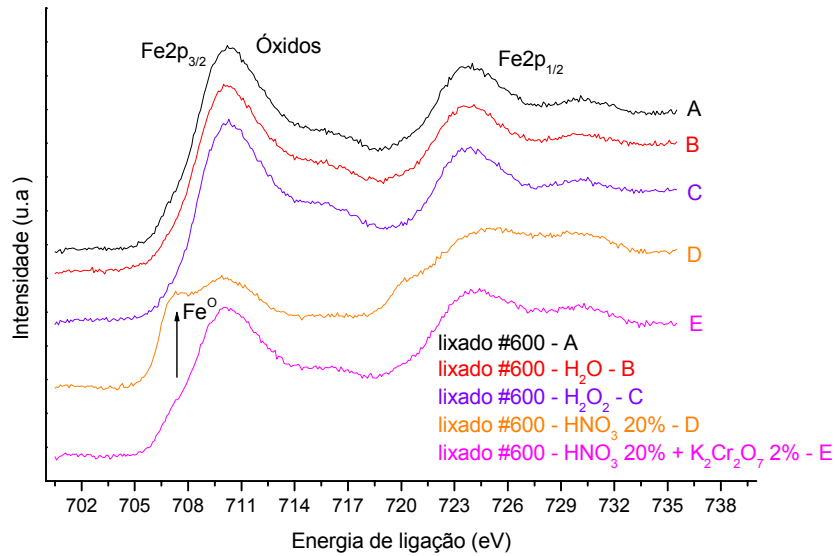


Figura-7.8 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com 5 minutos desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

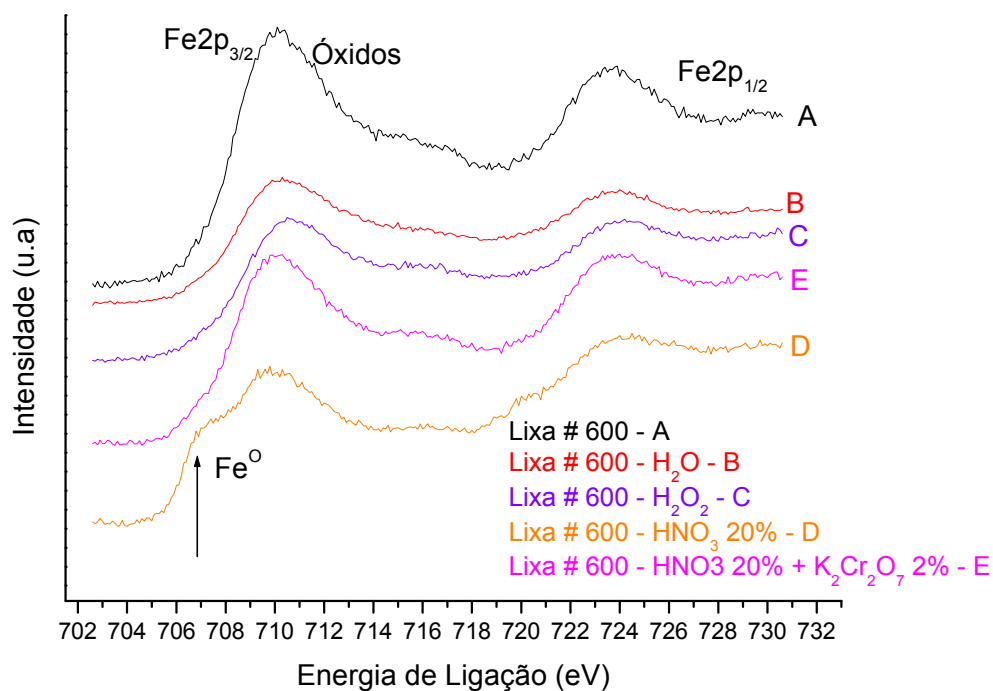


Figura-7.9 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 5 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

Para os tratamentos com HNO₃ 20% e HNO₃ 20%+ K₂Cr₂O₇ 2% foi verificado, como se vê na figura-7.10 e 7.11 um grande aumento na concentração do óxido de cromo na superfície, mostrando que esses tratamentos são mais passivantes que os outros, ou seja, formam um filme protetor melhor contra a corrosão nos aços inoxidáveis.

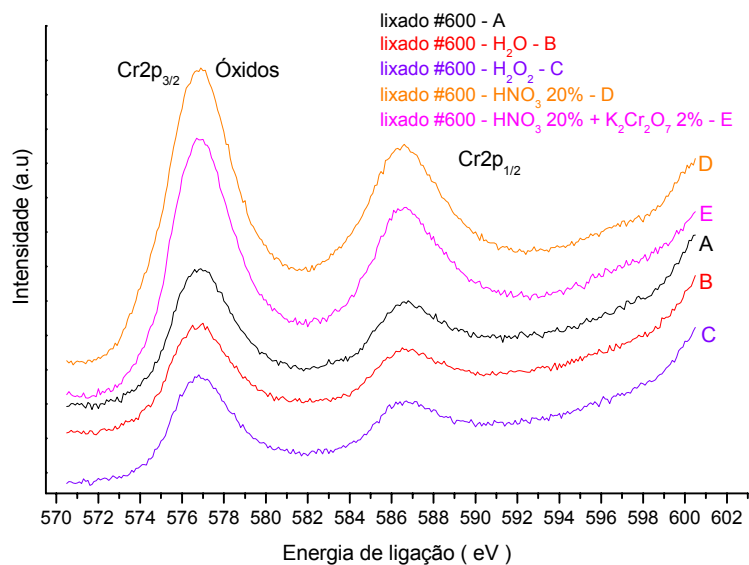


Figura-7.10 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com 5' desbaste com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. A componente correspondente ao óxido de cromo é indicada.

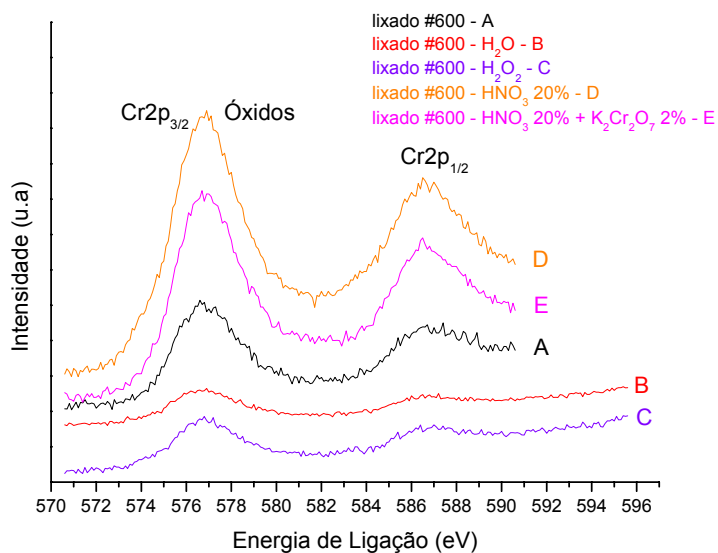


Figura-7.11 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 5 minutos com Ar^+ . Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. A componente correspondente ao óxido de cromo é indicada.

Após a amostra ter sido bombardeada por 5 minutos com feixe de íons de argônio estas amostras sofreram um novo bombardeamento por mais 5 minutos com íons de argônio totalizando 10 minutos de limpeza superficial. Pode-se observar que a presença da linha do carbono (C1s) foi bastante reduzida na figura-7.12 para o aço inoxidável 304 e pela figura 7.13 para o aço inoxidável 430 e pelos cálculos mostrados na tabela-7.5 e 7.6 respectivamente.

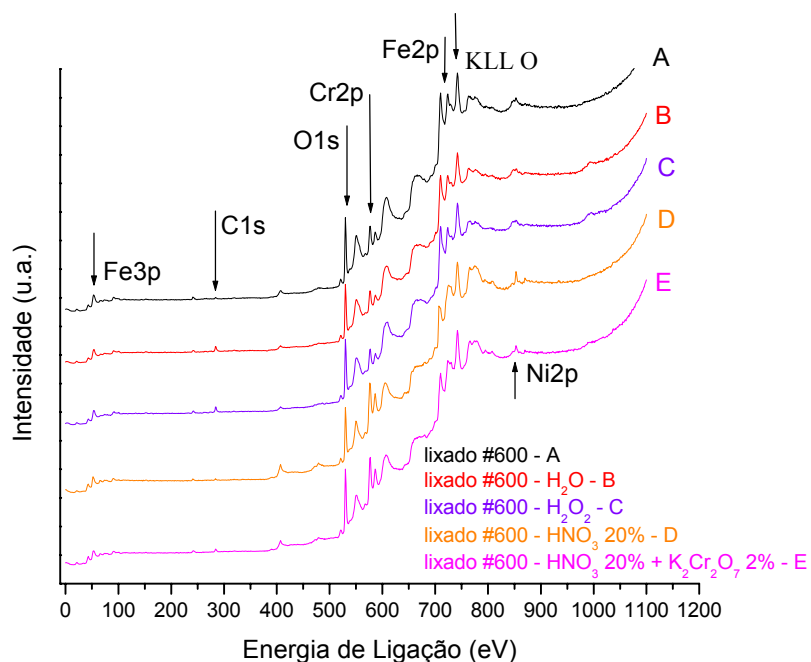


Figura-7.12 Espectros de XPS para a amostra 304-2B, com vários tratamentos superficiais, com desbaste com íons de argônio por 10 minutos. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

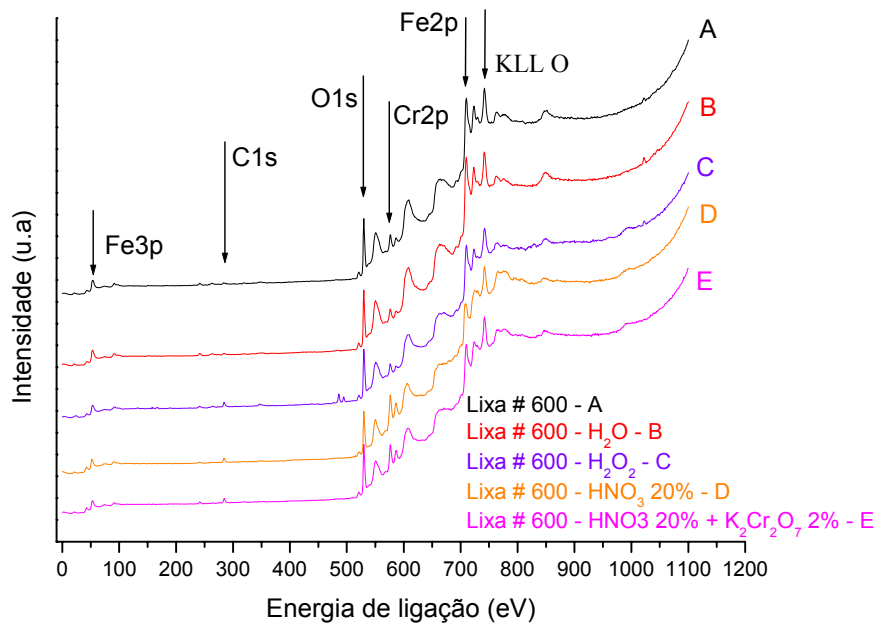


Figura-7.13 Espectros de XPS para a amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

Pelos resultados das tabelas-7-5 e 7.6 para o aço inoxidável 304 e 430 respectivamente, podemos concluir que após um bombardeamento com íons de argônio por 10 minutos verificou-se uma grande quantidade de óxido de cromo na camada passiva. O tratamento superficial com HNO₃ 20%, mostrou-se ser o mais eficaz devido a uma preferencial oxidação do cromo na superfície do aço inoxidável devido ao processo de passivação. Além disso o aço inoxidável 304 apresentou uma quantidade maior de cromo, na forma de óxido, na superfície em relação ao 430. Essa resultado mostra que o aço inoxidável 304 passiva melhor que o 430.

Tabela-7.5– Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 304-2B com desbaste com íons de argônio por 10 minutos.

Tratamentos	Elementos				
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p	Ni2p
Lixado	4,8%	55,3%	26,8%	12,4%	0,7%
H ₂ O	16,2%	50,5%	23,3%	10,0%	-----
H ₂ O ₂	12,6%	55,2%	22,9%	9,3%	-----
HNO ₃	4,8%	53,4%	15,1%	24,7%	2,0%
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	8,7%	57,7%	13,5%	18,1%	1,3%

Tabela-7.6– Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície das amostras do aço inoxidável 430-2B com desbaste com íons de argônio por 10 minutos.

Tratamentos	Elementos			
	C1s	O1s	Fe2p	Cr2p
Lixado	4,6%	44,2%	45,5%	5,7%
H ₂ O	4,8%	56,9%	32,2%	6,1%
H ₂ O ₂	18,1%	52,4%	23,8%	5,7%
HNO ₃	16,8%	48,6%	16,5%	18,1%
HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇	13,8%	53,7%	19,4%	13,1%

Com a limpeza por 10 minutos com íons de argônio na superfície foi possível mostrar que o filme passivo é composto por óxido de ferro e cromo. A linha de emissão observada para o níquel (Ni2p), pela figura 7-12, não faz parte da camada passiva³. Os tratamentos que apresentaram as melhores concentrações atômica de cromo foram as com HNO₃ 20% e HNO₃ 20%+ K₂Cr₂O₇ 2%.

Outro resultado observado pelas tabelas-7.5 e 7.6 mostram que existe uma grande quantidade de oxigênio na forma de óxido e/ou hidróxido de ferro e de cromo presente nas superfícies das amostras. Podemos verificar também

pela tabelas-7.5 e 7.6 que os tratamentos lixado, com H_2O e com H_2O_2 apresentaram pouca concentração de cromo, para os dois tipo de aços inoxidáveis mostrando que esses tratamentos não são eficazes na passivação dos aços inoxidáveis

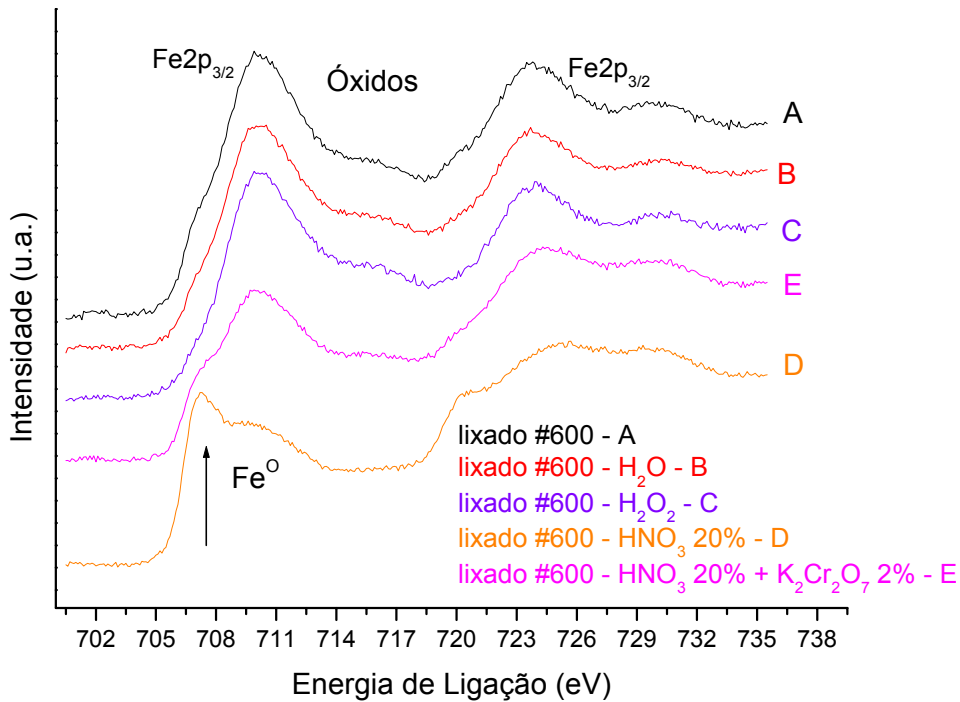


Figura-7.14 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do ferro da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com Ar^+ . Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

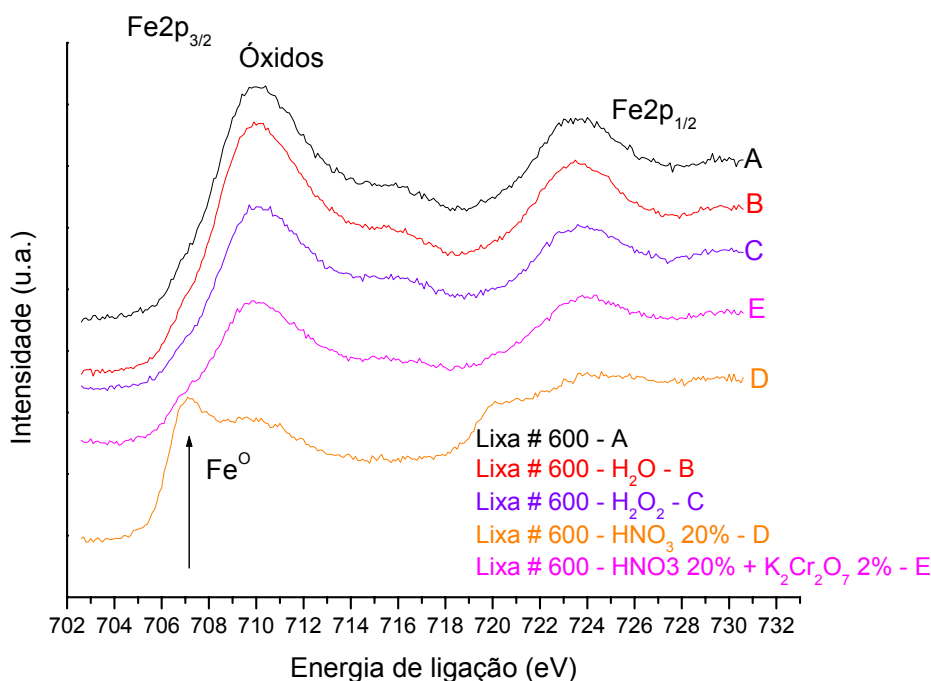


Figura-7.15 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do Ferro da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais e com desbaste de 10 minutos com Ar⁺. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao ferro metálico e óxido são indicadas.

As figuras-7.14 e 7.15 apresentam os espectros em detalhe, referentes as linhas 2p do ferro para todos os tratamentos em ambos os aços inoxidáveis. Como pode ser observado, há diferenças entre os diversos tratamentos superficiais. A amostra lixada mostrada no espectro A apresenta grande quantidade de ferro no estado oxidado. Os tratamentos com água e peróxido de hidrogênio representados pelos espectros B e C respectivamente, não apresentaram mudanças significativas nos picos do ferro em relação à amostra lixada, apresentando praticamente a mesma quantidade de ferro na superfície. Esses resultados mostram que esses tratamentos são pouco eficientes como passivadores.

Pela análise da figura-7.14 e 7.15 é possível concluir que os espectros A, B e C correspondem as maiores concentrações de óxido de ferro e,

conseqüentemente, foram os tratamentos que apresentaram as piores passivações ao possuírem pouco cromo superficial, ou seja, esses tratamentos são menos eficazes contra a corrosão no aço inoxidável.

Verificou também que as amostras tratadas com HNO₃ 20% e também com HNO₃ 20%+ K₂Cr₂O₇ 2%, apresentaram os maiores concentrações de cromo mostradas pelos espectros D e E respectivamente nas figuras-7.16 e 7.17. Esses resultados estão de acordo com o espectro do ferro com desgaste de 10 minutos nas figuras-7.14 e 7.15, confirmando que há uma dissolução seletiva do ferro e uma oxidação preferencial do cromo. Essa oxidação do cromo indica que o filme é mais resistente à corrosão. Os tratamentos com água e peróxido de hidrogênio, representados pelos espectros B e C respectivamente da figura 7.16 e 7.17, não apresentaram alterações com relação à amostra lixada (espectro A) apresentando baixa concentração de cromo.

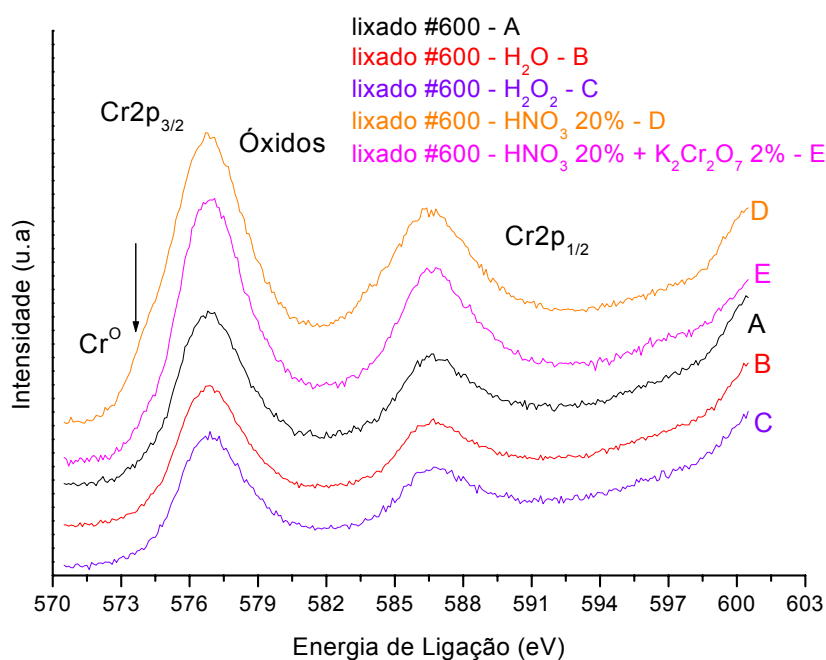


Figura-7.16 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desgaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao cromo metálico e óxido são indicadas.

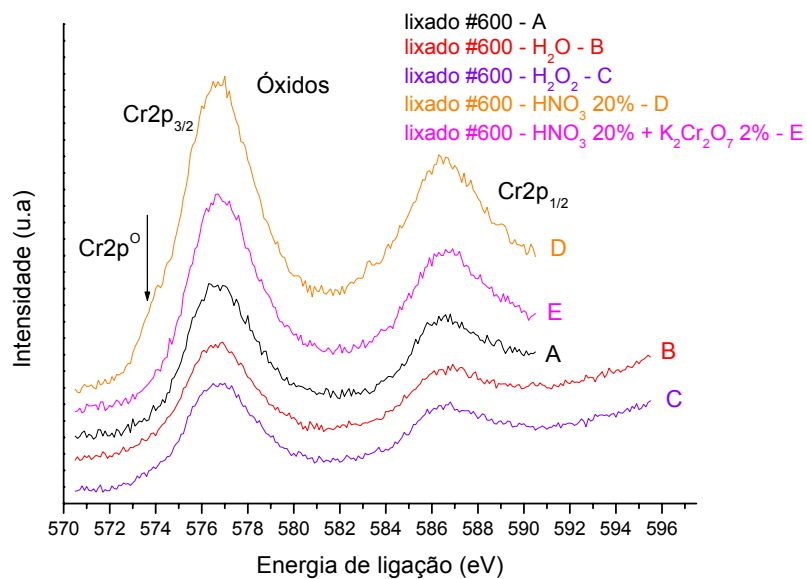


Figura-7.17 Espectros de XPS para a região das linhas 2p do cromo da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de Argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização. As componentes correspondentes ao cromo metálico e óxido são indicadas.

A figura-7.18 mostra o espectro das linhas 2p do ferro deconvoluído pelo programa SPD32² para as amostras do aço 304-2B. Em 707,1 eV foi obtido do sinal do ferro metálico assim como o sinal do óxido e hidróxido em 709,2 eV e 711,3 eV, respectivamente³. O forte sinal do ferro metálico para o tratamento com HNO₃ a 20% com 10 minutos de limpeza com Ar⁺ não indica que temos uma quantidade reduzida de óxido na superfície mas uma camada passivadora menos espessa. O aço inoxidável 304-2B apresentou uma camada passiva mais fina em relação ao 430-2B. No processo de desbaste pode ocorrer um desbaste preferencial do oxigênio, ou, possivelmente um desbaste do óxido de ferro e uma deposição do ferro metálico pelo feixe de íons sobre a superfície. Esse fenômeno não ocorre com tanta intensidade para o cromo.

Para as amostras do aço inoxidável 430-2B as linhas de emissão do ferro foram também deconvoluídas pelo programa SPD32 e foram obtidos sinais referentes ao ferro metálico em 706,32 eV e para o sinal do óxido e

hidróxido de ferro 708,34 eV e 710,62 eV respectivamente, como pode ser observado pela figura-7.19.

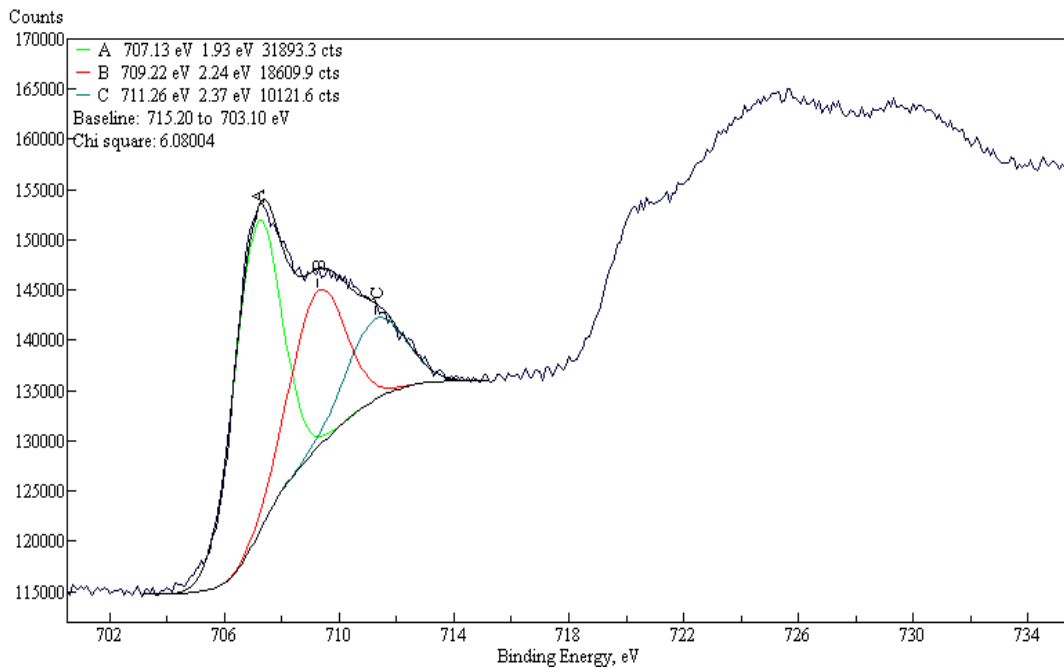


Figura-7.18 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do ferro para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 304-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺.

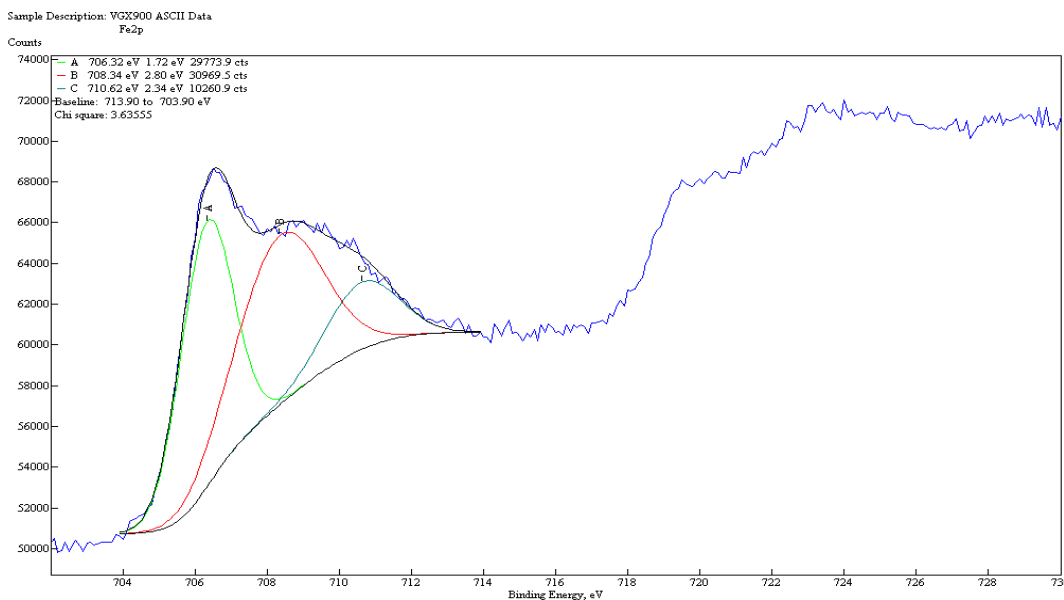


Figura-7.19 Espectro com a deconvolução das linhas 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 430-2B com limpeza de 10 minutos com Ar⁺.

Podemos concluir que o aço inoxidável 430-2B possui uma camada de óxido de ferro maior do que o aço 304-2B.

Com relação a análise do espectro obtido pelo programa SPD32 do cromo foi possível observar sinais referentes ao cromo metálico na energia de ligação de aproximadamente 574,1 eV e sinal do cromo oxidado com energia 576,4 eV, como pode ser observado na figura-7.20 e para a amostra 430-2B foi observado um sinal de cromo metálico em 574,3 eV e sinal do cromo oxidado em 576,3 eV, como pode ser observado pela figura-7.21. Mostrando que existe uma grande quantidade de óxido de cromo na superfície, ou seja, na camada passiva. Não foi observado um sinal referente ao cromo em forma de hidróxido³.

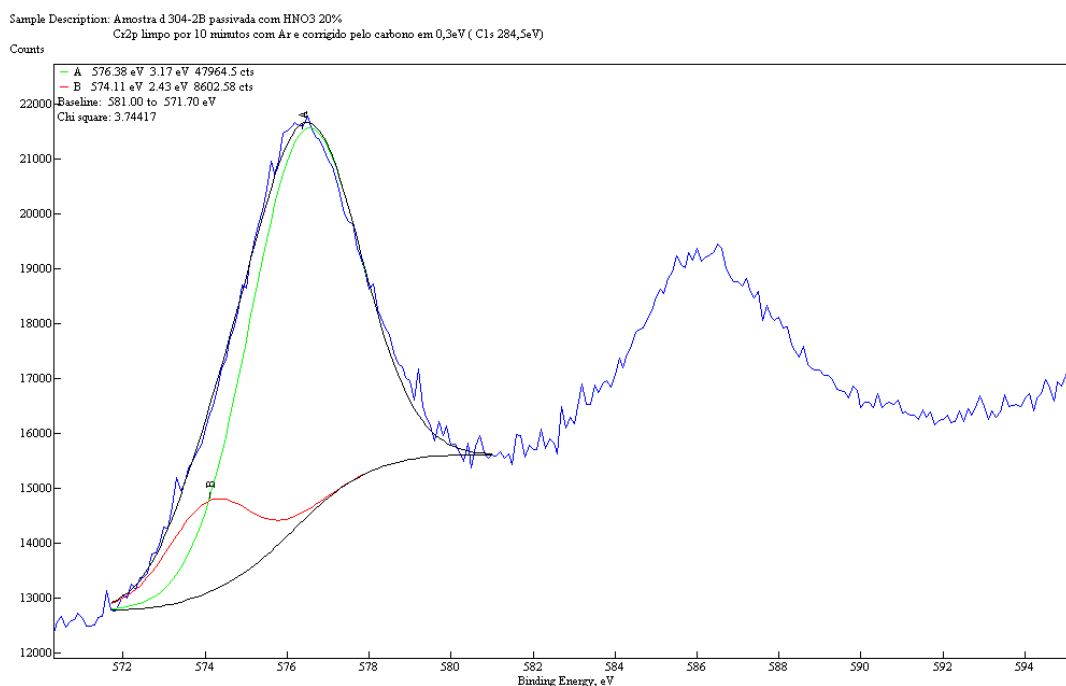


Figura-7.20 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 304-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺

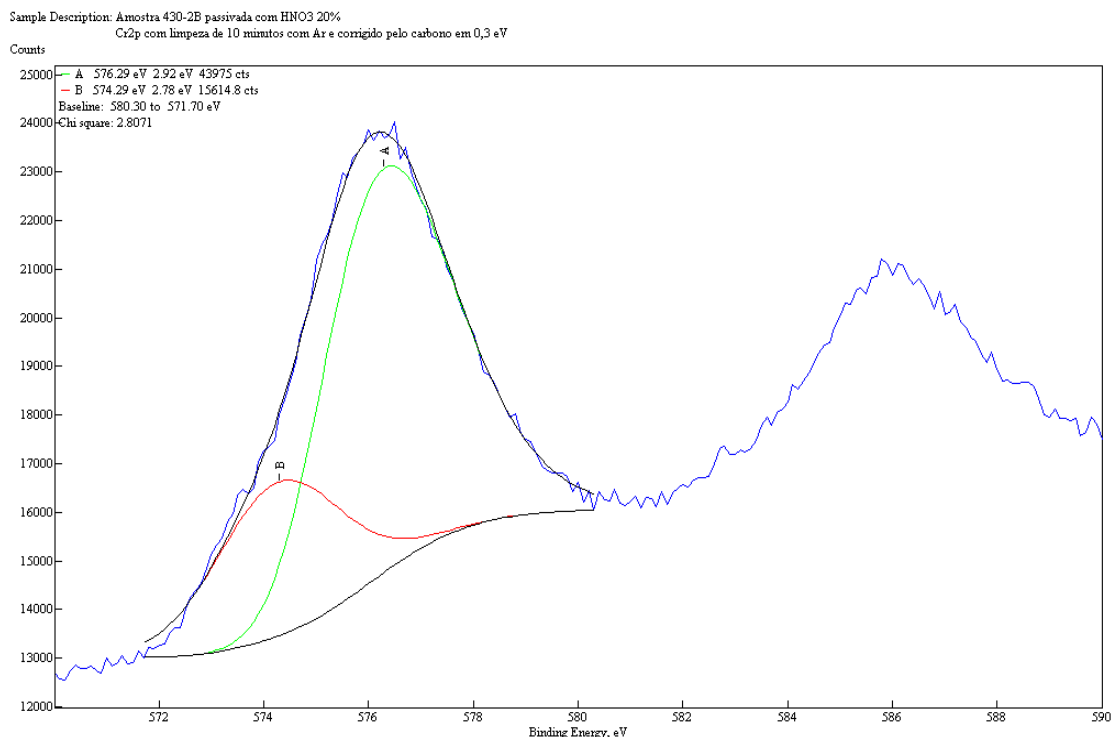


Figura-7.21 Espectro com a deconvolução dos picos 2p do cromo para o tratamento com HNO₃ a 20% da amostra 430-2B com 10 minutos de limpeza com Ar⁺

A figura-7.22 para o aço inoxidável 304-2B e a figura-7.23 para o aço inoxidável 430-2B mostram as concentrações superficiais do cromo nos cinco tratamentos, verificando-se que as amostras tratadas com ácido nítrico e também com a ácido nítrico mais dicromato de potássio apresentam as maiores concentração de cromo.

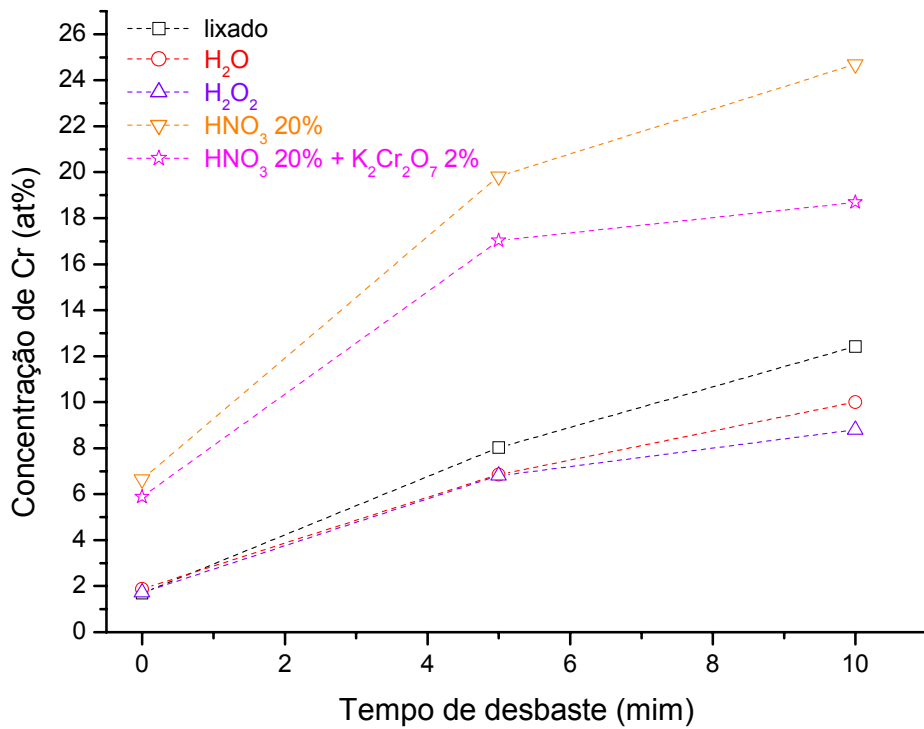


Figura-7.22 Gráfico da concentração atômica do cromo na superfície do aço austenítico 304-2B para diferentes tratamentos superficiais em função da limpeza superficial com íons de argônio.

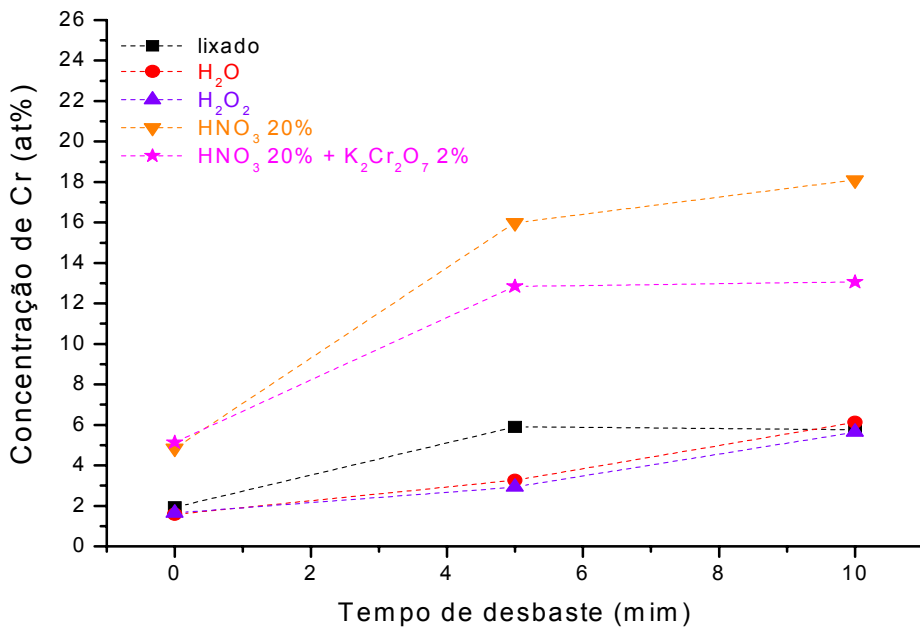


Figura 7-23 Gráfico da concentração atômica do cromo na superfície do aço ferrítico 430-2B para diferentes tratamentos superficiais em função da limpeza superficial com íons de argônio.

Para os resultados com os espectros da linha do O1s foi verificado que esta é composta principalmente por duas componentes. Em 530 eV que corresponde ao oxigênio presente nos óxidos metálicos de ferro e cromo e em 532 eV, aproximadamente, pode ser associado ao oxigênio presente nas hidroxilas destes metais¹, figura-7.24. Comparando as amostras, nota-se que o tratamento com peróxido e água evidenciou a componente de mais alta energia referente ao grupo hidroxila, o que era esperado para este tratamento.

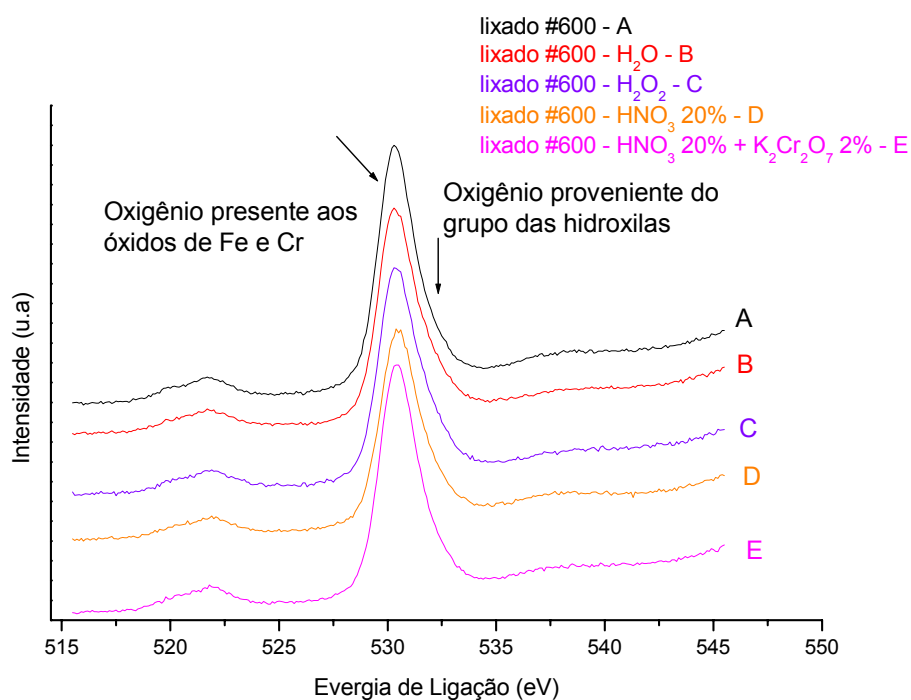


Figura-7.24 Espectros de XPS para a região das linhas 1s do oxigênio da amostra 304-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos com íons de argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

Com referência à linha do O1s para a amostra 430-2B vemos principalmente duas componentes, uma com relação ao oxigênio presente nos óxidos de cromo e ferro com sua linha em 531,2 eV outra com relação ao hidróxido em 531,7 eV, figura-7.25 Esse resultado confirma a presença de óxido de cromo e óxido e hidróxido de ferro e no filme passivo.

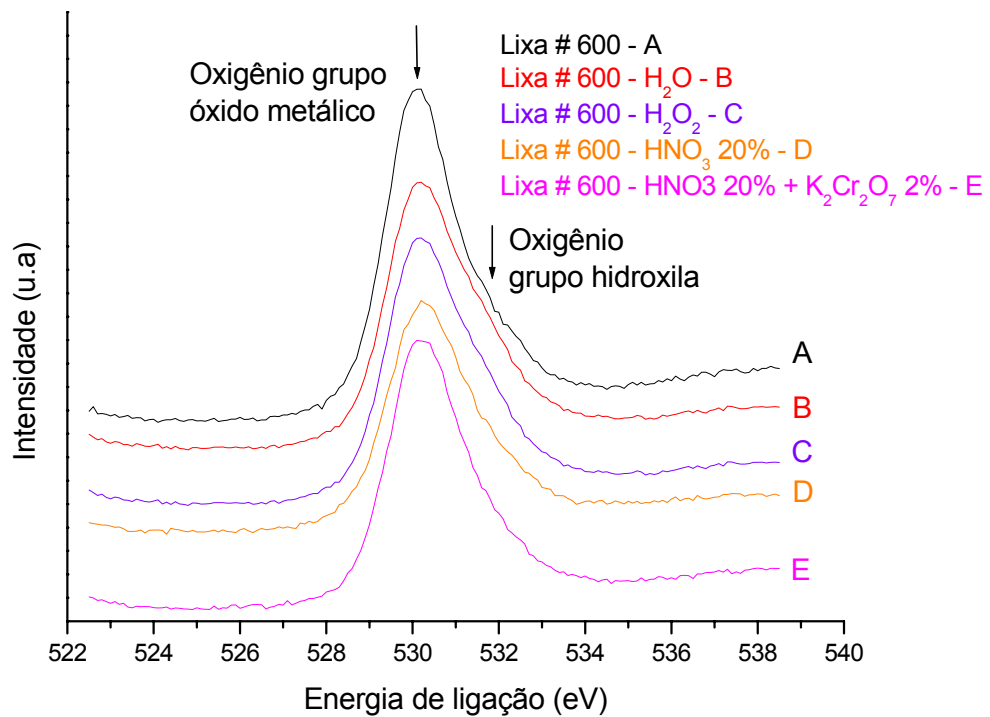


Figura-7.25 Espectros de XPS para a região das linhas 1s do oxigênio da amostra 430-2B com vários tratamentos superficiais com desbaste de 10 minutos argônio. Os deslocamentos verticais dos espectros são arbitrários e servem para melhor visualização.

Referências:

1. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P E.; Bombem, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p.14, 1995.
2. XI_ SDP32 Version 3.0 Copyright (C) 2001 XPS International
3. Neville, A. , Hodkiess, T. , Study of passive film on stainless steels and grade nickel base alloy using x-ray photoelectron spectroscopy, *British Corrosion Jornal*, vol. **35**, p. 183-187, 2000.

8 Conclusões:

A camada passiva dos aços inoxidáveis e como ela é formada, dependem do tratamento superficial que é utilizado na indústria. As siderurgias em seu processo industrial utiliza o ácido nítrico. Mas esse ocasiona muitos resíduos poluentes. Desta maneira é importante conhecer outros meios oxidantes para a formação e estabilidade da camada passiva.

Este trabalho teve como objetivo, estudar o aço inoxidável austenítico 304-2B e o aço inoxidável ferrítico 430-2B após diversos tratamentos superficiais. O acabamento 2B é obtido por laminação a frio, recozido, decapado e laminado com cilindros brilhantes. As amostras inicialmente, com acabamento 2B, foram homogeneizadas com uma lixa de SiC com granulação 600 e submetidas a quatro tratamentos superficiais diferentes. Foi estudado o comportamento da camada passiva por XPS para os seguintes tratamentos: lixado, água, peróxido de hidrogênio, nítrico a 20% e ácido nítrico 20% mais dicromato de potássio a 2%. Foram feitas também limpezas superficiais para compreender como a camada passiva era composta em profundidade.

Os resultados mostraram para a amostra 304-2B com tratamentos tanto para a água como para o peróxido de hidrogênio que após realizar uma limpeza por 5 minutos e depois mais uma limpeza de 5 minutos, totalizando 10 minutos de limpeza, com o feixe de íons de argônio esses tratamentos não foram eficazes na passivação. Podemos afirmar isto porque os resultados obtidos com a limpeza mostraram para as amostras do aço inoxidável 304-2B uma concentração de cromo na camada passiva em baixa quantidade. Como era esperado, o tratamento superficial com HNO_3 a 20% mostrou-se eficaz como passivador pois, na camada passiva foi encontrado grande quantidade de cromo na forma de óxido. Já o tratamento com ácido nítrico 20% mais dicromato de potássio a 2% mostrou-se menos eficaz que o HNO_3 a 20% não sendo recomendável usar esse no processo de passivação.

Para as amostras do aço inoxidável ferrítico 430-2B após serem feitos os mesmos tempos de limpeza que no aço inoxidável 304-2B, com o feixe de íons de argônio, os tratamentos superficiais com água e com o peróxido de hidrogênio também não se mostraram eficazes na passivação. Isso foi verificado porque após a limpeza os resultados obtidos para o cromo na superfície da amostra foi encontrada em uma concentração muito baixa.

O tratamento superficial mais eficaz na passivação da amostra 430 foi o com HNO_3 a 20%. Esse tratamento apresentou a maior concentração de cromo na forma de óxido no filme passivo.

Com relação ao tratamento a base de ácido nítrico 20% mais dicromato de potássio a 2% novamente não se obteve melhores resultados se comparado com o tratamento a base de HNO_3 a 20%.

Além disso com base nas concentrações de cromo obtidas após os 10 minutos de limpeza com o feixe de íons de argônio o aço inoxidável 304-2B passiva melhor que 430-2B.

Outro resultado importante obtido é que a camada passiva do aço inoxidável 304 possui um filme passivo mais fino em relação ao 430.

Como esse trabalho tem por objetivo buscar novos tratamentos superficiais mais eficientes que o atual usado nas siderurgias os resultados mostraram que o ácido nítrico continua sendo o tratamento mais eficaz entre os escolhidos.

Outra conclusão observada neste trabalho é que devemos ter cuidado ao desbastar com o feixe de íons. Observou-se que para o ferro ocorreu um desbaste preferencial do oxigênio gerando um sinal forte do ferro metálico, mas isso não caracteriza que temos uma quantidade reduzida de óxido na superfície. Esse mesmo fenômeno não foi observado com tanta intensidade para o cromo.

Apêndice I:

Para um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f, etc.) o momento angular de spin, S , e o momento angular orbital, L , podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron, J , dado por $J = |L \pm S|$, onde $L=0,1,2,\dots$; $S=1/2$; $J=1/2,3/2,5/2$, etc. As energias dos novos estados são, assim, diferentes porque os momentos magnéticos devido ao spin do elétron e ao movimento orbital podem opôr-se ou reforçar-se mutuamente. As degenerescências desses estados são $2J+1$ e as intensidades relativas dessas linhas de emissão separadas são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 2p temos:

$$(L=1), \text{ e } J = |1 \pm 1/2| = 3/2, 1/2,$$

originando duas componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, cuja as intensidades relativas são $(2 \cdot 3/2 + 1) : (2 \cdot 1/2 + 1)$, que resulta em 2:1. O duplete do ferro pode ser visto pela figura.

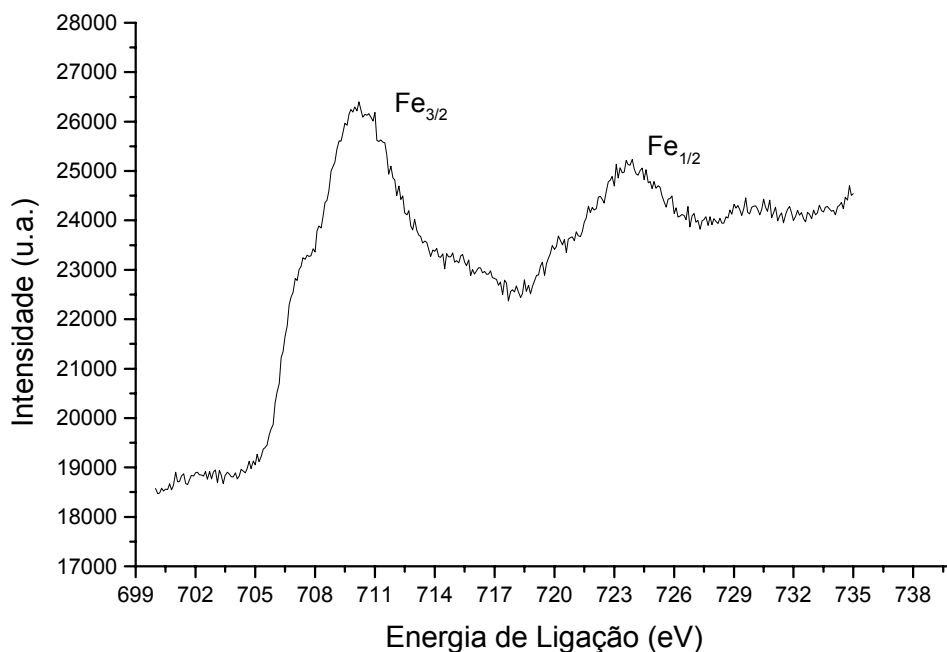


Figura apêndice-1 Aço inoxidável região do ferro.