

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TAXA DE EROÇÃO NA ANÁLISE DE DIFUSÃO DO FERRO NO FILME DE Cr₂O₃ NO AÇO AISI 304

¹R.P.B.Ramos, ²E.A.Malheiros

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará-IFPA
Avenida Almirante Barroso, N° 1155, Bairro Marco, CEP: 66093-020

^{1,2}IFPA-Campus Belém
E-mail: rpbr21@gmail.com

RESUMO

A técnica de Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) consiste na análise dos íons secundários, emitidos por um sólido irradiado com um feixe iônico primário de energia entre 0,5 e 10 keV sendo uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos. Por estas características utilizam a técnica SIMS para identificar os isótopos de um mesmo elemento químico, porém o bombardeamento com íons primários gera uma cratera de alguns micrometros na superfície que com seu aumento dificulta a análise. Neste trabalho será estudado o perfil das crateras após bombardeamento em uma superfície de um filme que foram crescidas por oxidação em um aço inoxidável austenítico AISI 304 após deposição de um isótopo estável de ⁵⁷Fe utilizado como traçador.

Palavras-chaves: SIMS, cratera e filme fino.

1. INTRODUÇÃO

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários baseia-se na análise dos íons secundários, emitidos por um sólido irradiado com um feixe iônico primário de energia entre 0,5 e 10 KeV. Tem se tornado, nos últimos tempos, em uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos⁽¹⁾.

Entre as características desta técnica, as que mais se destacam são:

- Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica;
- Limite de detecção varia na faixa de ppm a ppb;
- Técnica de análise isotópica;
- Resolução em profundidade: 1 nm;
- Resolução lateral < 1 µm;

Essas características possibilitam a utilização do SIMS para identificar os isótopos de um mesmo elemento químico. Tal resolução serve para se

estudar os mecanismos difusionais responsáveis pelo crescimento dos filmes de óxido, utilizando, então, os isótopos como identificadores das partículas difusantes.

O princípio de funcionamento do SIMS consiste em bombardear a superfície da amostra com íons primários, de alguns KeV. Estes íons penetram no sólido e entram em colisão com os átomos, localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra. Os átomos da superfície entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e moleculares por meio do processo denominado sputtering. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons (positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária. A Espectrometria de Massa de Íons Secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra.

A Figura 1 mostra o esquema de um aparelho SIMS CAMECA 4F⁽¹⁾. O aparelho tem, como componentes básicos:

- um canhão de íons primários (Ar^+ , O^- , O_2^+ , Cs^+ , etc.), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a 1 μm , mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada;
- uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência de íons secundários;
- um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação de espécies elementares e moleculares da mesma massa. A resolução do espectrômetro de massa (R) indica a capacidade do aparelho em distinguir duas massas m_1 e m_2 , sendo: $R = m / (m_1 - m_2)$, $m = (m_1 + m_2) / 2$. Em um SIMS CAMECA 4F, R pode ser ajustado entre 200 e 10.000 ou mais;
- um sistema de detecção de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons). O aparelho permite, também a obtenção da imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, pela conversão da imagem iônica em eletrônica equivalente.

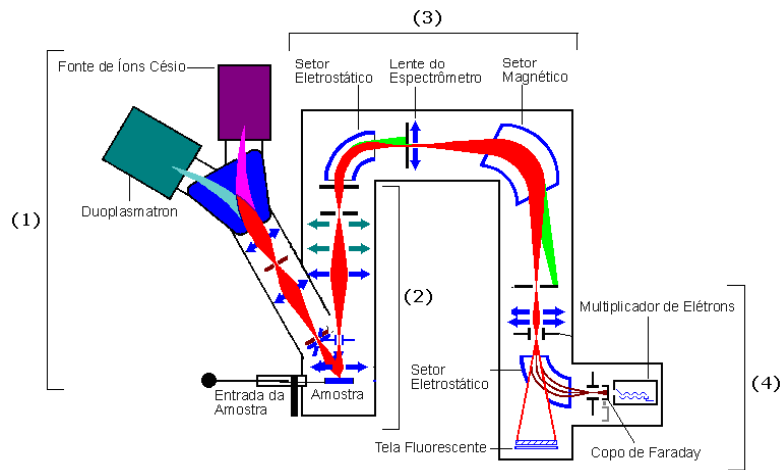


Figura 1 –Esquema de um SIMS CAMECA 4F

Fonte: SABIONI,1996.

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma área tipicamente retangular de $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}^{(1)}$.

A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade conhecida como cratera, o que mostra que a análise por SIMS é uma técnica destrutiva como pode ser observado na figura 2^(1,2).

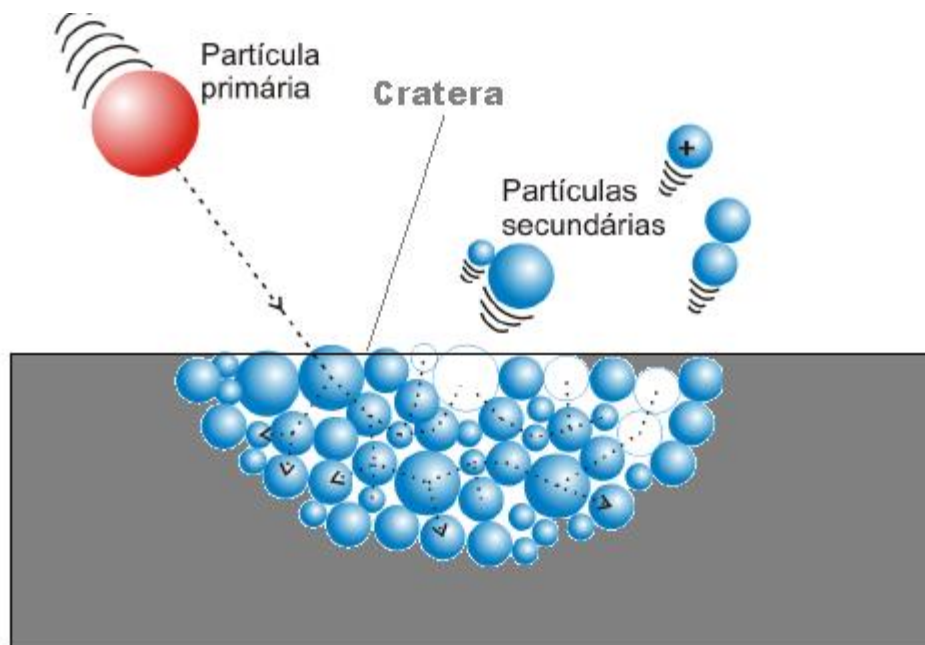


Figura 2-Representação esquemática do processo SIMS

Fonte: SANTOS,2010

Durante a análise, a intensidade iônica secundária, $I(A_i^\pm)$, de cada isótopo analisado é registrada de maneira sequencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a 60 μm . Este procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venha a ser analisado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA EXPERIÊNCIA DE DIFUSÃO

Para todos os experimentos de difusão, as amostras de aço foram preparadas com as dimensões de (5mm x 5mm x 0,6mm). Desta forma as amostras foram embutidas em resina de acrílico para realizar o polimento de cada face da amostra. Primeiramente foi feita uma abrasão mecânica com lixas de carvão de silício (SiC) de granas 1000 e 2000 e, em seguida, fez-se o polimento em uma politriz do tipo Phoenix-4000-Buehler utilizando-se suspensões de diamantes de granulometrias de 3 e 1 μm , para se obter superfícies planas e com acabamento especular.

A seguir, as amostras foram oxidadas no forno tubular a 750, 800, 850 e 900°C em atmosfera dinâmica de ar sintético, para 120, 96, 42 e 22h respectivamente, para crescer uma camada de óxido de cromo sobre a superfície polida do aço.

Os filmes de Cr_2O_3 foram crescidos por oxidação sobre o aço austenítico AISI 304, em condições controladas, utilizando-se um forno tubular da EDG. Os filmes apresentaram espessuras inferiores a 2 μm e foram produzidos pela oxidação em ar sintético nas mesmas temperaturas a serem utilizadas nos ensaios de difusão, ou seja, entre 750 e 900° C.

Deve ser ressaltado que neste estudo as condições experimentais: temperatura, atmosfera, tempo de oxidação do aço para a formação do filme de óxido e o tempo de difusão foram estabelecidos de modo a evitar a evaporação do óxido de cromo e a descamação do filme. A evaporação do óxido de cromo é significativa acima de 1000°C, em ar⁽⁴⁾. Para tempos e temperaturas acima de determinados valores pode ocorrer a ruptura do filme de óxido devido ao

empobrecimento de cromo na interface metal/óxido⁽⁴⁾. Portanto, tomando como base informações disponíveis em trabalho prévio⁽⁵⁾ tanto a descamação quanto a evaporação foram evitadas nas amostras preparadas para os estudos de difusão.

2.2-DIFUSÃO DO FERRO NOS FILMES DE Cr₂O₃

O ferro natural é constituído de quatro isótopos estáveis com concentração respectivamente de ⁵⁴Fe(5,8%), ⁵⁶Fe(91,72%), ⁵⁷Fe (2,2%) e ⁵⁸Fe(0,28%). Foi utilizado como traçador o isótopo estável ⁵⁷Fe com enriquecimento de 95,69% fornecido pela EURISOTOP/França⁽⁷⁾.

A Tabela 1, mostra as composições isotópicas do ferro natural e do ferro enriquecido no isótopo ⁵⁷Fe fornecido pela EURISOTOP/França, além das impurezas.

Tabela 1- Ferro natural e ferro enriquecido no isótopo ⁵⁷Fe

Isótopo natural		54	56	57	58			
(%)		5,8	91,72	2,2	0,28			
Traçador		54	56	57	58			
(%)		0,01	2,7	96,59	1,59			
Elemento	Al	C	Cr	Cu	Mg	Ni	Si	Zn
(ppm)	<100	730	<100	<100	<100	<100	<100	<100

As experiências de difusão do ferro nos filmes de Cr₂O₃ foram feitas com a deposição de um filme metálico de ⁵⁷Fe sobre a superfície do óxido Cr₂O₃ com espessura de 10nm⁽⁷⁾.

Os ensaios de difusão do ⁵⁷Fe nos filmes de Cr₂O₃ foram realizados em atmosfera de ar sintético na faixa de 750 a 900° C e os perfis de concentração do ferro foram determinados considerando-se na equação (01) os sinais iônicos dos isótopos do ferro, ou seja:

$$[{}^{57}\text{Fe}] = \frac{I({}^{57}\text{Fe})}{I({}^{54}\text{Fe}) + I({}^{56}\text{Fe}) + I({}^{57}\text{Fe}) + I({}^{58}\text{Fe})} \quad (\text{A})$$

onde

[⁵⁷Fe]-Concentração relativa do isótopo ⁵⁷Fe;

I(⁵⁴Fe)-Intensidade do sinal iônico do isótopo ⁵⁴Fe;

I(⁵⁶Fe)-Intensidade do sinal iônico do isótopo ⁵⁶Fe;

I(⁵⁷Fe)-Intensidade do sinal iônico do isótopo ⁵⁷Fe;

I(⁵⁸Fe)-Intensidade do sinal iônico do isótopo ⁵⁸Fe.

2.3-ANÁLISE DE RESULTADOS

O filme de óxido em estudo apresentou uma espessura que variou de 750(0,71µm), 800(1,29µm), 850(1,07µm) e 900°C(1,7µm) para um tempo variando de 120h a 22,8horas respectivamente. Foi determinado a espessura do filme a partir do perfil de difusão do SIMS no filme de óxido de aço inoxidável AISI 304, a Figura 3, mostra a espessura do filme óxido.

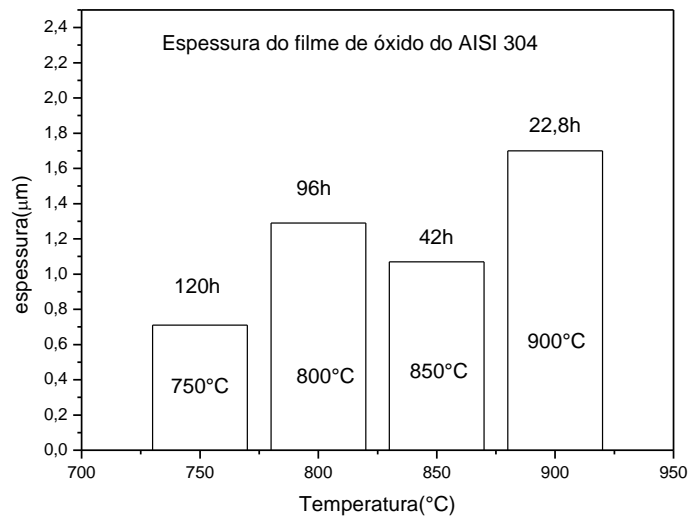


Figura 3-Espessura do filme de óxido do aço inoxidável AISI 304

A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo de análise. A Tabela 1, mostra os dados para os cálculos da taxa de erosão nas amostras de AISI 304 para difusão do ferro.

Tabela 1- Dados para os cálculos da taxa de erosão nas amostras de AISI 304 para difusão do ferro.

T(°C)	Profundidade média da Cratera (nm)	Tempo de Análise(s)	Taxa de Erosão(nm/s)
750(⁵⁷ Fe)	2071	5158,9	0,401
800(⁵⁷ Fe)	2168	5255,2	0,412
850(⁵⁷ Fe)	2137	6048	0,353
900(⁵⁷ Fe)	1622	5714,2	0,283

A Figura 4, mostra um filme de óxido crescido por oxidação do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico a 900°C em atmosfera de ar sintético por um período 25 horas.

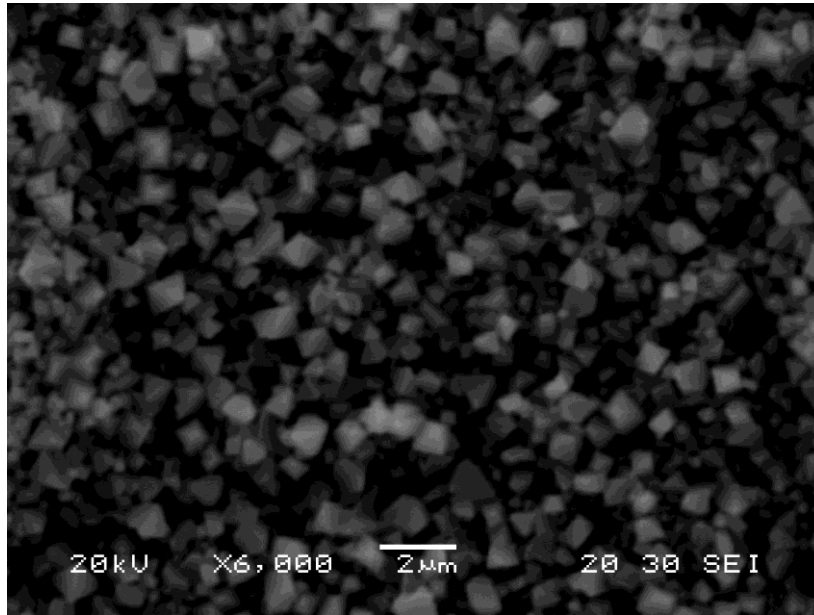


Figura 4-Filme de óxido crescido por oxidação após tratamento térmico a 900°C em atmosfera de ar sintético por um período 25 horas do aço inoxidável AISI 304.

O método da cratera é conveniente somente para profundidade de alguns μm . Já quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que rugosidades dos fundos das mesmas tendem a tornarem-se acentuadas. As figuras 5 a 8 mostram a cratera após análise SIMS onde verificou-se que a profundidade não ultrapassou $2,5\mu\text{m}$ o que é muito próximo a espessura do filme de óxido em análise. A taxa de erosão variou entre $0,283\text{nm/s}$ e $0,412\text{nm/s}$ na superfície do filme de óxido e não interferiu na análise dos sinais SIMS, pois a cratera devido a profundidade $<2,5\mu\text{m}$ não interferiu no processo de análise, pois não gerou reanálise de material como é mostrado na figura 4 a 7.

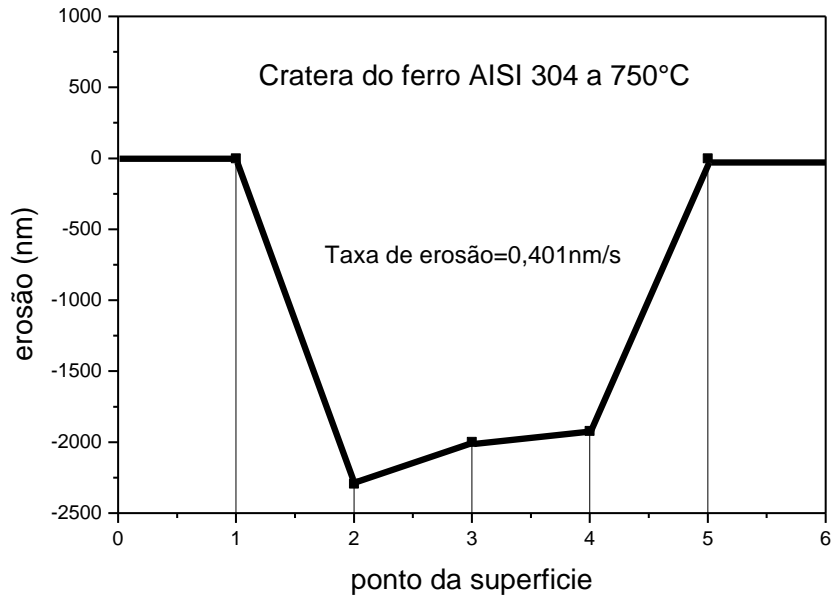


Figura 5-Topografia da cratera no filme de óxido sobre aço AISI 304 a 750°C

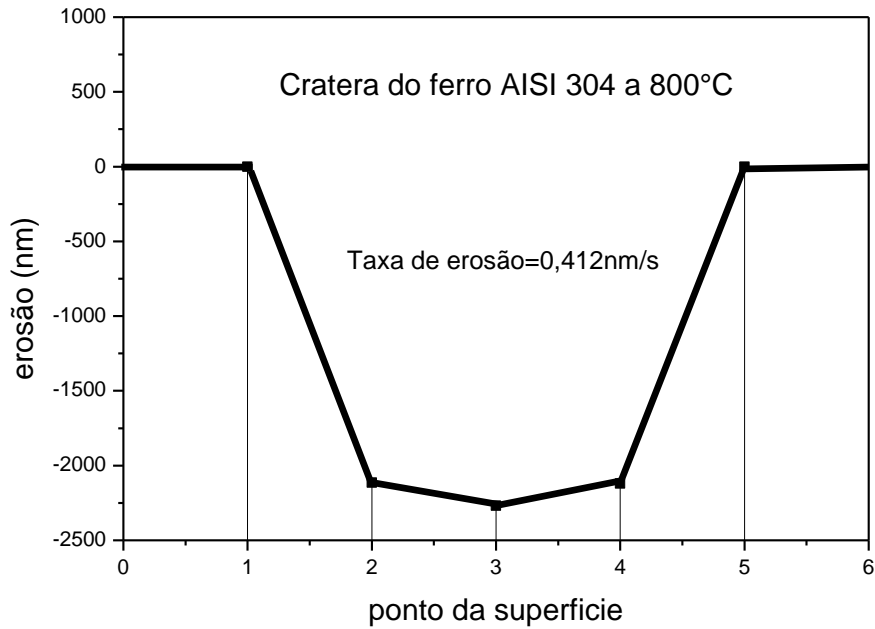


Figura 6-Topografia da cratera no filme de óxido sobre aço AISI 304 a 800°C

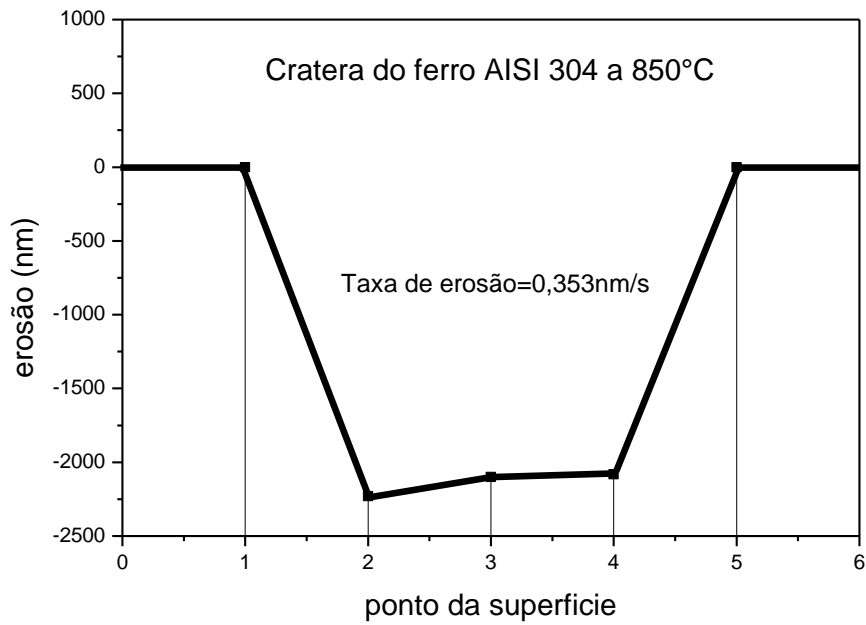


Figura 7-Topografia da cratera no filme de óxido sobre aço AISI 304 a 900°C

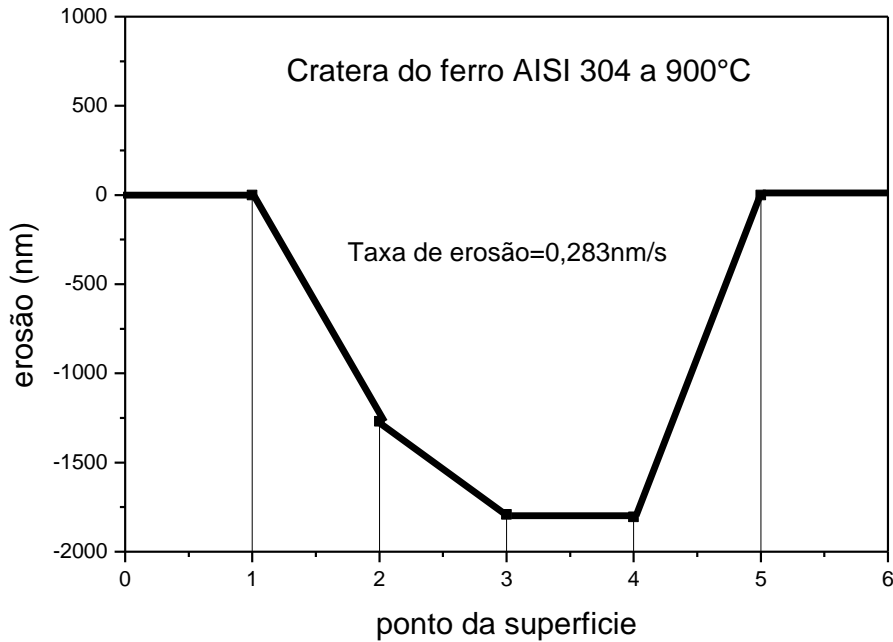


Figura 8-Topografia da cratera no filme de óxido sobre aço AISI 304 a 900°C

A Figura 9, mostra claramente que o cromo é o elemento metálico que predomina dentro do filme que é formado majoritariamente por Cr_2O_3 e a espessura do filme oxidado foi estimada pela técnica SIMS onde variou $0,71\mu\text{m}$

a 1,7 μ m. Os outros sinais como dos cátions de ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{58}Fe apresentam baixa intensidade de sinal no filme e alta no substrato, a presença de tais elementos mesmo em baixa concentração no filme mostra que a taxa de erosão e a cratera foram adequados para a análise pela técnica SIMS.

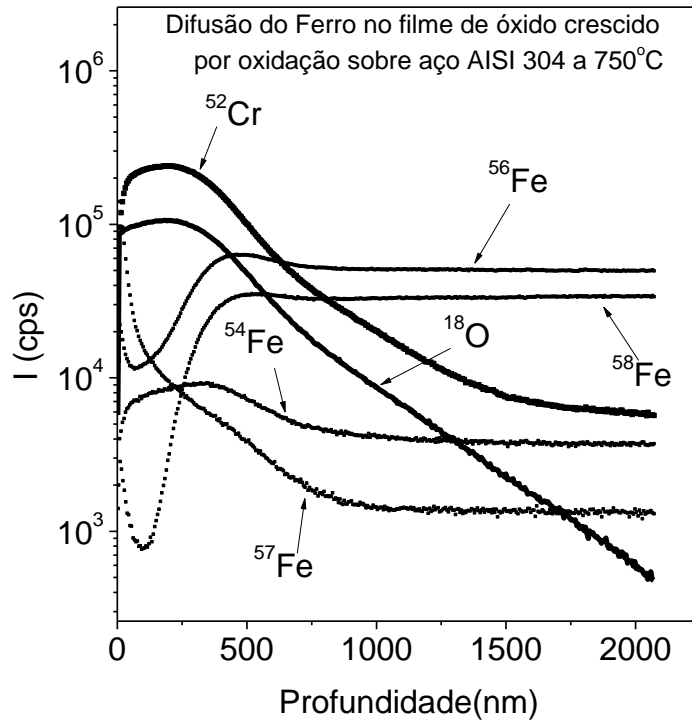


Figura 9- Análise dos sinais SIMS no filme de óxido a 750°C crescido por oxidação do aço inoxidável AISI 304.

2.4-CONCLUSÃO

O método da cratera é conveniente somente para profundidade de alguns micrometros à medida que a profundidade aumenta é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes como o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. As figuras 5 a 8 mostram a cratera após análise SIMS onde verificou-se que a profundidade não ultrapassou 2,5 μ m o que é muito próximo a espessura do filme de óxido em análise. A taxa de erosão variou entre 0,283nm/s e 0,412nm/s na superfície do filme de óxido e não interferiu na análise dos sinais SIMS, pois a cratera devido a profundidade <2,5 μ m não interferiu no processo de análise, pois não gerou reanálise de material.

2.5-AGRADECIMENTOS

Ao IFPA pelo suporte financeiro.

2.6- REFERÊNCIAS

- 1.SABIONI, A.C.S., PHILIBERT,J. AND DYMENT,F. Difusão em materiais.Editora REM, 1. ed. Ouro Preto: REM, v. 1. 584 p,1996.
- 2.SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., SILVA,F.,JOMARD,F. Diffusion of iron in Cr₂O₃: polycrystals and thin films . Materials Science and Engineering A, v.392, p.254-261,2005.
- 3.SANTOS,A.M.R.Controlo e Aquisição de Dados no aparelho Posch ToF-SIMS.Dissertação de mestrado .Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa,61p,Lisboa,2010.
- 4.SABIONI,A.C.S,HUNTZ,A.M,LUZ,E.C,MANTEL,M and Haut, C. Comparative study of high temperature oxidation behavior in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. Materials Research,v.6 n°2,p179-185,2003.
- 5.HUNTZ, A.M.H., RECKMANN, A.,HAUT, C., SÉVÉRAC,C., HERBST, M., RESENDE, F.C.T., SABIONI, A.C.S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels. Material Science and Engineering A, 447(1-2), 266-276 ,2007.
6. A. C. S. SABIONI, P. R. B. RAMOS, V. JI, F. JOMARD, W. A. A. MACEDO, P. Lana and V. B. Trindade,Oxidation of Metals 78, 211 (2012).
- 7.RAMOS,R.P.B.Difusão iônica em filmes de Cr₂O₃ e sua relação com a taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304.2014,113pTese(Doutorado em Engenharia de Materiais), UFOP,Ouro Preto.

TITLE

INFLUENCE OF STUDY OF EROSION RATE IN THE ANALYSIS OF IRON
DIFFUSION IN Cr₂O₃ FILM ON STEEL AISI 304

ABSTRACT

The Spectrometry of Secondary Ion Mass(SIMS)constitutes analysis of secondary ions emitted by an irradiated solid with a primary ion beam energy of 0.5 to 10keV being a major diffusion study techniques in solids. For these characteristics using the SIMS technique to identify isotopes of the same chemical element , but the primary ion bombardment generates a crater of some micrometers on the surface with its increase complicates the analysis. This work is the profile of the craters after bombardment studied on a surface of a film that was grown by oxidation of an austenitic stainless steel AISI 304 after deposition of a stable isotope used as a tracer ⁵⁷Fe .

Key-words : SIMS , thin crater and film.