

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL E METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

CÁSSIA DE SOUZA ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES
ÓPTICAS E DE SUPERFÍCIE DE UMA
SUPERLIGA A286**

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

Volta Redonda

2020

CÁSSIA DE SOUZA ALMEIDA

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE SUPERFÍCIE
DE UMA SUPERLIGA A286

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Volta Redonda

2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A447c Almeida, Cássia de Souza
Caracterização de propriedades ópticas e de superfície
de uma Superliga A286 / Cássia de Souza Almeida ; Ladário Da
Silva, orientador. Volta Redonda, 2020.
81 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2020.m.12435091710>

1. Superliga A286. 2. Elipsometria. 3. Polarização
Potenciodinâmica. 4. Espectroscopia de Plasma. 5. Produção
intelectual. I. Da Silva, Ladário, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD -

CÁSSIA DE SOUZA ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE
SUPERFÍCIE DE UMA SUPERLIGA A286**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Aprovada em 20 de julho de 2020, pela comissão examinadora:



Prof. D.Sc. Ladário da Silva (Orientador)
Universidade Federal Fluminense – UFF



Prof. D.Sc. Eliel Eleuterio Farias
Universidade Federal de Roraima – UFRR



Prof. D.Sc. Elivelton Alves Ferreira
Universidade Federal Fluminense – UFF

A Joaquim, meu filho e amor da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todas as alegrias proporcionadas, as quais certamente não mereço.

Aos meus amores, Gabriel Gomes de Sousa e Joaquim Almeida Gomes de Sousa, por todo o amor e carinho a mim dedicados e por me inspirarem a seguir e nunca desistir.

À minha mãe, Verônica de Souza, por todo o suporte e carinho, e por sempre dizer “sim” a cada vez que preciso de sua ajuda.

Ao meu pai, José Ricardo Silva de Almeida, pelo orgulho e admiração que sente por mim.

Às minhas irmãs Joyce de Souza Almeida, Joana Maria Oliveira das Neves Marçal e Carolina Oliveira de Almeida, e aos meus sobrinhos Samuel Almeida da Silva e Guilherme Neves por todo carinho e amor.

Aos meus sogros, Angela Maria Gomes dos Santos Souza e Valdir Gabriel de Sousa, por não medirem esforços a me ajudarem sempre que preciso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ladário da Silva, pelo carinho, disponibilidade e paciência durante todo o decorrer deste processo.

A todos os amigos, professores e equipe técnica e administrativa da UFF pela ajuda em cada etapa deste trabalho.

A todos os que fazem parte da minha formação, direta ou indiretamente, obrigada.

RESUMO

Superligas são ligas metálicas de base níquel, ferro-níquel ou cobalto, utilizadas na indústria quando se necessita de materiais com propriedades melhores que as ligas convencionais. A superliga A286, de base ferro-níquel, é um material capaz de combinar alta resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas, principalmente em temperaturas extremas. Este estudo teve como objetivo de caracterizar as propriedades ópticas e microestruturais da superliga A286, além de realizar sua caracterização superficial. O material foi cortado, embutido a frio, lixado e polido, até a obtenção de 4 amostras com formato de 1/4 de circunferência, com dimensões de aproximadamente 12,7mm de comprimento e 5,0mm de altura. A caracterização óptica foi obtida através da técnica de elipsometria, técnica que, a depender do material, pode ser considerada não destrutível, porém indireta. Para a caracterização da superfície das amostras foi avaliada a sua rugosidade superficial. No intuito de avaliar a preparação metalográfica das amostras, sua topografia e rugosidade, foi utilizada a técnica de Microscopia Confocal; em seguida, foram realizadas as medidas dos parâmetros elipsométricos e modelamento computacional para obtenção do índice de refração e do coeficiente de extinção do substrato e dos óxidos crescidos naturalmente na sua superfície, bem como sua espessura, utilizando-se um Elipsômetro e os softwares SOPRA e SEA. Foram, então, realizados ensaios de polarização do material a fim de se avaliar o crescimento da camada de óxidos com o uso de um potenciostato em conjunto com uma célula eletroquímica. Posteriormente, novas medidas elipsométricas foram realizadas, mostrando que a variação da espessura dos filmes ocorreu conforme o esperado para os ensaios realizados. A caracterização microestrutural foi realizada através da Microscopia Óptica. Foi realizada a análise por espectroscopia por dispersão de energia para a determinação da composição química do material, que foi confirmada através da técnica espectroscopia de plasma induzida por laser. A partir dos ensaios de polarização, ficou evidenciada a natureza inoxidável deste material. Após polarização, foram realizados novos ensaios no microscópio confocal, que mostraram um leve aumento na rugosidade das amostras. Na caracterização superficial evidenciou-se, a partir das micrografias, um material de matriz austenítica com a presença de inclusões (carbonetos metálicos).

Palavras-chave: Superliga A286. Elipsometria. Polarização. Espectroscopia de Plasma.

ABSTRACT

Superalloys are nickel, iron-nickel or cobalt metallic alloys used when materials with better properties than traditional alloys are needed. A286 superalloy combines good corrosion resistance and excellent mechanical properties, mainly at extreme temperatures. The aim of this work was to investigate A286 superalloy optical, microstructural and surfaces characterization. The material was cut, cold embedded, sanded and polished, to obtain 4 samples with an 1/4 of circumference shape, with 12,7mm in length and 5,0mm in height. Optical characterization was obtained through ellipsometry, that can be considered a non-destructible technique, although indirect. For surface characterization, their roughnesses were analyzed. To check the metallographic preparation, topography and roughness evaluation were made using confocal microscopy. Ellipsometric parameters measurement and computational modeling were carried out to obtain the refractive index and the extinction coefficient of the substrate, and of the oxides naturally grown on its surface, as well as its thickness, using an ellipsometer and SOPRA and SEA software. Then, polarization tests were carried to analyze an oxide layer growth using a potentiostat with an electrochemical cell. After these measurements, new ellipsometric measurements were performed, showing that the films thickness variation occurred as expected. The microstructural characterization was performed through optical microscopy. Analysis by energy dispersion spectroscopy was performed to determine metal's chemical composition, which was confirmed by the Laser Induced Breakdown Spectroscopy technique. Polarization tests showed the alloy's stainless nature. After polarization, new tests were performed in the Confocal microscope, showing a slight increase in the sample's roughness. The micrographs showed an austenitic matrix metal with some inclusions (metallic carbides).

Keywords: A286 Superalloy. Ellipsometry. Polarization. Plasm Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia MEV da superliga A286 sujeita a tratamento em solução. Sendo na imagem (A) tratamento de envelhecimento a 720°C por 10h, onde não há presença de fase η ; e (B) tratamento de envelhecimento a 720°C por 25h, presença da fase η nos contornos de grão.	23
Figura 2 - Gráfico ilustrando a passividade de aços com relação ao teor de cromo em atmosfera industrial.	26
Figura 3– Estrutura do Cr_2O_3 . As setas indicam o eixo c e o plano a-b. Os átomos de Cr estão indicados em azul, enquanto os de oxigênio em vermelho.	27
Figura 4– Esquema mostrando uma possível distribuição dos elementos metálicos ferro, cromo e níquel na camada passiva de aços inoxidáveis.	28
Figura 5– Estrutura da dupla camada elétrica.	29
Figura 6 – Curvas de polarização anódica e catódica.....	30
Figura 7– Sistema para levantamento de curvas de polarização	31
Figura 8 – Propagação de uma onda eletromagnética.	32
Figura 9 – Fenômeno de Refração.....	33
Figura 10 – Reflexão das ondas de luz polarizadas p e s ao plano de incidência.	35
Figura 11 – Os três tipos de polarização são exibidos: a) linear, b) circular, e c) elíptica. E_x e E_y são as componentes do campo elétrico e δx e δy respectivas fases iniciais.	36
Figura 12- Variação no estado de polarização de acordo com as diferenças de fases δx e δy , relativas aos campos elétricos E_x e E_y ortogonais entre si.....	37
Figura 13 – Prisma Glan-Taylor. E_x e E_y são os campos elétricos nos eixos x e y , respectivamente	38
Figura 14 – Reflexão e Refração para incidência oblíqua. Os pontos indicam as componentes perpendiculares e as setas as componentes paralelas ao plano da página. E_{ip} e E_{is} representam as componentes paralela p , e perpendicular s ao plano de incidência, E_{rp} e E_{rs} mostram o campo refletido e E_{tp} e E_{ts} representam o campo transmitido, ou refratado.	38
Figura 15 – Princípio de medição por elipsometria. E_{ip} e E_{is} são as componentes paralela p e perpendicular r ao plano de incidência, E_{rp} e E_{rs} são as componentes refletidas, Ψ e Δ são os ângulos elipsométricos. n e k representam o índice de refração e o coeficiente de extinção, respectivamente.	40
Figura 16 – Esquema das partes principais de um elipsômetro. ϕ_1 representa o ângulo de incidência da luz polarizada na amostra.	41
Figura 17 - (a) Amostra com rugosidade da superfície, e (b) modelo óptico para rugosidade de superfície e camadas. Em (b), d é a espessura da camada de rugosidade, f_a é a fração em volume do ambiente.	44
Figura 18 - Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS.....	46
Figura 19- Princípio de funcionamento de um microscópio confocal.	47
Figura 20 – Material como recebido.....	49

Figura 21– Sequência de posição das amostras para lixamento.....	50
Figura 22– Amostra após polimento.	51
Figura 23 - Microscópio eletrônico de varredura com EDS. (a) visão geral do equipamento; (b) berço onde a amostra é colocada.	52
Figura 24– Sistema LIBS utilizado	53
Figura 25– Montagem da célula eletroquímica. (a) visão geral do equipamento, onde ER é o eletrodo de referência, CE é o contra eletrodo e ET é o eletrodo de trabalho; (b) visão da amostra (ET).	54
Figura 26 – Elipsômetro Espectroscópico SEMILAB GES 5S. (a) visão geral do equipamento; (b) mesa onde a amostra é colocada.	55
Figura 27 – Microscópio Confocal. (a) visão geral do equipamento; (b) visão da amostra.....	56
Figura 28– Micrografia da Amostra 01 com aumento de 500X e escala de 10µm. As setas indicam os cabonetos de titânio (TiC).	57
Figura 29– Micrografia da Amostra 01 obtida por MEV com aumento de 1800X. As setas mostram carbonetos ricos em cromo (Precipitados 1 e 2).	58
Figura 30– Micrografia obtida do precipitado 2 (TiC) com aumento de 2500X.	59
Figura 31 - Gráfico representativo da composição química da superliga A286 utilizando a técnica LIBS.	60
Figura 32 – Análise da superfície da Amostra 01. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	61
Figura 33 – Análise da superfície da Amostra 02. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	62
Figura 34 – Análise da superfície da Amostra 03. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	63
Figura 35– Análise da superfície da Amostra 04. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	64
Figura 36– Análise da superfície da Amostra 01 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	65
Figura 37– Análise da superfície da Amostra 02 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	66
Figura 38– Análise da superfície da Amostra 03 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	67
Figura 39– Análise da superfície da Amostra 04 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.	68
Figura 40– Curva de Polarização Cíclica da amostra da Superliga A-286 imersa em solução de NaCl 3,5% m/m.	70
Figura 41– Espessura do óxido formado sobre a Superliga A-286 ao longo da curva de polarização cíclica em solução de NaCl 3,5% m/m.	71
Figura 42– Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potencioestática na amostra 01. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k).	73

Figura 43– Gráfico das propriedades ópticas dos em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potencioestática na amostra 02. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k). 74

Figura 44– Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potencioestática na amostra 03. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k). 74

Figura 45 - Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potencioestática na amostra 04. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k). 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química da Superliga A286.....	24
Tabela 2 – Funções dos elementos na superliga A286.....	25
Tabela 3 - Tabela descritiva da composição química do substrato e do precipitado 2.....	59
Tabela 4 – Medidas de Rugosidade após preparação metalográfica.	64
Tabela 5– Medidas de Rugosidade após ensaios de polarização.....	68
Tabela 6 – Medidas de E_{OCP} obtidas de para cada amostra.	69
Tabela 7– Resultado das medidas elipsométricas referentes ao acompanhamento <i>ex situ</i> do crescimento de óxidos crescidos naturalmente e por polarização eletroquímica.	71
Tabela 8- Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para cada amostra da superliga A286 antes e após ensaios de polarização.....	72
Tabela 9 – Espessura dos filmes obtidos natural e controladamente.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SE	spectroscopic ellipsometry
MO	microscopia óptica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MC	microscopia confocal
LIBS	<i>laser induced breakdown spectroscopy</i>
GTEs	motores de turbinas a gás
CFC	estrutura cúbica de face centrada
HC	estrutura hexagonal compacta
RMSE	<i>root mean square error</i>
PMT	tubo fotomultiplicador

LISTA DE SÍMBOLOS

n	índice de refração
k	coeficiente de extinção
N	índice de refração complexo
λ	comprimento de onda
γ	fase austenítica
γ'	austenita primária
γ''	austenita secundária
η	fase eta
$^{\circ}\text{C}$	graus celsius
\vec{E}	campo elétrico
\vec{B}	campo magnético
λ	comprimento de onda eletromagnética
T	período
f	frequência da onda eletromagnética
c	velocidade da luz no vácuo
α	coeficiente de absorção
Δ	ângulo de fase entre as componentes de uma onda
Ψ	variação no ângulo da polarização
ε	função dielétrica complexa
ε_1	componente real da função dielétrica
ε_2	componente imaginária da função dielétrica
E_0	amplitude do campo elétrico de uma onda eletromagnética.
ω	frequência angular
K	número de onda
t	tempo

δ	fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas.
δ_x	componente x da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
δ_y	componente y da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do do sistema de coordenadas
E_{rp}	componente do campo elétrico do feixe refletido na direção paralela ao plano de incidência
E_{rs}	componente do campo elétrico do feixe refletido na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{ip}	componente do campo elétrico do feixe incidente na direção paralela ao plano de incidência
E_{is}	componente do campo elétrico do feixe incidente na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{tp}	componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção paralela ao plano de incidência
E_{ts}	componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção perpendicular ao plano de incidência
r_p	coeficiente de Fresnel para a componente paralela
r_s	coeficiente Fresnel para a componente perpendicular
ρ	razão de coeficientes de Fresnel
θ	ângulo
θ_i	ângulo de incidência
θ_r	ângulo de reflexão
θ_t	ângulo de refração (transmissão)
μm	micrometro
nm	nanometro
$\%$	percentual
R^2	coeficiente de determinação
E_{OCP}	potencial de Circuito Aberto
E_{CORR}	potencial de Corrosão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 SUPERLIGA	22
3.1.1 Breve histórico.....	22
3.1.2 Definição de superliga	22
3.1.3 Tipos de superligas.....	22
3.1.4 Superligas de base ferro-níquel.....	24
3.1.5 A superliga A286	24
3.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO	25
3.2.1 Princípios de proteção à corrosão	25
3.2.2 O óxido estequiométrico de Cromo (Cr_2O_3).....	25
3.2.3 Outros compostos presentes nos filmes passivos em Aços Inoxidáveis.....	27
3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	28
3.3.1 Eletrodo	28
3.4 PRINCÍPIOS DE ÓPTICA.....	31
3.4.1 Propagação da luz.....	31
3.4.2 Ondas eletromagnéticas	31
3.4.3 Índice de refração.....	32
3.4.4 Constante dielétrica.....	33
3.4.5 Dispersão.....	34
3.4.6 Polarização.....	34
3.4.7 Coeficientes de Fresnel	38
3.5 ELIPSOMETRIA	39
3.5.1 Princípio da técnica	39
3.5.2 Componentes básicos de um elipsômetro.....	40
3.5.3 Modelamento Computacional	41
3.6 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDA POR LASER	45
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
3.8 MICROSCOPIA CONFOCAL	47
4 MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 MATERIAL	49
4.2 METODOLOGIA.....	49
4.2.1 Preparação metalográfica.....	50
4.2.2 Microscopia óptica.....	51
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia	52
4.2.4 Laser induced breakdown spectroscopy – LIBS.....	52
4.2.5 Ensaios de polarização para crescimento da camada de óxidos.....	53
4.2.6 Caracterização por elipsometria.....	54
4.2.7 Medidas de rugosidade.....	56

5 RESULTADOS	57
5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	57
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREEDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA	57
5.3 LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)	59
5.4 MICROSCOPIA CONFOCAL	61
5.4.1 <i>Medidas realizadas após preparação metalográfica</i>	61
5.4.2 <i>Medidas realizadas após polarização</i>	65
5.5 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO	69
5.6 CARACTERIZAÇÃO POR ELIPSOMETRIA	72
5.6.1 <i>Espessura dos óxidos formados natural e controladamente</i>	73
5.6.2 <i>Propriedades ópticas dos óxidos formados natural e controladamente</i>	73
6 CONCLUSÃO.....	76
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

A superliga A286 é um aço inoxidável austenítico endurecível por precipitação, desenvolvido para aplicações que requerem alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão, em altas temperaturas.

De acordo com Alphonsa *et al.* (2015), essa superliga possui uma melhor resistência à corrosão em relação aos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação martensíticos ou semi austeníticos convencionais. Além disso, por conter altos teores de elementos de liga como Ni (26%) e Cr (15%), o material é capaz de combinar mais altas resistências mecânica em altas temperaturas e à oxidação que os outros aços inoxidáveis austeníticos.

A indústria de equipamentos no Brasil já é bem desenvolvida e competitiva; apesar disso, há certos tipos de materiais ainda não produzidos em larga escala no país, como por exemplo, os aços inoxidáveis duplex, as superligas e os aços inoxidáveis superferríticos. Isso se dá devido a uma complexidade de tecnologia de processamento em cujo investimento imediato não é justificado em decorrência da grande variedade no número de ligas específicas e sua geometria (chapas, barras, tubos etc.), bem como de sua relativa baixa quantidade necessária em toneladas. Apesar disso, esses materiais são constantemente usinados e tratados termicamente no país. Sendo assim, é extremamente importante ter um profundo conhecimento desses materiais e de suas propriedades, a fim de se obter os melhores resultados na sua aplicação (TERADA *et al.* 2000).

Uma técnica bastante eficaz no que tange a caracterização de propriedades ópticas de um material é a elipsometria espectroscópica (SE – *spectroscopic ellipsometry*, em inglês).

A SE se baseia interação de uma luz polarizada com a superfície da amostra a ser analisada, onde essa luz tem seu estado de polarização modificado ao incidir na amostra. Trata-se de uma técnica extremamente precisa e confiável que, a depender do material objeto de estudo, pode ser considerada não-destrutiva, ou seja, não inutiliza o material após os ensaios realizados, além de ser capaz de fornecer muitas informações a respeito dos materiais estudados. A elipsometria permite a determinação de propriedades como a espessura de óleos e filmes finos depositados em vidro, rugosidade, espessura de óxidos formados em superfícies metálicas etc. (FUJIWARA, 2007; NUNES, 2017).

A polarização da luz mais geral é a elíptica; daí o nome “elipsometria”. Essa técnica mede os valores de $tg(\Psi)$ e $cos(\Delta)$ que representam, respectivamente, a razão de coeficientes de Fresnel e a diferença de fases entre as amplitudes de campos elétricos

polarizados paralelamente (p) e perpendicularmente (s) ao plano de incidência, em função do comprimento de onda λ (FUJIWARA, 2007).

Através da técnica de elipsometria, é possível determinar as componentes real (n , ou índice de refração) e imaginária (k , ou coeficiente de extinção) do índice de refração complexo N de um material.

Apesar de ser uma técnica extremamente precisa e confiável, a SE é uma técnica indireta, ou seja, depende da utilização de modelos matemáticos criados a partir das propriedades do material a ser caracterizado para comparação e ajustes dos parâmetros do modelo até coincidirem ao máximo possível com os resultados experimentais (NUNES, 2016).

O acabamento superficial (topografia) de um material afeta propriedades como o coeficiente de atrito, a resistência ao desgaste e a capacidade de despolarizar a luz, e a rugosidade superficial é aplicada para determinar a qualidade de superfície desse material (FREITAS, 2006).

Portanto, a análise de superfície se faz tão importante para a caracterização de materiais e, para isso, uma importante aliada é a microscopia confocal (MC), que permite analisar a sua topografia e medir a sua rugosidade.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica permitem a obtenção de propriedades químicas de diversos metais, relacionadas aos mecanismos de corrosão e passividade desses materiais em determinado meio.

Nessa técnica, é feito um levantamento da curva de polarização do metal, quando este está em contato com uma solução de ensaio. Geralmente, essa curva se inicia próxima ao potencial de corrosão do metal com sentido à região anódica, na qual um filme passivo pode ser formado, com velocidade de varredura pré-determinada (NETTO, 2009).

A aplicação da tensão pode ser feita a partir de um potenciostato; a amostra é considerada um eletrodo de trabalho (ET), e seu potencial de eletrodo é medido a partir de um eletrodo de referência (ER), medindo-se de forma simultânea a corrente que passa por um contra eletrodo (CE). A esse sistema dá-se o nome de célula eletroquímica.

A técnica espectroscopia de plasma induzida por laser (LIBS sigla em inglês de *laser induced breakdown spectroscopy*) é uma técnica importantíssima utilizada para a obtenção dos componentes químicos presentes em uma amostra. Apesar de destrutiva, ela compromete apenas microgramas da amostra. Trata-se de uma técnica extremamente versátil, uma vez que é capaz de caracterizar amostras independentemente do estado físico em que se encontram

(sólidos, líquidos e gases), além de possibilitar a análise de qualquer tipo de material, seja este condutor, dielétrico, químico, biológico etc (FARIAS *et al.*, 2016).

As microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) são técnicas muito utilizadas para a revelação das microestruturas presentes nos materiais a serem caracterizados. Esta última, aliada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS) são empregadas para a determinação de sua composição química com elevada precisão.

Esta Dissertação está organizada como segue: Inicia-se no capítulo 2, onde se apresenta os objetivos do trabalho, no capítulo 3 traz-se uma fundamentação teórica a respeito da superliga A286 e das técnicas utilizadas; no capítulo 4, a metodologia da preparação e análise do material é devidamente relatada e no capítulo 5 elabora-se sobre os resultados obtidos no decorrer da Dissertação, o trabalho é finalizado no capítulo 6 com as Conclusões, seguido das Referências Bibliográficas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do presente trabalho é realizar a caracterização da superfície e óptica de uma superliga A286 e seus óxidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter a caracterização microestrutural da superliga A286 por microscopia óptica (MO);
- b) Realizar a caracterização composicional da superliga através das técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS);
- c) Verificar a composição química do material através da técnica espectroscopia de plasma induzido por laser.
- d) Promover o crescimento controlado de óxidos na superfície da superliga através de polarização potencioestática;
- e) Realizar a caracterização da superfície do material a partir da medição da rugosidade e obter a topografia da superfície da superliga A286, antes e após polarização;
- f) Determinar as propriedades ópticas do material a partir das medidas dos parâmetros elipsométricos e realizar os modelamentos para a obtenção do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e espessura da camada de óxidos crescidos naturalmente no material e após polarização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SUPERLIGA

3.1.1 *Breve histórico*

O termo “superliga” começou a ser utilizado após a Segunda Guerra Mundial para descrever as ligas que foram desenvolvidas para aplicações que requerem alta resistência mecânica e resistência à corrosão em temperaturas elevadas (acima de 650°C). A princípio, eram utilizadas em aerofólios de motores de turbina a gás (GTEs), mas elas também têm sido utilizadas em reatores nucleares, fornos industriais, trocadores de calor, equipamentos petroquímicos, turbocompressores automotivos, dispositivos médicos (GEDDES *et al.*, 2010), além de fixadores (parafusos, porcas, arruelas etc.).

3.1.2 *Definição de superliga*

Davis (2000) afirma que superligas são ligas à base de níquel, ferro-níquel ou cobalto, desenvolvidas para o uso em temperaturas acima de 540°C. Essas ligas apresentam uma estrutura austenítica cúbica de face centrada (γ , FCC). As superligas de base ferro-níquel fazem parte do grupo dos aços inoxidáveis mais avançados tecnologicamente e geralmente são forjados, enquanto as ligas à base de cobalto e de níquel podem ser forjadas ou fundidas, dependendo da aplicação e da composição.

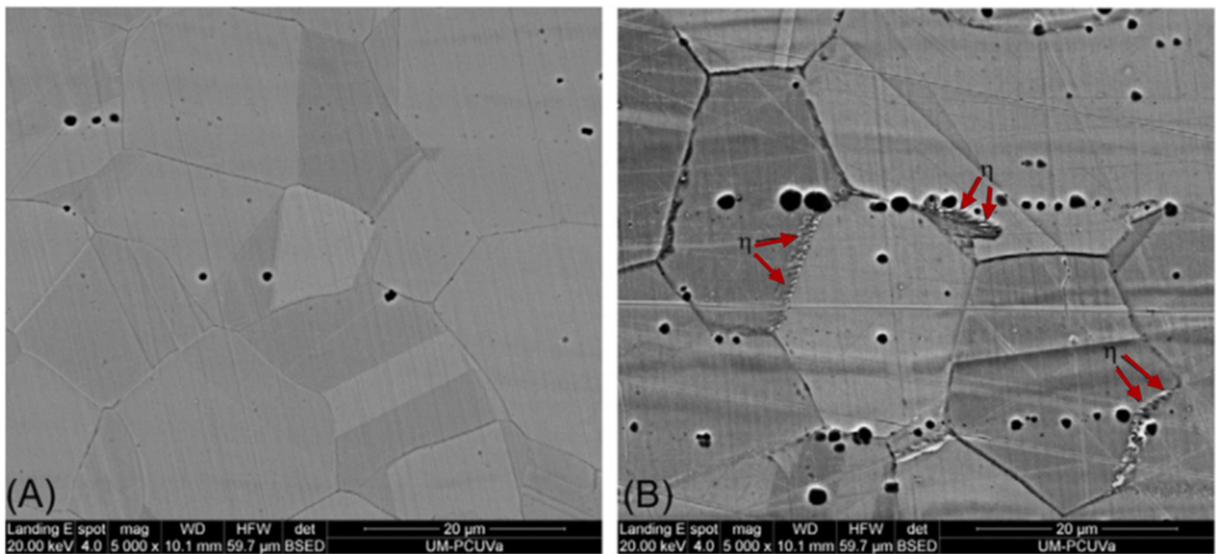
Existem muitos materiais que podem ser utilizados em altas temperaturas, como as cerâmicas e ligas metálicas refratárias, por exemplo; porém, na combinação de boas propriedades mecânicas e à ação do meio ambiente, as superligas são consideradas superiores. Ainda que as cerâmicas tenham uma ótima resistência ambiental, sua baixa tenacidade à fratura faz com que não sejam apropriadas para a maioria das aplicações estruturais. Ligas metálicas refratárias possuem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas devido ao seu alto ponto de fusão, mas possuem baixa resistência à oxidação. A combinação de resistência ambiental e propriedades mecânicas em altas temperaturas superiores diferenciam as superligas de outros sistemas de ligas (GEDDES *et al.*, 2010).

3.1.3 *Tipos de superligas*

As superligas são classificadas de acordo com os principais elementos de liga presentes em sua composição, sendo níquel, ferro e cobalto os metais-base dessas ligas

(DAVIS, 2000). Esse grupo de superligas apresenta a mesma microestrutura básica, que é uma matriz de fase γ (austenítica cúbica de face centrada - CFC) com fases secundárias dispersas como os carbonetos metálicos dos tipos MC, $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3 (raro) e os compostos intermetálicos γ' CFC ($Ni_3(Al, Ti)$), γ'' tetragonal de corpo centrado (Ni_3Nb) e η HC (Ni_3Ti) (NUNES, 2006), fase considerada indesejada, pois sua formação nos contornos de grão após longos tratamentos de envelhecimento em temperaturas muito elevadas aumenta a susceptibilidade da superliga à corrosão intergranular, como ilustrado na Figura 1 (MARTÍN *et al.*, 2015).

Figura 1 – Micrografia MEV da superliga A286 sujeita a tratamento em solução. Sendo na imagem (A) tratamento de envelhecimento a 720°C por 10h, onde não há presença de fase η ; e (B) tratamento de envelhecimento a 720°C por 25h, presença da fase η nos contornos de grão.



Fonte: Adaptada de Martín *et al.* (2015).

Segundo Geddes *et al.* (2010), o níquel é o único metal-base com estrutura CFC à temperatura ambiente em sua forma elementar; o cobalto possui uma estrutura hexagonal compacta (HC) à temperatura ambiente, e passa por uma transformação a CFC a aproximadamente 417°C. O ferro possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente, mas se transforma em austenita CFC a 912°C. Em superligas, tanto o ferro quanto o cobalto mantêm uma estrutura CFC estável em uma ampla gama de temperaturas por conta da adição de níquel.

A liga A286 pertence ao grupo de superligas de base ferro-níquel, cujas características serão estudadas neste Trabalho.

3.1.4 Superligas de base ferro-níquel

As superligas de base ferro-níquel são caracterizadas por sua alta dureza e ductilidade, e são utilizadas em sua maioria em aplicações onde essas propriedades são requeridas, como por exemplo, em discos de turbina ou em rotores forjados. Conseqüentemente, as ligas ferro-níquel são utilizadas apenas na condição de forjadas, pois esse processo de fabricação oferece uma variedade de mecanismos para controle de tamanho de grão e morfologia. Além da alta dureza, outra vantagem dessas superligas é o baixo custo devido à grande quantidade de ferro presente (GEDDES *et al.*, 2010).

Segundo Geddes *et al.* (2010), existem três tipos de superligas de base ferro-níquel. O primeiro, ao qual a superliga A286 pertence, é o grupo dos que sofrem endurecimento por precipitação (também chamado de envelhecimento), onde os precipitados γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) e γ'' (Ni_3Nb) são formados na matriz austenítica. Há também as superligas de baixo coeficiente de expansão térmica, e ainda os aços inoxidáveis modificados endurecidos por solução sólida, que possuem menor quantidade de carbonetos precipitados.

3.1.5 A superliga A286

Conforme já foi dito anteriormente, a superliga A286, também conhecida como UNS S66286, ASTM A286 ou ASTM A453 grau 660, é um aço inoxidável endurecido por precipitação com excelente resistência mecânica e à corrosão, com sua composição química contendo em torno de 55%Fe (% em peso), 26% de Ni (% em peso) e 15% de Cr (% em peso), além de outros elementos de liga como Al, Ti, Mo.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se dá principalmente devido à presença do elemento cromo, que em uma concentração satisfatória (mínimo de aproximadamente 12% em peso), forma juntamente com o oxigênio uma película impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais (COSTA, 2012).

A Tabela 1 traz a composição química nominal da superliga A286, enquanto a Tabela 2 estão listados os principais elementos presentes na superliga associados às suas funções.

Tabela 1 – Composição Química da Superliga A286.

Elemento	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe	C	Outros
% em peso	15,0	26,0	...	1,25	2,0	0,2	55,2	0,04	0,005 B 0,3 V

Fonte: Adaptada de Donachie *et al.* (2002).

Tabela 2 – Funções dos elementos na superliga A286.

Elemento	Efeito
C, Ni	Estabilizadores da matriz CFC
Ti	Forma carbonetos MC
Cr	Forma carbonetos $M_{23}C_6$; Resistência à oxidação
Mo	Forma carbonetos M_6C
Al, Ni, Ti	Formam $\gamma'Ni_3(Al, Ti)$
Al	Retarda a formação de η
Al, Ti	Precipitados de endurecimento e intermetálico
Cr	Resistência à oxidação

Fonte: Adaptada de Nunes (2006).

3.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

3.2.1 *Princípios de proteção à corrosão*

De modo geral, a proteção à corrosão em metais se dá através da criação de uma película protetora, que separa o substrato do meio corrosivo. Essa película pode ser acrescentada artificialmente, com a deposição de substâncias metálicas ou orgânicas na superfície do metal-base, ou pode ser criada naturalmente, a partir da produção espontânea dessa película, que acontece através da formação de óxidos (CHIAVERINI,1996).

Segundo Chiaveini (1996), a passividade é a capacidade de alguns metais e ligas metálicas de se manterem inalterados diante de um meio circunvizinho; essa propriedade é alcançada, segundo a teoria mais aceita, justamente pela formação dessa camada protetora na superfície do metal ou liga metálica, constituída, geralmente, de óxidos.

3.2.2 *O óxido estequiométrico de Cromo (Cr_2O_3)*

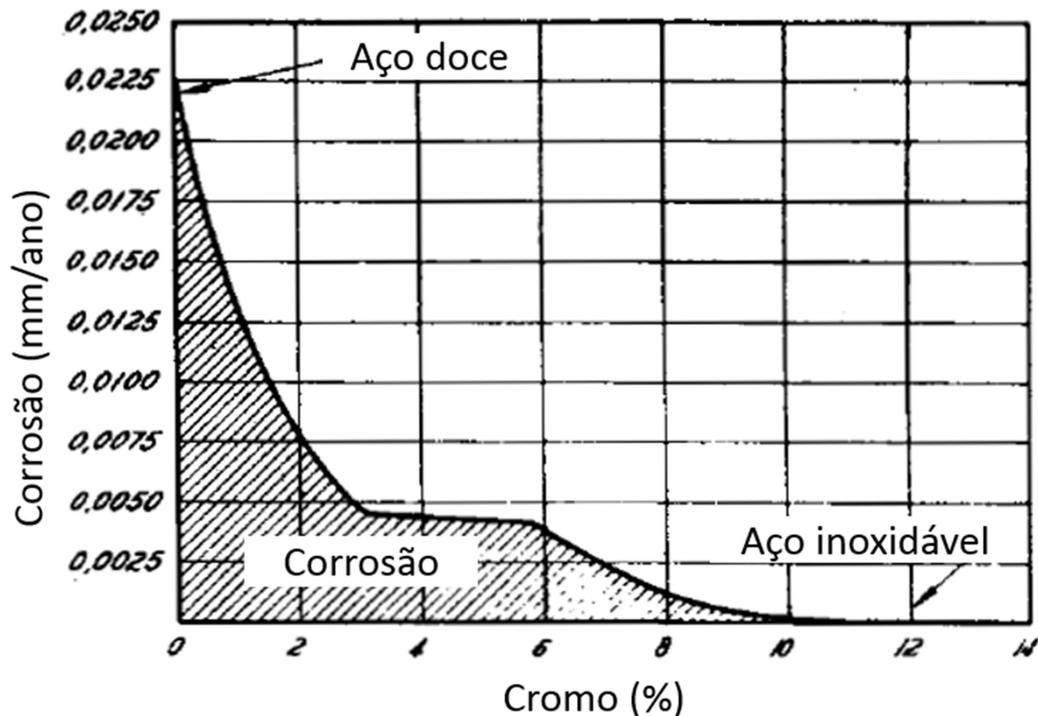
O cromo é extremamente abundante na crosta terrestre, ocupando a 21ª posição em peso. É um metal duro, que possui elevado ponto de fusão (1900°C) e baixa volatilidade (Lee, 2000).

Conforme mencionado anteriormente, o cromo é o mais importante elemento de liga responsável pela proteção contra a corrosão nos aços inoxidáveis; ao reagir com o oxigênio, forma um filme passivo extremamente fino (na ordem de nanômetros) na sua superfície (LEBREAU *et al*, 2014). O cromo é tão essencial à manutenção da resistência à corrosão, que

se pode afirmar que a ciência dos aços inoxidáveis também é conhecida como a ciência do cromo como elemento de liga no ferro (CHIAVERINI,1996).

Na figura 2, é apresentado um gráfico que ilustra como a presença do cromo afeta as propriedades de resistência à corrosão de aços, que passam de altamente corrosível a extremamente inoxidável.

Figura 2 - Gráfico ilustrando a passividade de aços com relação ao teor de cromo em atmosfera industrial.



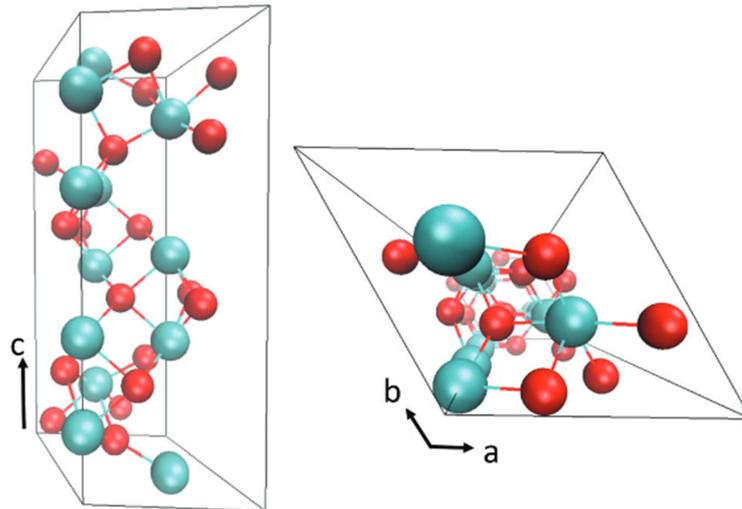
Fonte: Adaptada de Chiaverini (1996).

Segundo Al-Kuhaili *et al* (2006), entre os vários tipos de óxidos que o cromo é capaz de formar, o mais estável à temperatura ambiente é o Cr_2O_3 . Este óxido possui dureza e resistência mecânica elevadas, além de ser quimicamente inerte.

De grande importância econômica, o Cr_2O_3 , um sólido verde, é usado como pigmento para tintas, cimento e borracha, e como catalisador em diversas reações, como na obtenção do polietileno (LEE, 2000).

De acordo com Cao *et al* (2017), o Cr_2O_3 é um semicondutor antiferromagnético com ânions de oxigênio compactados em uma estrutura hexagonal compacta (HC), na qual os cátions de cromo ocupam 2/3 dos interstícios octaédricos, conforme ilustrado na figura 3.

Figura 3– Estrutura do Cr_2O_3 . As setas indicam o eixo c e o plano a-b. Os átomos de Cr estão indicados em azul, enquanto os de oxigênio em vermelho.



Fonte: Cao *et al.* (2017).

3.2.3 Outros compostos presentes nos filmes passivos em Aços Inoxidáveis

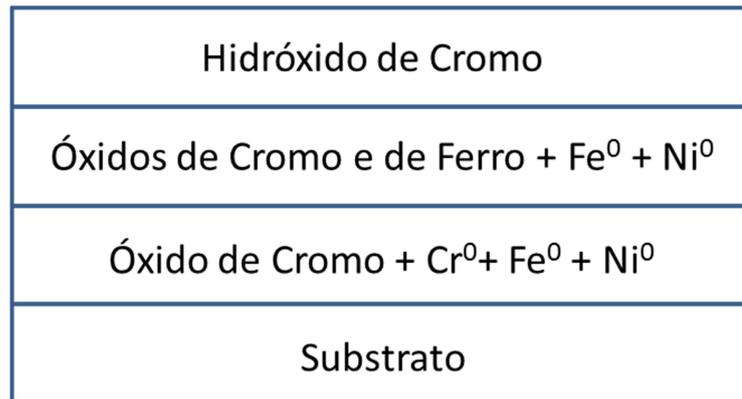
Durante as reações do aço inoxidável com a solução aquosa com a qual está em contato, ocorre uma dissolução do ferro presente no material, cujos átomos acabam migrando para a solução como íons solvatados; ao mesmo tempo, os átomos de cromo são oxidados rapidamente, produzindo o filme passivo. Porém, além do cromo, também há a presença de ferro no óxido, em sua camada mais externa, mais próxima à solução (TAVEIRA, 2004).

Segundo Taveira (2004), a camada passiva contém misturas de óxidos com hidróxidos e espinélios, que podem chegar a aproximadamente 10 nanômetros. De acordo com Lothongkum (2007), se a quantidade de níquel no aço for alta, esse elemento também pode estar presente no filme, e pode melhorar a resistência do metal à corrosão.

Na figura 4 é mostrado um esquema possível para a estrutura do filme passivo em aços inoxidáveis com altos teores de cromo e níquel. Esse filme é composto por uma camada externa contendo hidróxido de cromo e uma camada interna contendo óxido de cromo. A camada de óxido, por sua vez, pode ser dividida em subcamadas, onde a mais externa contém óxidos de cromo e de ferro, além de ferro e níquel no estado metálico, e uma mais interna

composta por óxido de cromo, contendo cromo, ferro e níquel no estado metálico (LOTHONGKUM, 2007).

Figura 4– Esquema mostrando uma possível distribuição dos elementos metálicos ferro, cromo e níquel na camada passiva de aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptada de Lothongkum (2007).

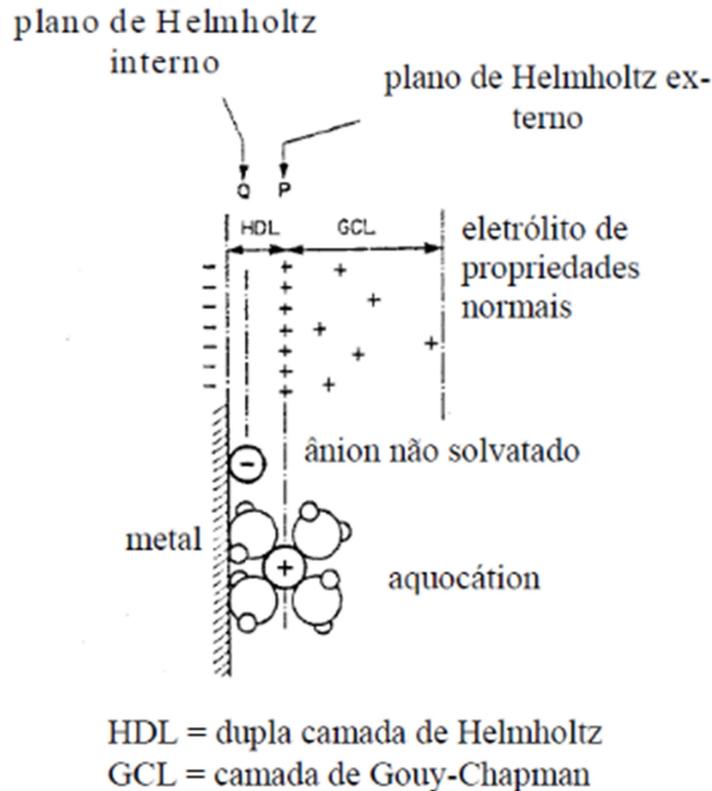
3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.3.1 Eletrodo

Segundo Wolyneec (2003), geralmente, quando um metal é imerso em uma solução aquosa, imediatamente inicia-se o processo de dissolução desse metal, com a formação de íons dentro da solução, e com os elétrons dentro do metal. Os elétrons do metal fazem com que este fique carregado eletricamente, e criam um campo elétrico na solução e, por causa desse campo elétrico, os íons, carregados positivamente, tendem a ficar retidos ao redor da interface metal-solução.

Rapidamente, é alcançado um equilíbrio, caracterizado pela formação de uma dupla camada elétrica. Nessa dupla camada, chamada *dupla camada de Helmholtz*, a parte interna contém íons não solvatados ou íons parcialmente solvatados, e a camada externa é composta de íons metálicos, conforme mostrado na figura 5 (WOLYNEEC, 2003).

Figura 5– Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: Wolyneec (2003).

3.3.2. Potencial de corrosão e curvas de polarização

De acordo com Wolyneec (2003), potencial de corrosão assumido pelo metal é um parâmetro eletroquímico bastante simples para determinação experimental, pois através dele obtém-se uma medida direta de comparação a um eletrodo de referência; essa medida também é chamada de *potencial de circuito aberto*.

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio, a reação de formação da dupla camada possui a mesma velocidade i_0 (densidade de corrente de troca), tanto no sentido de oxidação quanto no de redução. Através dessa camada, é alcançado um potencial de equilíbrio E_e ; se esse potencial for alterado devido a algum fator externo (como, por exemplo, a aplicação de uma tensão externa), o eletrodo sofre uma polarização (WOLYNEEC, 2003).

As curvas de polarização permitem o entendimento da influência da polarização sobre a densidade de corrente. Essas curvas correlacionam o potencial resultante da polarização (E) com a densidade de corrente (i).

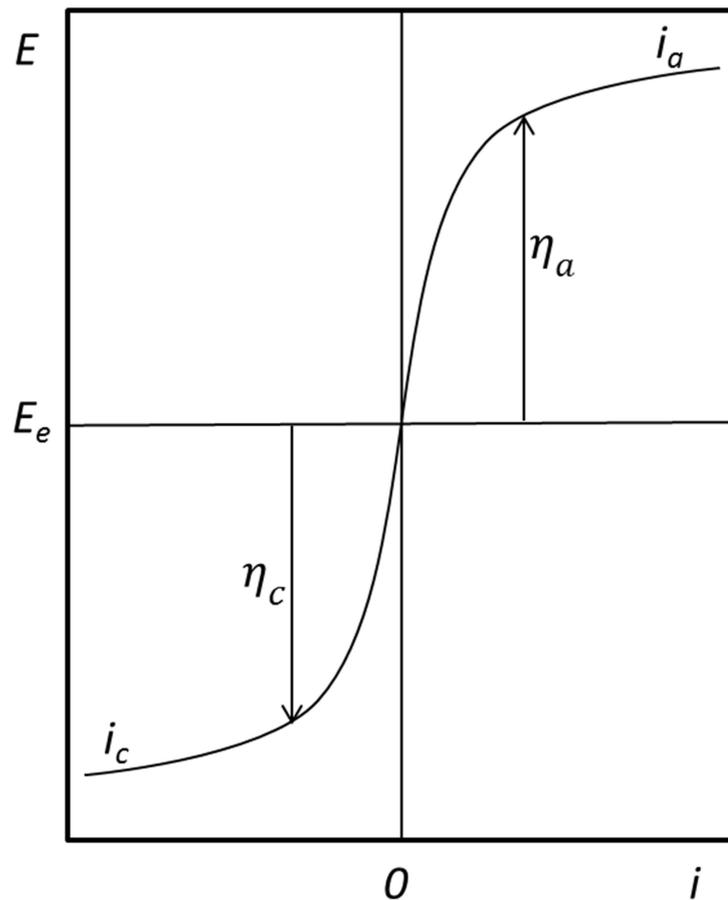
A sobretensão (η) é a extensão da polarização, e é medida com relação ao potencial de equilíbrio, onde

$$\eta = E - E_e$$

Se η for positivo, tem-se uma polarização anódica (η_a), e se η for negativo, a polarização é catódica (η_c).

Na figura 6, são mostradas as curvas de polarização anódica (onde i_a assume valores positivos) e catódica (i_c tem valores negativos); nota-se que, no potencial de equilíbrio, ou potencial de corrosão (E_e), $i=0$ (WOLYNEC, 2003). Nos ensaios, (E_e) será chamado E_{OCP} .

Figura 6 – Curvas de polarização anódica e catódica

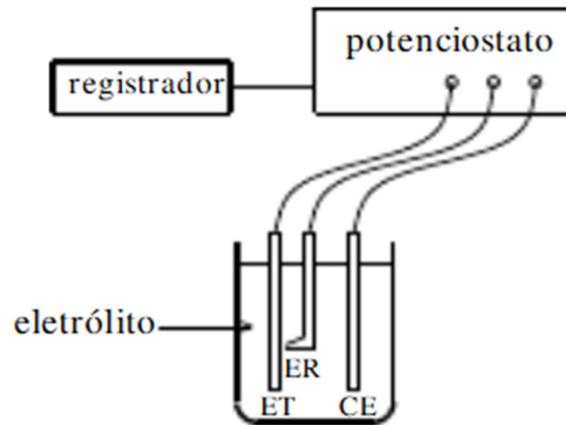


Fonte: Adaptada de Wolyneec (2003).

Para submeter o metal a um potencial diferente do potencial de corrosão, é necessário o uso de fontes externas, como um potenciostato, através do qual é possível controlar o potencial aplicado e medir a corrente associada. O potenciostato é um equipamento que, basicamente, tem a função de impor a um eletrodo de trabalho um potencial de eletrodo determinado. Na figura 6 é ilustrado o sistema de uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato para o levantamento da curva de polarização de um metal. Esse sistema envolve um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER), cujo potencial de corrosão é

conhecido e um contra-eletródo (CE), imersos em um eletrólito, conforme demonstrado na Figura 7 (WOLYNEC, 2003).

Figura 7– Sistema para levantamento de curvas de polarização



Fonte: Wolyneec (2003).

3.4 PRINCÍPIOS DE ÓPTICA

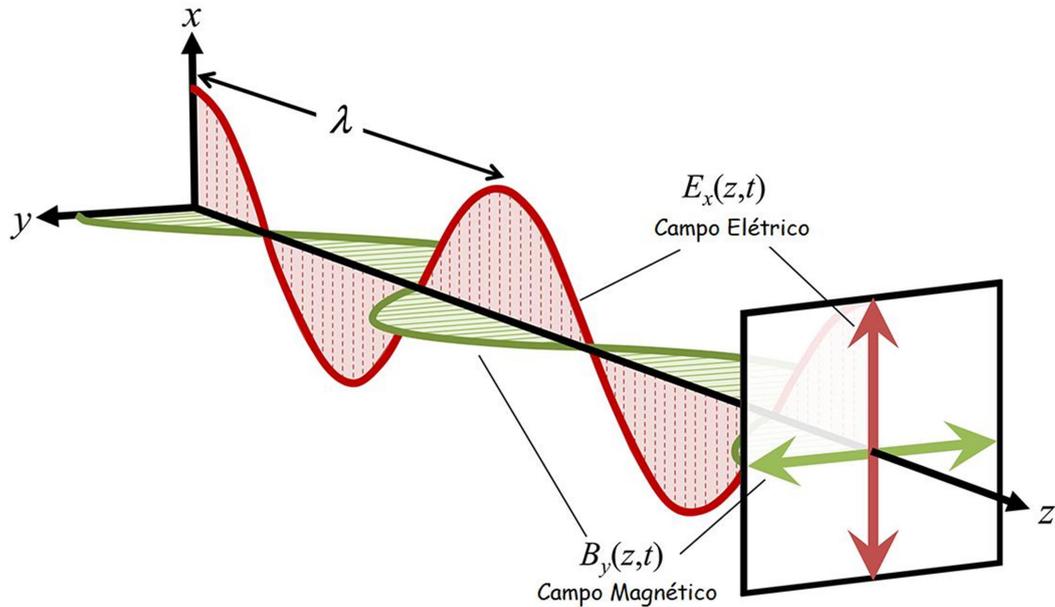
3.4.1 Propagação da luz

A luz é sabidamente uma onda eletromagnética. O índice de refração complexo expressa a propagação da luz em um meio. Esse índice é composto pelos valores conhecidos como índice de refração e coeficiente de extinção (FUJIWARA, 2007).

3.4.2 Ondas eletromagnéticas

É sabido que a luz possui características de ondas. Maxwell descobriu em 1849 que as ondas de luz são ondas eletromagnéticas, conforme ilustrado na Figura 8. Nela, E e B mostram os campos elétrico e magnético, respectivamente. E e B são perpendiculares entre si, e $E = 0$ quando $B = 0$. A velocidade das ondas de luz (ondas eletromagnéticas), no vácuo, não depende do comprimento de onda λ , e possui um valor constante de $c = 2,99792 \times 10^8$ m/s quando o meio é o vácuo (FUJIWARA, 2007).

Figura 8 – Propagação de uma onda eletromagnética.



Fonte: Junior (2019).

De acordo com Fujiwara (2007), a onda eletromagnética pode ter seus campos elétrico e magnético determinados pelas Equações 1 e 2, enquanto a velocidade da luz em qualquer meio pode ser determinada pela Equação 3.

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (1)$$

$$B = B_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (2)$$

Onde E_0 e B_0 são as amplitudes dos campos, K é o número de onda, x é a posição ao longo do percurso da onda, ω é a frequência angular, t é o tempo, e δ é a fase inicial.

3.4.3 Índice de refração

A refração da luz se dá quando esta atravessa um meio óptico diferente. Ela é determinada pelo índice de refração n , que é definido por:

$$n = c/s \quad (3)$$

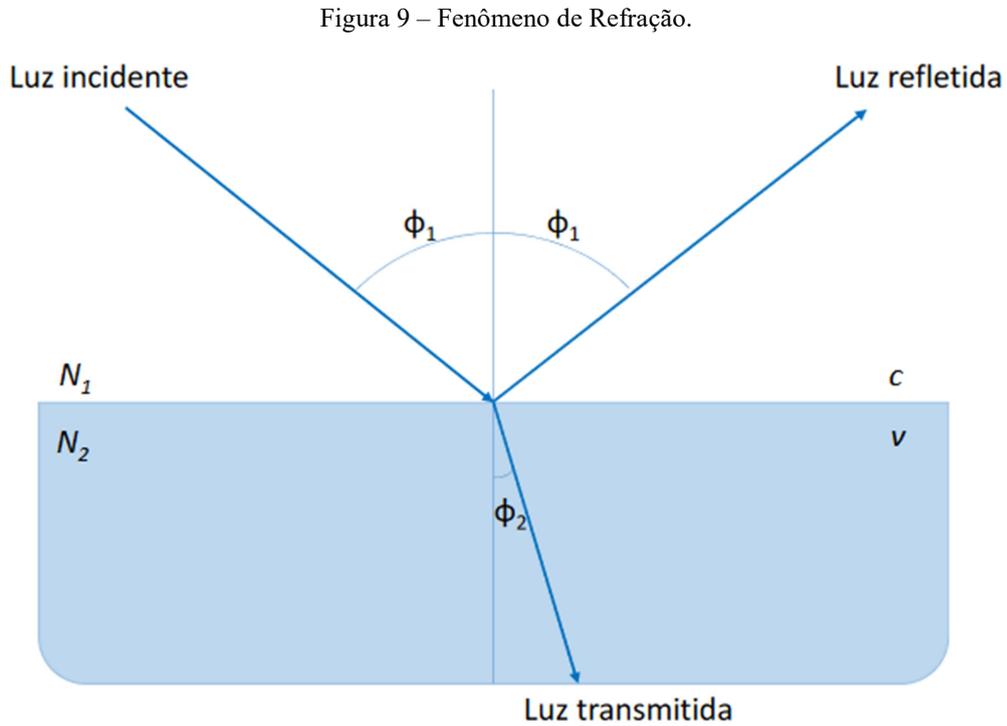
Onde s é a velocidade da luz no meio. A propagação da luz é tanto mais lenta quanto maior for seu índice de refração.

De acordo com Fujiwara (2007), em meios transparentes, n é capaz de determinar a propagação da onda eletromagnética satisfatoriamente. Porém, existem meios que absorvem parte dessa luz; nesses casos, apenas n não é suficiente. Então, para descrever a absorção da

luz pelo meio, foi introduzido o coeficiente de extinção, k , e a partir daí tem-se o índice de refração complexo N :

$$N = n + jk \quad (4)$$

Na Figura 9 é ilustrado o fenômeno da refração.



Fonte: Adaptada de Tompkins (2016).

Nas medidas ópticas, a intensidade da luz que atravessa um determinado meio é dada pela seguinte relação:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (5)$$

Onde α é o coeficiente de absorção do meio e d é a distância da superfície. O valor de α é dado por

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6)$$

Se não há absorção de luz no meio, então $k = \alpha = 0$.

3.4.4 Constante dielétrica

O índice complexo de refração é determinado pela polarização dielétrica gerada em um meio. A polarização dielétrica representa o fenômeno que campos elétricos externos modificam a distribuição das cargas em um material dielétrico, ou não condutor. Existe uma

relação importante entre a constante dielétrica ε e o índice de refração N . A partir das equações de Maxwell para condutores, o índice de refração pode ser definido por (FUJUWARA, 2007):

$$N^2 = \varepsilon \quad (7)$$

onde ε é um número complexo, definido por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2 \quad (8)$$

Sendo ε_1 e ε_2 as partes real e imaginária da equação, respectivamente, e são definidas por:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (10)$$

3.4.5 Dispersão

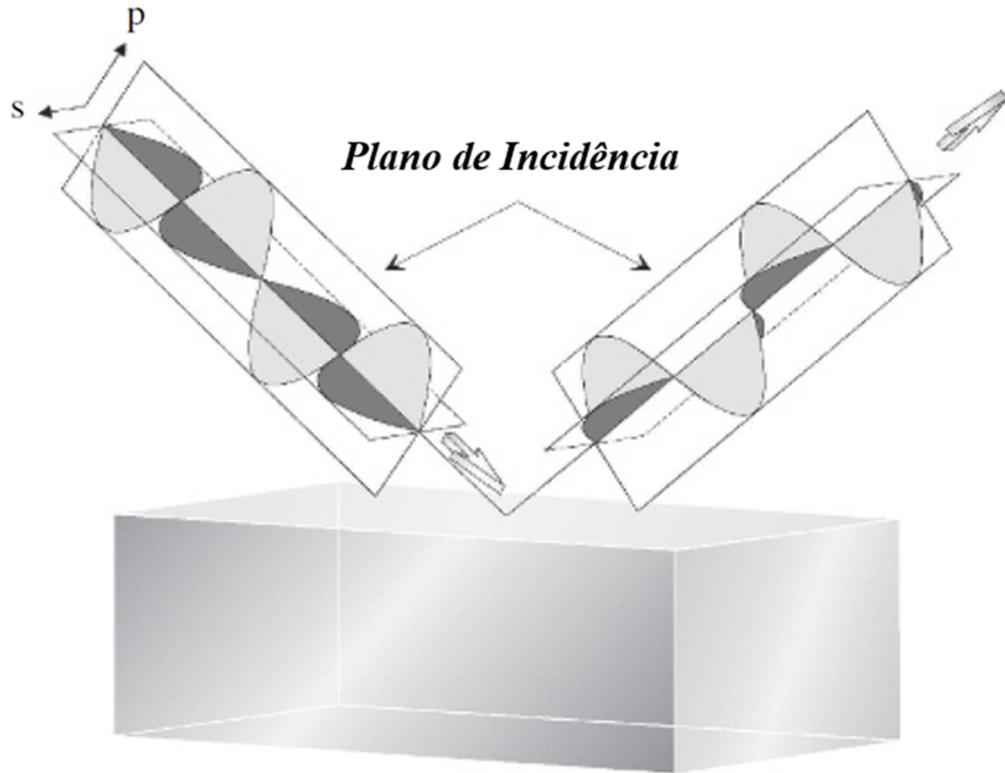
A dispersão é a variação dos parâmetros ópticos n e k e elétricos ε_1 e ε_2 em função do comprimento de onda λ . A refração, por exemplo, é um fenômeno macroscópico que advém da dispersão.

3.4.6 Polarização

Na elipsometria espectroscópica, como já mencionado, as constantes ópticas do material estudado são determinadas pela mudança no estado de polarização após interagir com a amostra (FUJIWARA, 2007).

Quando campos elétricos de ondas de luz estão orientados em direções específicas, diz-se que essa luz é polarizada. As representações p e s indicam que a luz é polarizada nas direções paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente, como mostrado na figura 10.

Figura 10 – Reflexão das ondas de luz polarizadas *p* e *s* ao plano de incidência.



Fonte: Adaptada de Fujiwara (2007).

A partir das equações de Maxwell, a determinação da propagação da luz na direção $+z$ é dada por:

$$E(z, t) = E_0 \cos(Kz - \omega t + \delta) \quad (11)$$

Onde E^0 é a amplitude na direção $+z$, K é o número de onda, ω é a frequência angular, t é o tempo, e δ é a diferença de fase da onda em relação à origem.

Conseqüentemente, a Equação 12 representa a polarização da luz ao longo de $+z$, descrita pela superposição de dois campos elétricos E_x e E_y ortogonais entre si.

$$E = E_{0x} \cos(Kz - \omega t + \delta_x) \hat{i} + E_{0y} \cos(Kz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (12)$$

Onde δ_x e δ_y são as fases relativas de cada componente à origem do sistema de coordenadas, que determinam o tipo de polarização, que pode ser linear, circular ou elíptica, dependendo da diferença de fases entre as componentes.

A polarização de uma onda eletromagnética é definida pela orientação do vetor campo elétrico E à medida que esta se propaga em um meio material (KITANO, 2017).

Quando o vetor campo elétrico de uma onda eletromagnética está sempre em uma mesma linha quando observado ao longo do eixo de propagação, diz-se que essa onda é linearmente polarizada.

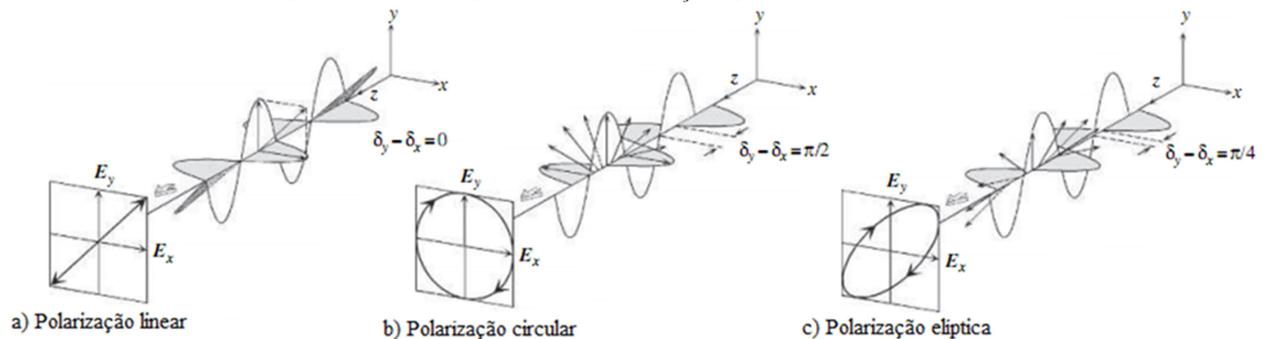
Para uma onda eletromagnética ser considerada polarizada linearmente, duas condições são possíveis: quando uma das componentes do vetor campo elétrico for nula, ou quando as duas componentes estiverem em fase.

A polarização elíptica abrange todas as outras configurações das amplitudes e fases; isso quer dizer que o caso geral (e mais abrangente) de ondas polarizadas corresponde a polarizações elípticas, na qual o vetor campo elétrico mostra uma elipse ao longo do eixo de propagação. A polarização elíptica é composta pelos parâmetros Ψ , onde sua tangente representa a diferença nas amplitudes E_x e E_y , e Δ , que representa a defasagem entre as componentes x e y do vetor campo elétrico (FUJIWARA, 2007).

Um caso particular de polarização elíptica ocorre quando as duas componentes da onda possuem a mesma amplitude, e estão defasadas uma da outra de 90° , ou seja, os eixos da elipse são iguais, e o vetor campo elétrico tem como resultado uma circunferência (LOSURDO *et al.*, 2013).

Os três tipos existentes de polarização são exemplificados nos casos particulares expostos na figura 11.

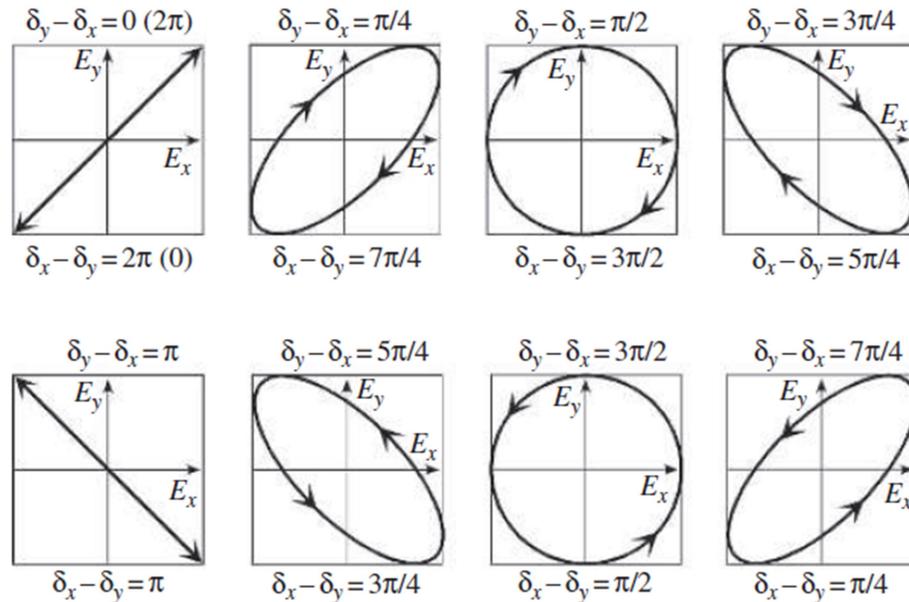
Figura 11 – Os três tipos de polarização são exibidos: a) linear, b) circular, e c) elíptica. E_x e E_y são as componentes do campo elétrico e δ_x e δ_y respectivas fases iniciais. .



Fonte: Adaptada de Fujiwara (2007).

Na figura 12, são trazidas as variações no estado de polarização da luz em decorrência das diferenças de fases δ_x e δ_y , relativas a cada componente elétrica a partir da origem do sistema de coordenadas.

Figura 12- Variação no estado de polarização de acordo com as diferenças de fases δ_x e δ_y , relativas aos campos elétricos E_x e E_y ortogonais entre si.



Fonte: Fujiwara (2007).

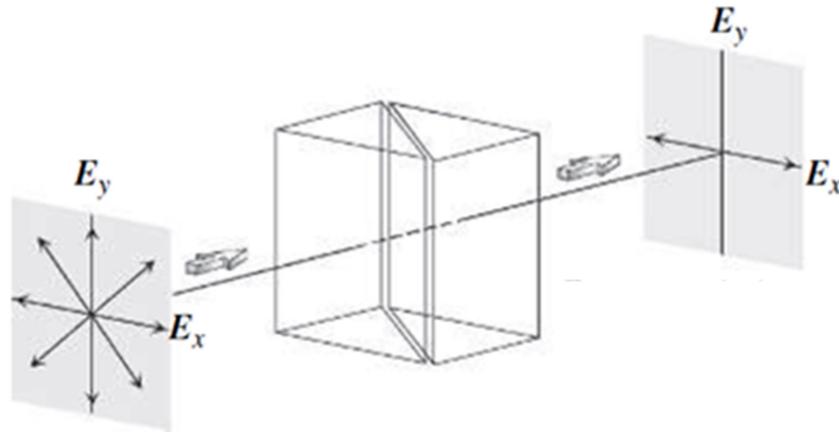
A luz emitida por lâmpadas comuns e pelo sol provém de um grande número de irradiadores independentes, que emitem ondas polarizadas em várias direções; essa luz é não polarizada.

A luz emitida por lâmpadas comuns e pelo sol provém de um grande número de irradiadores independentes, que emitem ondas polarizadas em várias direções; essa luz é não polarizada.

Polarizadores têm a finalidade de extrair de uma fonte de luz não polarizada, uma componente específica polarizada linearmente em uma determinada direção, e são geralmente posicionados à frente da fonte; os analisadores, por sua vez, são polarizadores utilizados para determinar o estado de polarização dessa luz, através da intensidade da luz transmitida por ele. São geralmente colocados à frente do detector de luz (FUJIWARA, 2007).

Na figura 13, é mostrado um polarizador de prisma, conhecido como prisma Glan-Taylor, onde, no caso exemplificado, apenas a componente da luz paralela ao eixo x atravessa o polarizador.

Figura 13 – Prisma Glan-Taylor. E_x e E_y são os campos elétricos nos eixos x e y , respectivamente

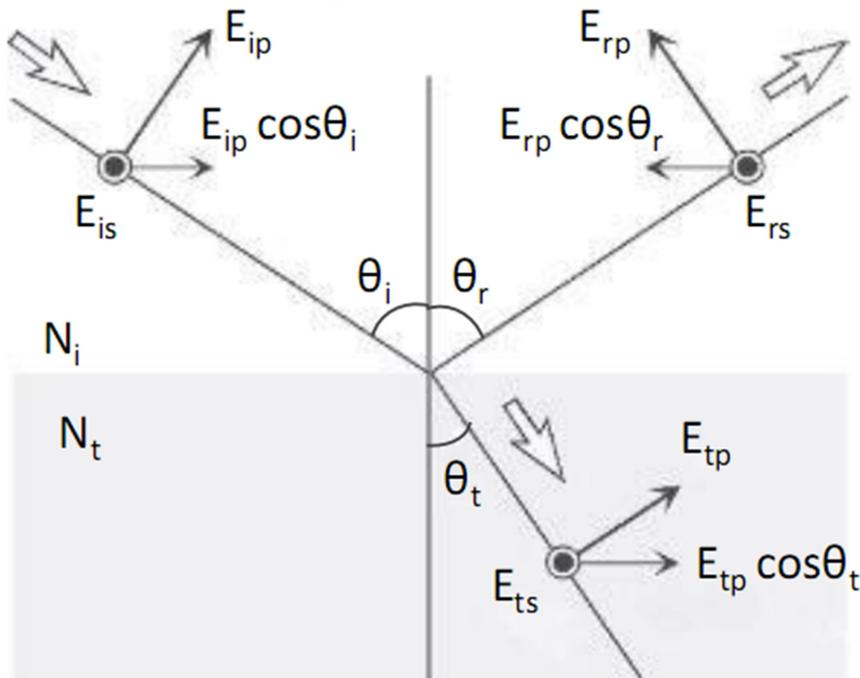


Fonte: Adaptada de Fujiwara (2007).

3.4.7 Coeficientes de Fresnel

Em uma interface plana entre dois meios diferentes, a luz polarizada pode ser separada em duas componentes, uma paralela e uma perpendicular ao plano de incidência, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Reflexão e Refração para incidência oblíqua. Os pontos indicam as componentes perpendiculares e as setas as componentes paralelas ao plano da página. E_{ip} e E_{is} representam as componentes paralela p , e perpendicular s ao plano de incidência, E_{rp} e E_{rs} mostram o campo refletido e E_{tp} e E_{ts} representam o campo transmitido, ou refratado.



Fonte: Nunes (2017).

As componentes para o campo elétrico refletido, refratado e transmitido podem ser expressas em função das equações de Maxwell (GATTO, 2008), que são descritas a seguir:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} = r_{it}^p \quad (13)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} = r_{it}^s \quad (14)$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} = t_{it}^p \quad (15)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{ip}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} = t_{it}^s \quad (16)$$

onde (E_{ip}, E_{is}) , (E_{rp}, E_{rs}) e (E_{tp}, E_{ts}) são os componentes de amplitude complexas do vetor campo elétrico para as ondas incidente, refletida e transmitida, respectivamente; N_i e N_t , os índices de refração complexos para os diferentes meios; θ_i e θ_t , os ângulos de incidência e refração entre os meios; $(r_{itp}$ e $r_{its})$ e $(t_{itp}$ e $t_{its})$, os coeficientes complexos de Fresnel de reflexão e transmissão.

3.5 ELIPSOMETRIA

3.5.1 Princípio da técnica

De acordo com Losurdo *et al.* (2009), a Elipsometria leva em conta os componentes reais e imaginários da função dielétrica complexa, através dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ . A função dielétrica tem uma relação direta com o índice de refração complexo, o que permite que se realize uma caracterização bastante precisa.

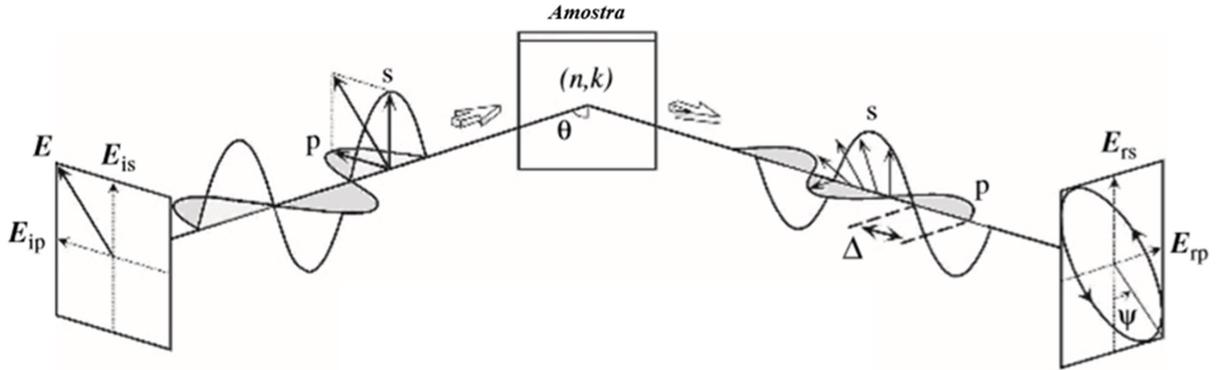
A elipsometria pode ser dividida em duas partes. A primeira é a medição dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ . A segunda consiste em relacionar esses valores adquiridos com os parâmetros ópticos teóricos de um filme (GATTO, 2008).

A mudança do estado de polarização da luz é medida através da emissão de uma luz que pode ser controlada, sobre a superfície da amostra estudada, com um ângulo de incidência conhecido e determinar a diferença entre os estados de polarização dos feixes incidente e refletido, chegando, assim, aos ângulos elipsométricos Ψ e Δ . A $tg(\Psi)$ traz a informação da mudança pela reflexão na razão das amplitudes; o $cos(\Delta)$, por sua vez, carrega a informação

sobre a mudança na diferença de fase entre as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência (LOSURDO *et al.*, 2009).

Na Figura 15 é ilustrado o princípio de medição por elipsometria.

Figura 15 – Princípio de medição por elipsometria. E_{ip} e E_{is} são as componentes paralela p e perpendicular r ao plano de incidência, E_{rp} e E_{rs} são as componentes refletidas, Ψ e Δ são os ângulos elipsométricos. n e k representam o índice de refração e o coeficiente de extinção, respectivamente.



Fonte: Adaptada de Fujiwara (2007).

De acordo com Fujiwara (2007), como os valores de Ψ e Δ dependem das constantes ópticas do filme fino e do substrato, do comprimento de onda, do ângulo de incidência e da espessura do filme, pode-se chegar à equação fundamental da Elipsometria (Equação 19), relacionando Ψ e Δ em função de n , k e d . Para isso, define-se um coeficiente de reflexão normalizado ρ .

$$\rho = \frac{|R_{pp}|}{|R_{pp}|} = \tan \Psi e^{i\Delta} = r_{it}^p / r_{it}^s = (E_{rp} / E_{ip}) / (E_{rs} / E_{is}) = f(n, k, d) \quad (17)$$

onde

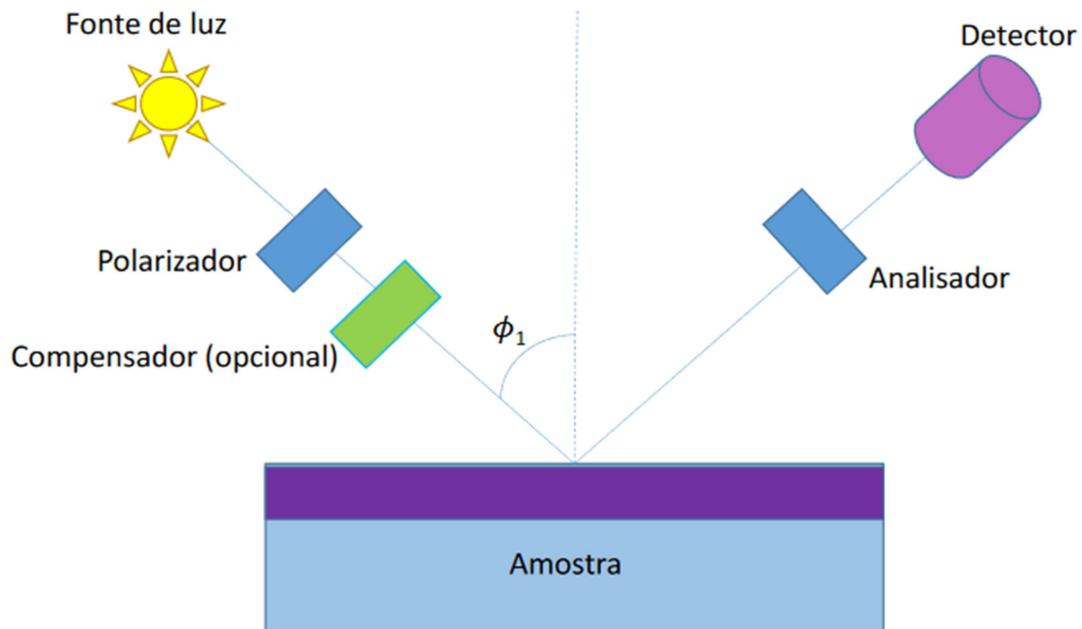
$$\operatorname{tg} \Psi = |r_{it}^p| / |r_{it}^s| \quad (18)$$

$$\Delta = \delta_{r_{it}^p} - \delta_{r_{it}^s} \quad (19)$$

3.5.2 Componentes básicos de um elipsômetro

A estrutura básica de um elipsômetro pode ser resumida como demonstrado na Figura 16.

Figura 16 – Esquema das partes principais de um elipsômetro. ϕ_1 representa o ângulo de incidência da luz polarizada na amostra.



Fonte: Adaptada de Losurdo *et al* (2009).

Segundo Gatto (2008), para as medidas realizadas em um elipsômetro, basicamente são seguidos 05 passos:

- a) Realizar uma polarização inicial;
- b) Promover a interação da luz com o sistema a ser medido (reflexão);
- c) Medir o estado de polarização da luz refletida (através do analisador);
- d) Determinar os parâmetros elipsométricos que descrevem o estado de polarização (Ψ e Δ);
- e) Utilizar um programa auxiliar no computador para o cálculo dos parâmetros ópticos da amostra analisada, tendo em vista que as equações elipsométricas são complexas.

3.5.3 Modelamento Computacional

Conforme foi dito anteriormente, a elipsometria é uma técnica extremamente confiável e sensível, porém indireta, necessitando de modelos matemáticos previamente estabelecidos, chamados de leis de dispersão e nk-files, disponíveis no software proprietário SEA (Cermely). As leis representam comportamentos ópticos modelados fisicamente. Os arquivos nk possuem os valores de índice refração (n) e coeficiente de extinção (k) de elementos químicos, óxidos,

hidróxidos, ligas etc. conhecidos e que podem ser usados para a composição do modelo da amostra. Para a obtenção dos resultados, onde os parâmetros estabelecidos pelo modelo são ajustados até coincidirem satisfatoriamente com os resultados experimentais, através do monitoramento de parâmetros como o coeficiente de determinação R^2 e da raiz do erro médio quadrático (RMSE do inglês root mean squared error).

Dentre os modelos, destacam-se os importantes para este trabalho, descritos a seguir:

- O modelo de Drude

Esse modelo, de acordo com Shih (2009), foi criado para descrever a movimentação dos elétrons livres e a corrente elétrica que é gerada quando um metal é incidido por um campo eletromagnético ($E_0 e^{-i\omega t}$). A densidade de elétrons para materiais condutores é da ordem de 10^{22}cm^{-3} . No modelo de Drude considera-se o material condutor como sendo neutro, uma vez que a carga negativa dos elétrons livres e a carga positiva dos íons se neutralizam.

As colisões sofridas pelos elétrons responsáveis pela corrente do material são consideradas como perda de energia no modelo. Sendo assim, pode-se dizer que os elétrons perdem energia durante uma colisão, e ganham energia nos intervalos entre as colisões. Na aplicação de um campo magnético, os elétrons livres se movimentam sob o efeito da força de Lorentz, de acordo com as leis de Newton, com velocidade média diferente de zero, ao contrário do que ocorre sem a presença do campo magnético, onde a velocidade média dos movimentos aleatórios é nula (Shih, 2009). Após desenvolvimento da equação que descreve o movimento de elétrons livres em metais que sofrem a influência de um campo eletromagnético, consegue-se obter uma equação para se determinar a constante dielétrica desses metais:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (22)$$

Onde ε_∞ é a permissividade em frequência infinita (geralmente, $1 \leq \varepsilon_\infty \leq 10$), ω_p^2 é a frequência de plasma, ω é a frequência do campo elétrico e Γ é a perda de material ou frequência de colisão.

- O modelo Cauchy

Segundo Gruginiskie (2015), a fórmula de dispersão de Cauchy o índice de refração é determinado a partir da relação entre as constantes experimentais do material (A , B , C), obtidas através da análise elipsométrica, e o comprimento de onda (λ), e é dada por:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + (\dots)$$

Este modelo é apropriado para materiais transparentes.

- O modelo Tauc-Lorentz

De acordo com Rodríguez-de Marcos *et al.* (2016), no modelo Tauc-Lorentz é bastante popular e amplamente utilizado na literatura para determinar a constante dielétrica de materiais semicondutores amorfos; neste modelo, a parte imaginária da constante dielétrica, ε_2 , se torna nula abaixo da *bandgap* (E_g), que é a região que separa os estados fundamental, ou banda de valência (de menor energia) e excitado, ou banda de condução (de maior energia) dos elétrons (Floriano *et al.* 2009; Rodríguez-de Marcos, 2016).

Na expressão Tauc-Lorentz, a parte imaginária ($\varepsilon_{2,TL}$) da função dielétrica é resultado da combinação do modelo de densidade de Tauc com a função do oscilador de Lorentz e, a partir de uma melhoria desenvolvida por Jellison *et al* (1996), é dada por

$$\varepsilon_{2,TL}(E; A, E_0, E_g, C) = \Theta(E - E_g) \frac{(E - E_g)^2 A E_0 C}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E}$$

Onde E_0 representa a energia central do oscilador, E é a energia de fóton, C é a amplitude do oscilador e A é o parâmetro de *fitting*. Θ representa a função Heaviside, e seu valor é +1 para energias de fóton acima de E_g e 0 para energias de fóton abaixo de E_g .

A parte real ($\varepsilon_{1,TL}$) pode ser obtida por análise Kramers-Kronig, e é dada por

$$\varepsilon_{1,TL}(E; A, E_0, E_g, C, \varepsilon_1(\infty)) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon_{2,TL}(E') E'}{E'^2 - E^2} dE'$$

Este modelo ainda depende do parâmetro de *fitting* $\varepsilon_1(\infty)$, que pode ser encontrado em Jellison *et al* (1996).

- O modelo Forouhi-Bloomer

O modelo desenvolvido por Forouhi *et al.* (1986) é utilizado para a determinação de propriedades ópticas de materiais amorfos semicondutores ou dielétricos, e é baseado em 5 parâmetros A , B , C , E e Q . Neste modelo, a densidade dos estados de um amorfo semicondutor pode ser descrita por duas bandas parabólicas, separadas por uma *bandgap* E_g ; n varia com a energia E da seguinte forma:

$$n(E) = n_{\infty} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - B E + C}$$

Onde:

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left((E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right)$$

$$Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{1/2}$$

O valor de k é considerado 0 ou constante para energias abaixo da E_g , próximo de 0 na E_g e acima da E_g é determinado por

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + c}$$

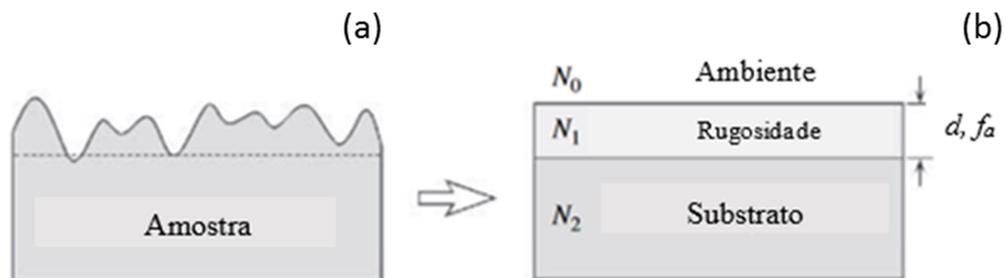
A variável n_∞ representa o índice de refração para altos valores de energia. As outras variáveis estão relacionadas com a estrutura eletrônica do sólido; A está relacionado ao quadrado do elemento na matriz dipolo, e é inversamente proporcional ao tempo de vida dos estados excitados, B é o dobro da diferença entre os estados de ligação e antiligação, e C , que depende de A e B , está relacionado ao tempo de vida de uma transição eletrônica (FOROUHI *et al.*, 1986; DAVAZOGLU *et al.*, 1998; TRIPURA SUNDARI, 2005).

- *Effective Medium Approximation (EMA)*

O *EMA* permite a determinação do índice de refração de materiais quando se leva em conta a camada de rugosidade da superfície, além de permitir a caracterização quando há interfaces de estruturas no mesmo. Através desse método, também é possível a caracterização das frações volumétricas em materiais compósitos (FUJIWARA, 2003).

Na figura 17 é mostrado, de forma simplificada, o exemplo de uma amostra e seu respectivo modelo óptico (modelo de *bulk*).

Figura 17 - (a) Amostra com rugosidade da superfície, e (b) modelo óptico para rugosidade de superfície e camadas. Em (b), d é a espessura da camada de rugosidade, f_a é a fração em volume do ambiente.



Fonte: Adaptado de Fujiwara (2003).

Segundo Hinrichs *et al.* (2014), a substituição dessas camadas heterogêneas por um modelo efetivo de material depende que as partículas constituintes: sejam menores que o comprimento de onda; sejam grandes o suficiente para que as propriedades dielétricas dos constituintes sejam as mesmas; estejam distribuídas aleatoriamente na matriz. A função dielétrica efetiva pode ser expressa por uma relação similar à de Clausius-Mosoti, e é dada por

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + p\varepsilon_h} = \sum_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_h}{\varepsilon_n + p_n\varepsilon_n}$$

Onde p é o fator de despolarização, f_n é a fração volumétrica dos componentes, ε_h é a função dielétrica da matriz. O índice n está relacionado à quantidade de materiais na matriz.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDA POR LASER

A técnica analítica espectroscopia de plasma induzida por laser é usualmente conhecida por sua sigla em inglês LIBS, que quer dizer *laser-induced breakdown spectroscopy*, também é conhecida como LIPS (*laser-induced plasma spectroscopy*), LSS (*laser spark spectroscopy*) ou ainda LOES (*laser optical emission spectroscopy*). Trata-se de uma técnica relativamente simples e versátil, já que é capaz de caracterizar materiais sólidos, gasosos e líquidos, possibilita análises rápidas e diretas e com alta precisão (JUNIOR *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2018).

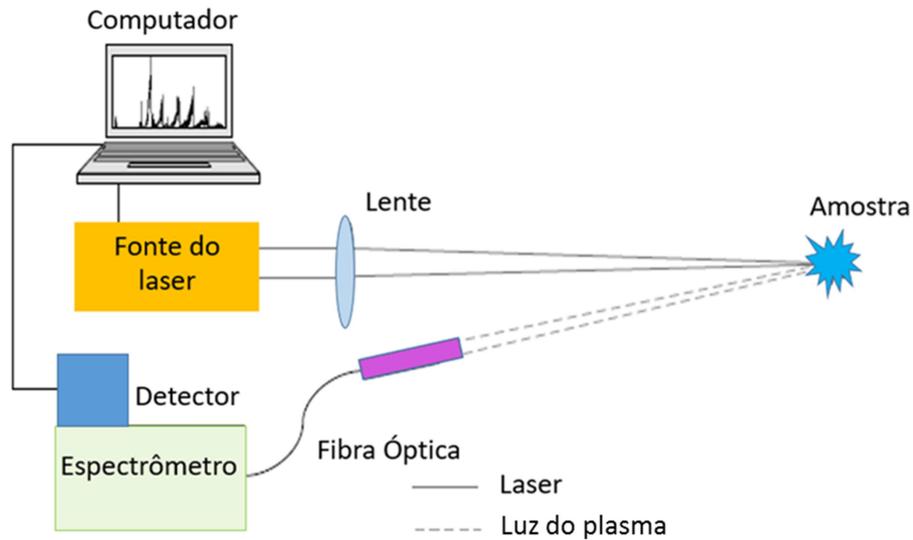
Através da técnica LIBS, é possível a realização de medidas a distância, através de telescópios ou de sondas, uma vez que a distância focal entre o laser incidente e a amostra pode variar a grandes distâncias, proporcionando segurança em locais com alta periculosidade ou de difícil acesso (Sallé *at al.*, 2007). Além disso, é uma técnica praticamente não-destrutível, já que apenas uma fração minúscula da amostra (da ordem de ng a μg) passa pelo processo de ablação (Costa *et al.*, 2018). Ainda, a aplicação de LIBS exige praticamente nenhuma preparação da amostra a ser analisada (lixamento, polimento etc.), o que permite um ganho de tempo na realização de trabalhos.

A base da LIBS é a espectrometria de emissão óptica, conhecida por sua sigla em inglês OES, que quer dizer *optical emission spectroscopy*. O sistema LIBS é composto de uma fonte de laser e lentes focalizadoras, que geram um plasma que vaporiza uma pequena fração da amostra. Esse material vaporizado (átomos, íons e moléculas) emite radiações específicas a cada comprimento de onda. O espectrômetro dispersa a luz emitida pelo material através da

excitação de átomos e íons do plasma, e um detector grava os sinais emitidos, que são tratados eletronicamente para a obtenção dos resultados (COSTA *et al.* 2018).

O esquema geral de um sistema LIBS é mostrado na figura 18.

Figura 18 - Configuração instrumental típica de um equipamento LIBS.



Fonte: Adaptado de Cremers (2006).

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento muito utilizado para a caracterização microestrutural de materiais sólidos.

De acordo com Dedavid et al (2007), esse instrumento é muito versátil, possui alta resolução nominal (menor que 1nm, e até 50nm), além de ser capaz de gerar imagens tridimensionais devido à sua grande profundidade de campo; ainda, permite um exame com pequenos aumentos e grande profundidade de foco, onde a imagem eletrônica complementa a óptica, gerando, assim, excelentes resultados em imagens.

O princípio de funcionamento de um MEV é a utilização de um feixe de elétrons (feixe incidente) de diâmetro pequeno e energia nominal de 1 a 100keV (muitas vezes, utiliza-se entre 20 e 30 keV), em uma câmara de alto vácuo, que faz uma varredura na amostra, ponto a ponto, através de linhas sucessivas; ao atingir a amostra, o feixe se espalha (elétrons retroespalhados) e causa uma movimentação dos elétrons na sua superfície (elétrons secundários). Na sequência, um detector transmite os sinais gerados a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada à do feixe. Um sistema de bobinas de deflexão permite que a varredura do feixe siga uma malha retangular na superfície da amostra. A interação do feixe

incidente com amostra é que gera o sinal de imagem (DEDAVID *et al.*, 2007; FARINA, 1998).

De acordo com Duarte *et al.* (2003), no MEV, raios X são produzidos através da energia gerada a partir da interação dos elétrons da amostra com os do feixe incidente. A ele, é possível a ligação a um sistema que permite a avaliação qualitativa e semiquantitativa dos componentes químicos do material estudado, a partir dos raios X característicos emitidos. Essa técnica é chamada EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia).

3.8 MICROSCOPIA CONFOCAL

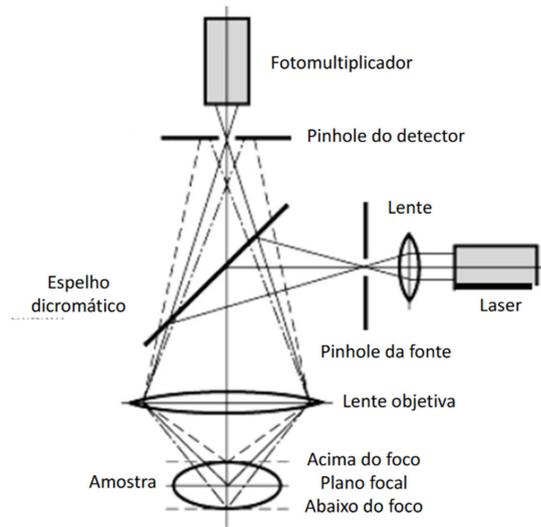
A tecnologia da microscopia confocal (MC) é capaz de fornecer medidas em 3D, entre outras, de topografia e rugosidade de uma superfície com bastante exatidão e confiabilidade.

Essa técnica apresenta algumas vantagens sobre a microscopia óptica tradicional, entre elas a possibilidade de se controlar a profundidade de campo, além da redução (ou até mesmo eliminação) de ruídos de fundo do plano focal, que pode causar uma degradação na imagem gerada. Ainda, a MC permite a obtenção de sessões ópticas de amostras espessas (GARCÍA *et al.*, 2012).

Em um microscópio óptico, a amostra é exposta a uma fonte de luz, e a imagem obtida é vista diretamente pelo olho, ou por um dispositivo/software de captura de imagens; já em um microscópio confocal, a iluminação é feita através da varredura de um ou mais feixes de luz focados sobre a amostra. Uma lente objetiva foca esse ponto de luz incidente em um ponto da amostra, e na sequência é feita a varredura lateral na sua superfície, realizada através de um dispositivo de varredura. Esses pontos de luz são detectados por um tubo fotomultiplicador através de um “pinhole”, e a imagem gerada é exibida em um computador (PADDOCK, 2000).

Na figura 19 é mostrado de forma simplificada o funcionamento de um microscópio confocal.

Figura 19- Princípio de funcionamento de um microscópio confocal.



Fonte: Adaptado de García *et al.*, 2012.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

A superliga A286 na condição como recebida foi adquirida na forma de um parafuso prisioneiro, cujas dimensões iniciais eram aproximadamente 25,4mm de diâmetro da seção circular e 152,7mm de comprimento, como mostrado na Figura 20. Fizeram parte do seu processo de fabricação o endurecimento por envelhecimento a 1330°C por 16h, e posterior resfriamento em ar. Esse tratamento também é conhecido como endurecimento por precipitação, e consiste na formação de pequenos precipitados distribuídos uniformemente no interior da matriz da fase original (CALLISTER, 2008).

Deste material foram extraídas cinco amostras, que foram devidamente preparadas para a realização dos ensaios.

Figura 20 – Material como recebido.



Fonte: A autora (2020).

4.2 METODOLOGIA

Todas as etapas de preparação das amostras e dos ensaios realizados foram baseadas em material bibliográfico teórico, para adquirir um conhecimento prévio das características do material, e prático, através de experimentos realizados anteriormente para a comparação e,

consequentemente, reprodutibilidade de resultados alcançados, com o intuito de garantir a confiabilidade dos dados obtidos.

4.2.1 Preparação metalográfica

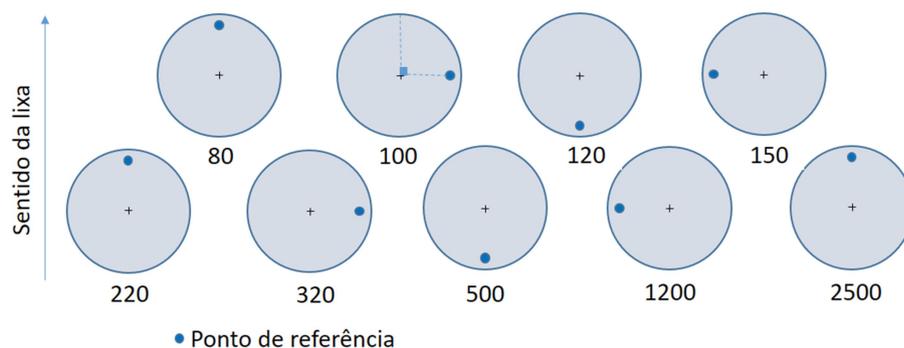
Todas as fases de preparação metalográfica foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR – UFF). Como material de apoio, foi utilizada a Norma ASTM E3-95 (Norma para preparação de amostras metalográficas).

O material como recebido foi cortado transversal e longitudinalmente na máquina de corte da marca Eisa, até a obtenção de 05 amostras com seção em formato de $\frac{1}{4}$ de circunferência, com dimensões de aproximadamente 13,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de altura.

Após a etapa de corte, as amostras foram embutidas a frio, utilizando uma mistura de resina acrílica e catalisador da marca Teclago, com tempo de cura de 24h em moldes de silicone lubrificado com vaselina.

O processo posterior ao embutimento foi o lixamento, no qual foram utilizadas lixas de carbeto de silício nas granulometrias 80, 100, 120, 150, 220, 320, 500, 1200 e 2500 mesh, utilizando-se uma lixadeira marca Struers, modelo Knuth – Rotor 2, e respeitando o correto processo de lixamento, variando a posição da amostra em 90° a cada troca de lixa até o desaparecimento dos riscos deixados pela lixa anterior, com maior granulometria, conforme ilustrado na figura 21.

Figura 21– Sequência de posição das amostras para lixamento.

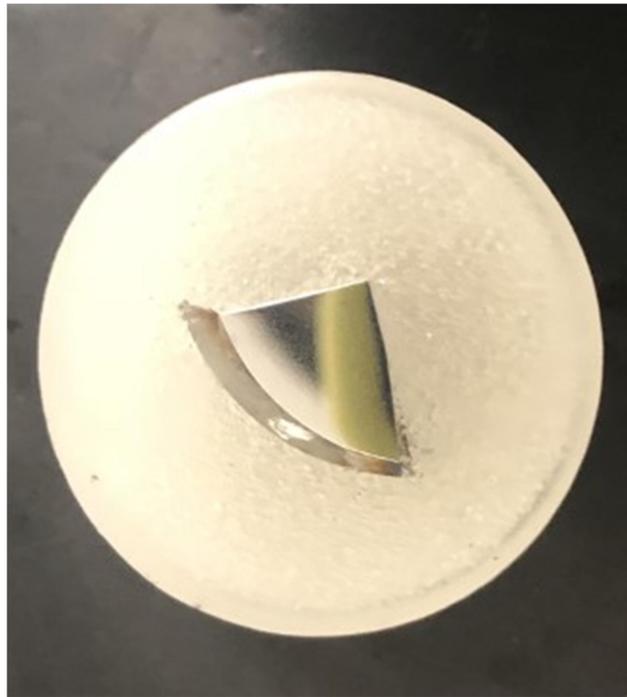


Fonte: A autora (2020).

Ao fim do processo de lixamento, as amostras foram submetidas ao polimento, que foi realizado na politriz lixadeira metalográfica dupla da marca Teclago, modelo PL 02 E, fazendo-se o uso de panos de polimento PD 3 e PD 1 e pastas de diamante com

granulometrias $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, respectivamente. Durante polimento, foram borrifados lubrificante para materiais ferrosos e álcool isopropílico para diminuir o atrito e evitar arranhões. Na etapa de polimento, as amostras giram manualmente no sentido oposto ao da politriz, que gira eletricamente em sentido horário. Ao final de cada etapa de polimento, as amostras foram lavadas em água corrente e sabão neutro diluído em água, borrifadas com álcool isopropílico e secas com jato de ar quente, a fim de evitar manchas de secagem. A Figura 22 mostra uma das amostras após polimento, onde é possível perceber sua superfície espelhada.

Figura 22– Amostra após polimento.



Fonte: A autora (2020).

4.2.2 *Microscopia óptica*

Após preparação, as amostras foram preliminarmente analisadas por microscopia óptica (MO), fazendo uso de um Microscópio modelo Eclipse LV150, equipado com uma câmera Nikon DS-F11, e como auxílio do Software NIS-Element D versão 3.2, para visualizar a superfície das mesmas após polimento, através da qual ficou evidenciado um acabamento satisfatório.

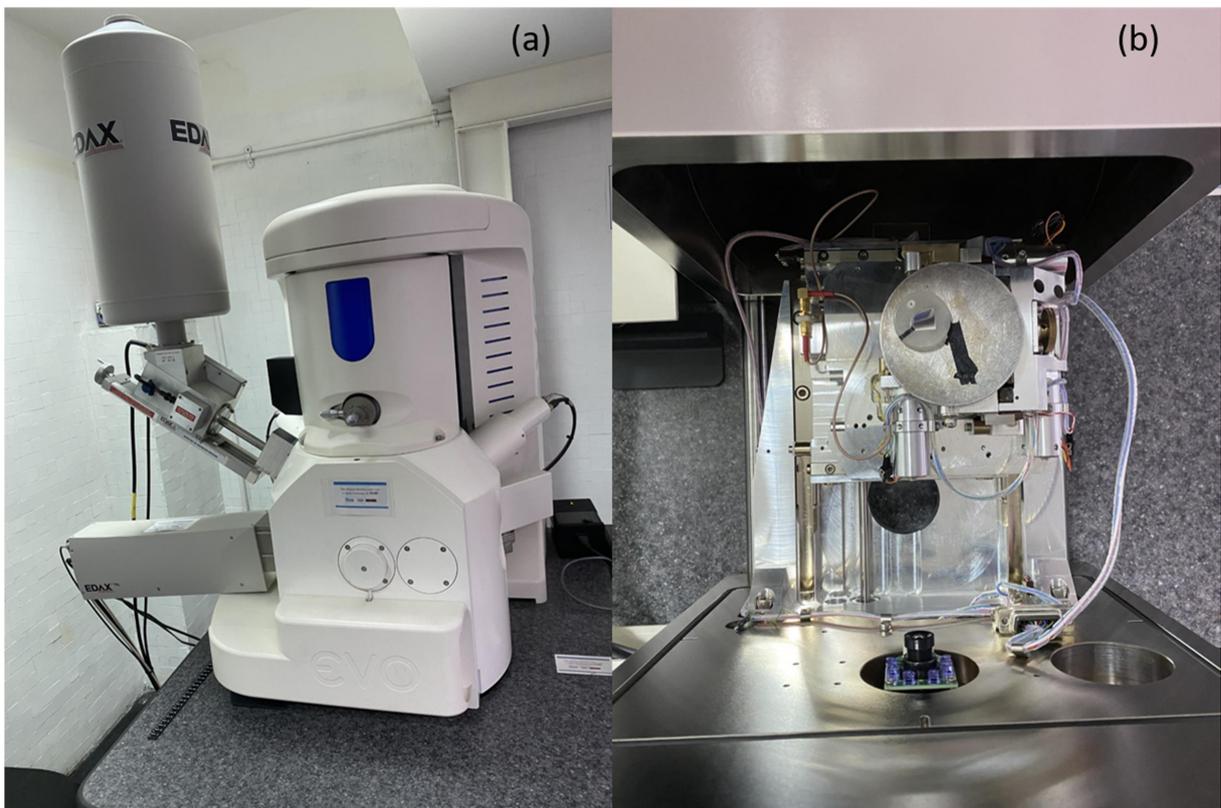
Para a revelação da micsoestrutura, foi realizado um ataque químico com solução de Água Régia, que é utilizada para aços inoxidáveis, metais preciosos e outros materiais difíceis de atacar (VANDER VOORT *et al.*, 2004); também foi possível observar a presença de

inclusões em todas as amostras, que posteriormente foram identificadas como sendo carbonetos metálicos do tipo $M_{23}C_6$.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia

A análise composicional do material foi realizada através do Microscópio Eletrônico de Varredura modelo EVO MA10 (Carl Zeiss, Stuttgart, German), que opera com filamento de Hexaboreto de Lantânio (LaB_6), localizado na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIM-VR) e mostrado na figura 23. Foram obtidas micrografias e realizada a análise da composição química do material, tanto do substrato quanto das inclusões presentes no mesmo. Como as amostras não foram submetidas a nenhum procedimento que causasse uma mudança na sua composição e microestrutura, foi submetida ao MEV apenas a amostra 04.

Figura 23 - Microscópio eletrônico de varredura com EDS. (a) visão geral do equipamento; (b) berço onde a amostra é colocada.



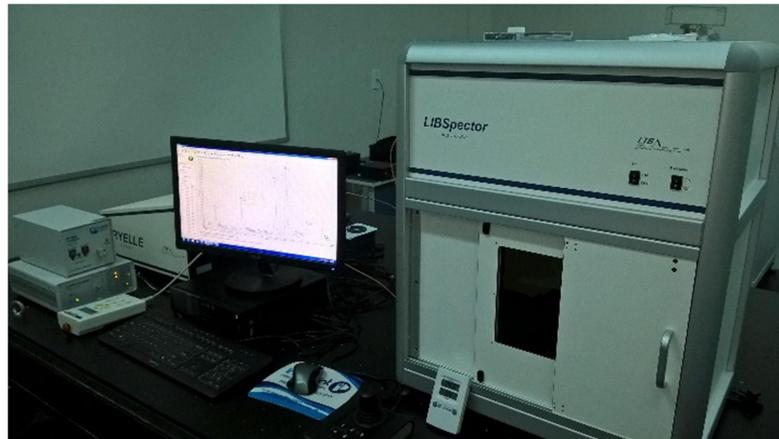
Fonte: A autora (2020).

4.2.4 Laser induced breakdown spectroscopy – LIBS

Para a confirmação da composição química da Superliga A286, foi utilizado o sistema LIBS localizado Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da UFRR. O

sistema é composto por um computador, um medidor de energia de marca Coherente FieldMax II, um laser pulsado modelo Brilliant B Nd:YAG de marca Quantel, cuja taxa de repetição máxima é de 10Hz, uma câmara óptica LIBSpector, conectada através de fibra óptica a um espectrômetro modelo ARYELLE-Butterfly (Laser Technick Berlin - LTB) acoplada a uma câmera ICCD (iStar modelo DH334T - 18F - 03 - 27A de marca Andor), como demonstrado na figura 24.

Figura 24– Sistema LIBS utilizado



Fonte: Farias *et al.* (2016).

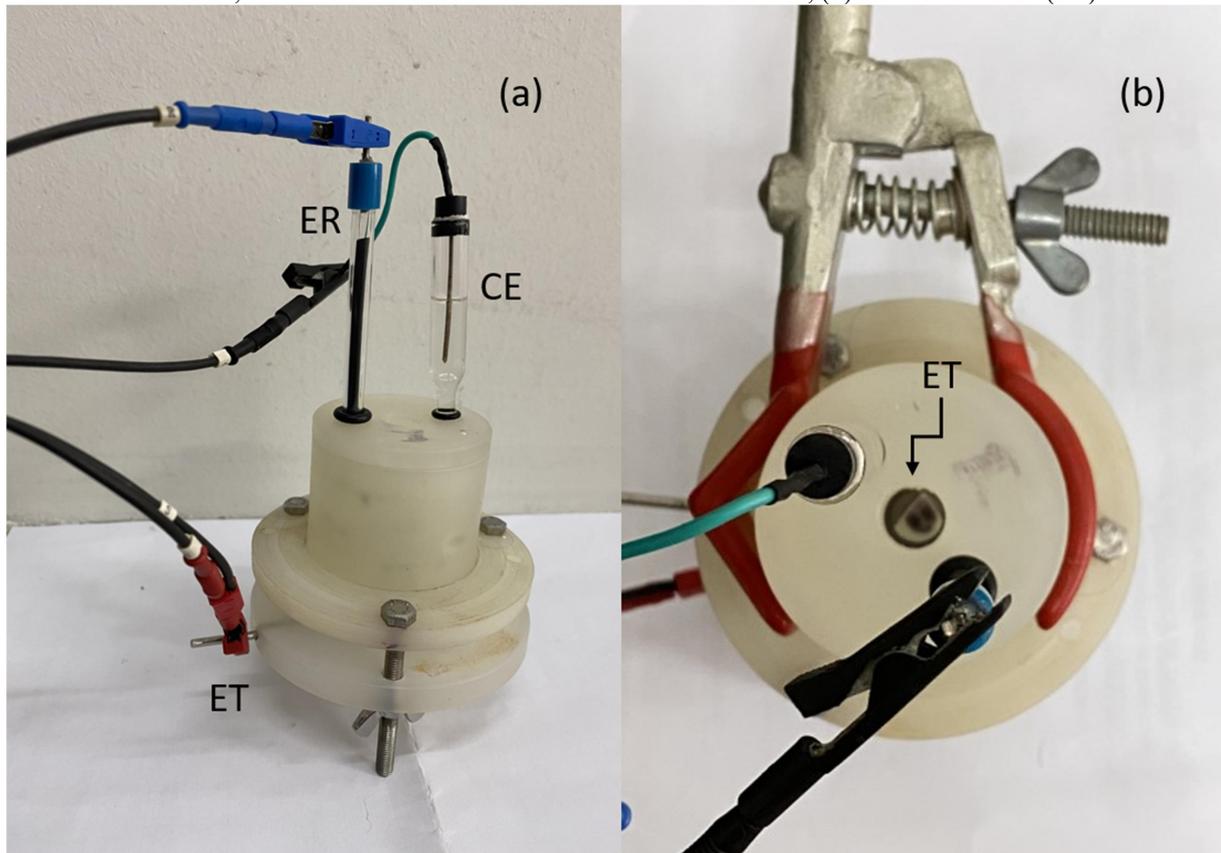
4.2.5 Ensaio de polarização para crescimento da camada de óxidos

Os ensaios de polarização, que tiveram como objetivo a formação dos óxidos pertinentes à Superliga A-286, foram realizados no Laboratório de Química situado no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx), UFF – Volta Redonda.

Foi montado um sistema composto por uma célula eletroquímica e um potenciostato da marca Em Stat 3, acoplado a um computador com o software PS Trace 4.2.

A célula eletroquímica tipo Tait foi composta pelos eletrodos de trabalho (ET), que eram as próprias amostras, um eletrodo de referência (ER) de $\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{sat}}$ e um contra eletrodo (CE) de platina, imersos em uma solução padrão de NaCl 3,5% m/m, à temperatura ambiente (aproximadamente 24°C). Na figura 25 é mostrada a célula montada.

Figura 25– Montagem da célula eletroquímica. (a) visão geral do equipamento, onde ER é o eletrodo de referência, CE é o contra eletrodo e ET é o eletrodo de trabalho; (b) visão da amostra (ET).



Fonte: A autora (2020).

Inicialmente, as amostras foram submetidas à medição do potencial de circuito aberto (E_{OCP}), ou seja, sem a aplicação de tensão, onde foram geradas curvas de estabilização do E_{OCP} . As medições foram realizadas através do potenciostato, durante 30min, tempo após o qual a estabilização é alcançada, e o E_{OCP} pode ser determinado.

Para os ensaios de polarização cíclica (CP), foi aplicado um potencial 0,1V abaixo dos E_{OCP} , com uma velocidade de varredura de 1mV/s. Após a realização completa de toda curva de polarização, os ensaios foram realizados novamente em intervalos de aproximadamente 0,5V. Assim, novas curvas de polarização foram levantadas em 4 pontos determinados, sendo um deles na região catódica (amostra 01), um próximo ao E_{OCP} (amostra 02) e dois pontos na região anódica (amostras 03 e 04).

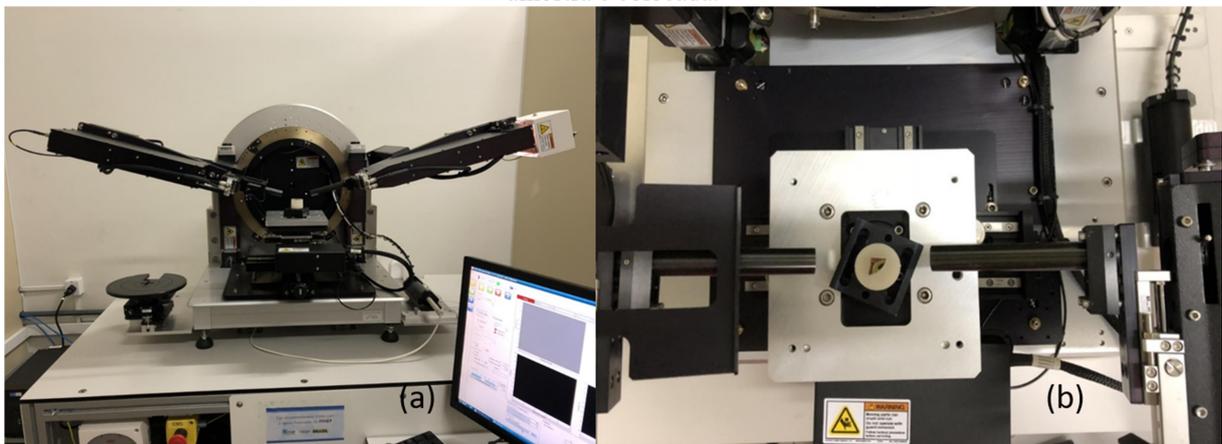
4.2.6 Caracterização por elipsometria

Com o objetivo de se obter os parâmetros elipsométricos do material, foram realizadas medições utilizando-se um Elipsômetro Espectrométrico modelo GES 5S, marca SEMILAB, de polarizador rotativo com microspot, localizado no Instituto de Ciências Exatas (ICEx),

UFF – Volta Redonda, exibido na Figura 26. As medidas foram realizadas antes e após os ensaios de polarização, para determinar o índice de refração e o coeficiente de extinção ($n-k$ file) do metal base (substrato), bem como para a caracterização dos óxidos formados naturalmente e durante a polarização através do modelamento pertinente.

O equipamento utilizado trabalha com uma lâmpada de xenônio (75W), um conjunto de dois braços acionados computacionalmente, que trabalham numa faixa de 17 a 90°, com resolução de $(2,5 \times 10^{-4})^\circ$, além de dois atenuadores no braço que contém o polarizador, e um analisador no outro braço, e uma mesa que abriga a amostra (Figura 18). O software utilizado é o SOPRA Operator. Esse elipsômetro possui a capacidade de realizar medidas fotométricas de transmitância e reflectância, assim como a determinação dos parâmetros elipsométricos para obtenção das propriedades ópticas, elétricas e espessura de filmes finos formados (NUNES, 2016). O elipsômetro permite que se realizem medições dos parâmetros Ψ e Δ em diferentes ângulos; porém, as medições foram satisfatórias utilizando-se o ângulo de 75°.

Figura 26 – Elipsômetro Espectroscópico SEMILAB GES 5S. (a) visão geral do equipamento; (b) mesa onde a amostra é colocada.



Fonte: A autora(2020).

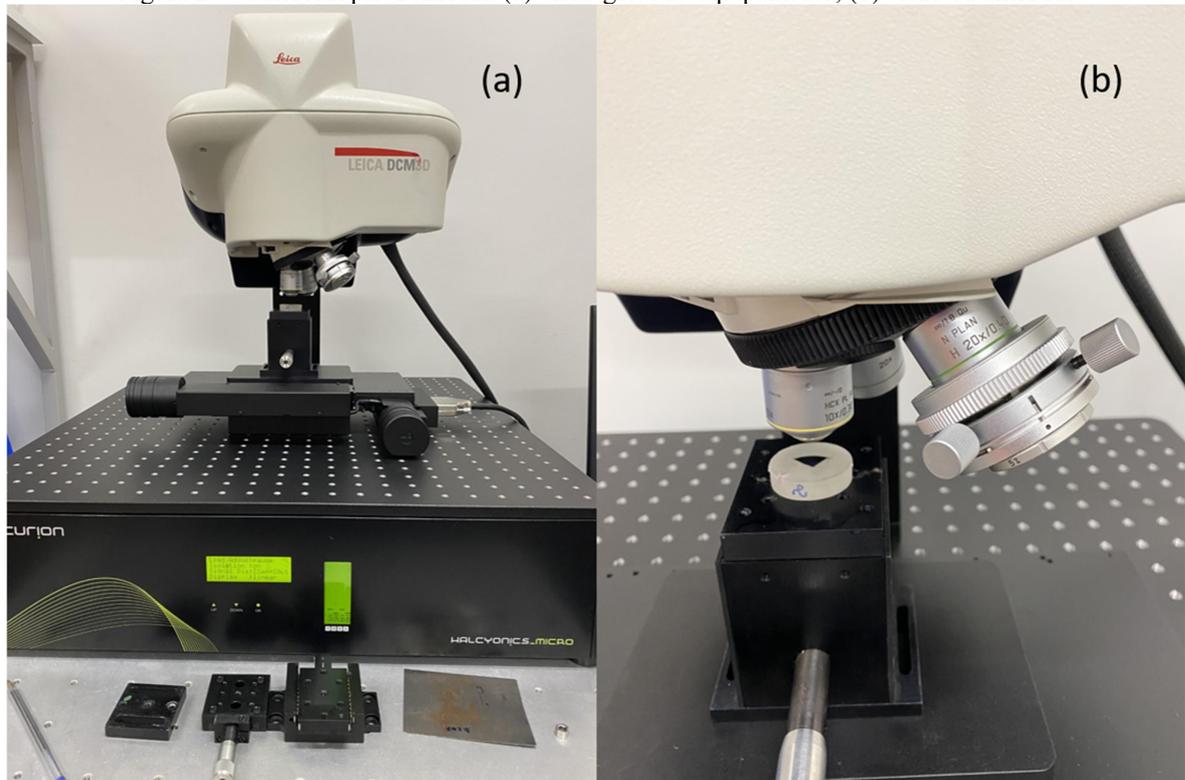
À temperatura ambiente, o óxido mais estável nos aços inoxidáveis austeníticos é o Cr_2O_3 ; porém, as propriedades eletroquímicas desse filme são afetadas pela presença de óxidos de ferro (Goodlet *et al*, 2004). Então, considerando-se um substrato de base ferro, níquel e cobre, com concentração aproximada de 55%, 25% e 15%, respectivamente, com a presença de uma película na sua superfície, formada, basicamente, de óxidos e hidróxidos de cromo e de ferro, foram utilizados, para modelamento, os modelos de Drude para o substrato, Cauchy (modelo também utilizado por Xu *et al.*, 2015), Forouhi-Bloomer e Tauc-Lorentz para o filme de óxidos e *EMA* para a rugosidade da superfície das amostras.

4.2.7 Medidas de rugosidade

Para avaliação da rugosidade das amostras, foi utilizado um Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D, exposto na figura 27, com lente de aumento 10X e LED azul, localizado, também no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da UFF em Volta Redonda. Este equipamento é capaz de gerar imagens tridimensionais para análise de textura e rugosidade da superfície medida (GARCIA, 2016). O equipamento foi configurado com base na norma DIN 4768 (1990).

As 05 amostras foram analisadas após preparação metalográfica e novamente após os ensaios de polarização, com o objetivo de determinar se o filme fino formado na sua superfície seria capaz de influenciar consideravelmente em sua rugosidade.

Figura 27 – Microscópio Confocal. (a) visão geral do equipamento; (b) visão da amostra.



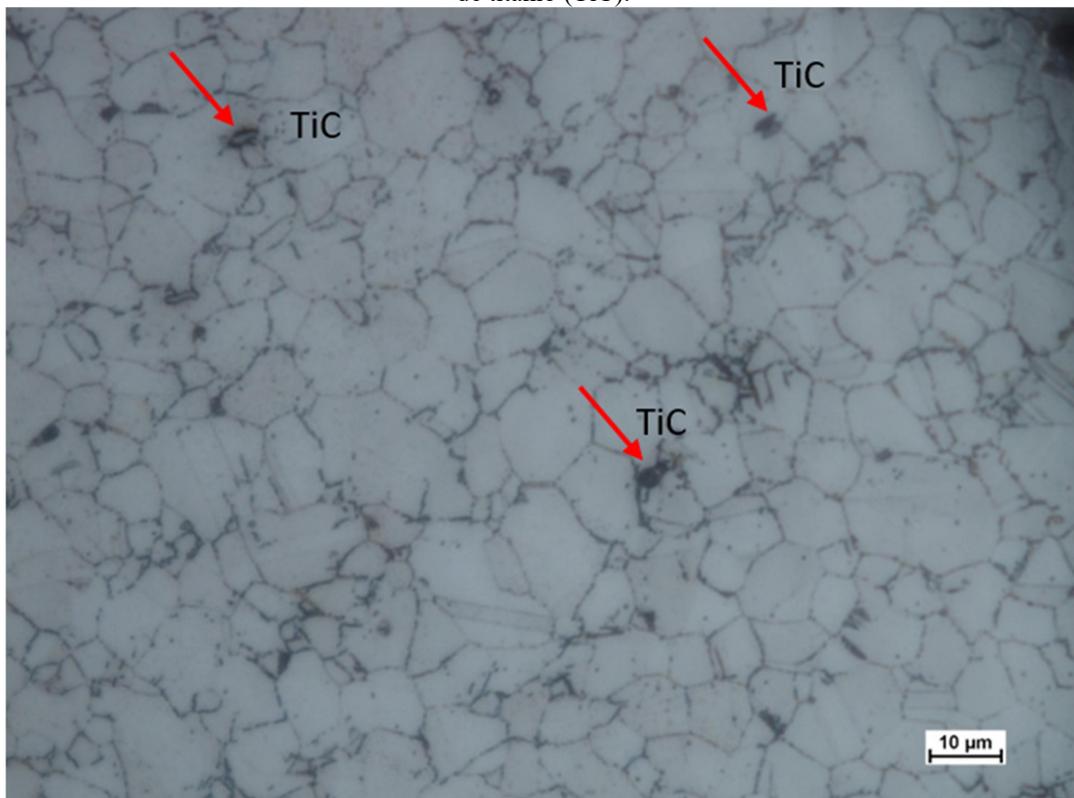
Fonte: A autora(2020).

5 RESULTADOS

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Através da microscopia óptica, foram obtidas micrografias das amostras, que revelaram uma matriz austenítica (γ), cúbica de face centrada – CFC, com tamanho de grão médio de (13 ± 2) μm , exposto na figura 28. Percebe-se também a presença de precipitados que, segundo Valles *et al.* (2016), pode-se dizer que são carbonetos de titânio.

Figura 28– Micrografia da Amostra 01 com aumento de 500X e escala de 10 μm . As setas indicam os carbonetos de titânio (TiC).



Fonte: A autora (2020).

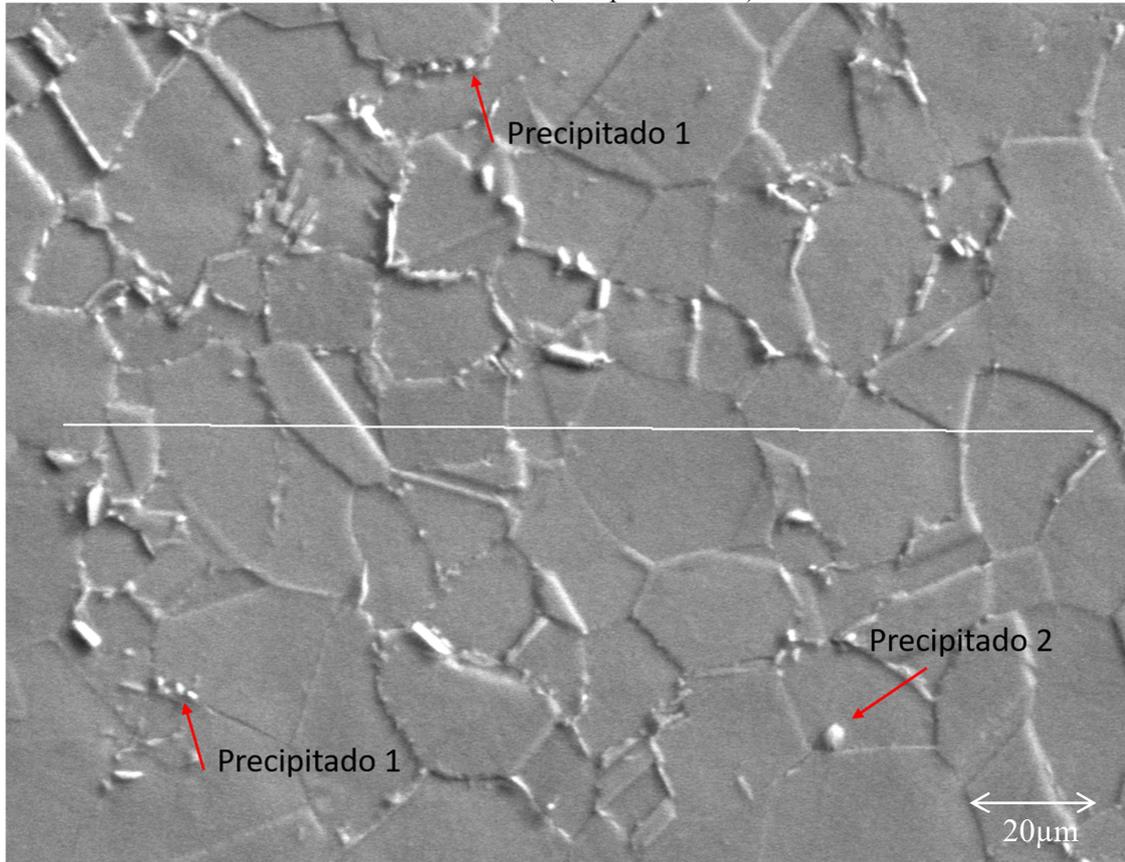
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREEDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

O resultado obtido pela técnica MEV-EDS confirma a micrografia realizada no microscópio óptico, e ainda mostra a presença de dois tipos de precipitados, sendo o precipitado 1 identificado como carboneto rico em cromo, formado principalmente nos contornos de grão, e o precipitado 2 que, conforme visto no item 5.1, consiste, entre outros,

em carbonetos de titânio (TiC) e exibem uma morfologia angular (Valles *et al.*, 2016; Liu *et al.* 2019).

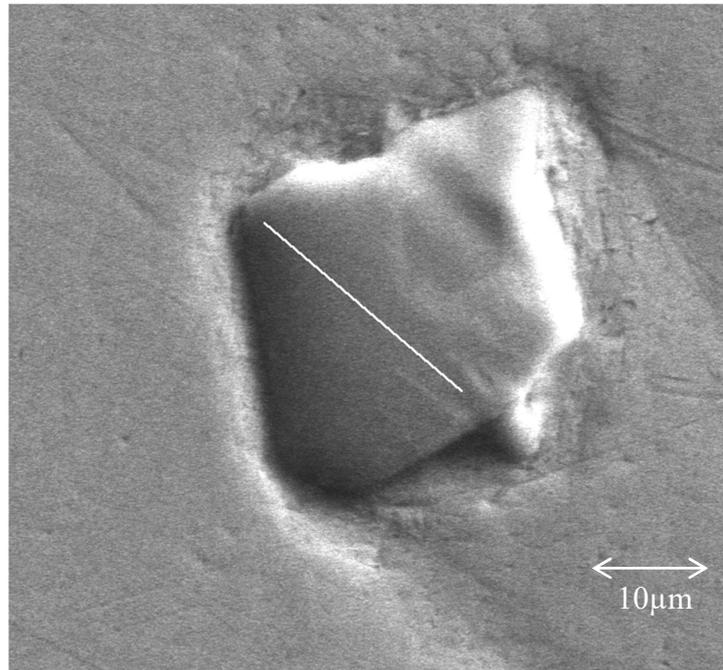
Na figura 29, é mostrada a micrografia obtida da amostra 01, onde é possível visualizar os precipitados; já na figura 30, pode-se visualizar a micrografia de um carboneto de titânio.

Figura 29– Micrografia da Amostra 01 obtida por MEV com aumento de 1800X. As setas mostram carbonetos ricos em cromo (Precipitados 1 e 2).



Fonte: A autora (2020).

Figura 30– Micrografia obtida do precipitado 2 (TiC) com aumento de 2500X.



Fonte: A autora (2020).

Segundo Liu et al. (2019), esses carbonetos são precipitados durante a solidificação, e melhoram a resistência da superliga.

A tabela 03 traz a composições químicas do substrato e do precipitado 2 obtidas por EDS.

Tabela 3 - Tabela descritiva da composição química do substrato e do precipitado 2.

Material	Fe	Ni	Cr	Ti	C	Mo	Co	Nb
Substrato	52,61	22,17	13,69	2,83	0,10	3,24	3,43	1,93
Precipitado 2	1,76	1,59	1,37	53,38	20,40	8,82	-	11,44

Fonte: A autora (2020).

A composição química do substrato é coerente com a bibliografia, e possui valores aproximados aos verificados por Salehi *et al* (2006), Valles *et al*. (2016) e Liu *et al*. (2019). Já a composição do precipitado confere com os valores encontrados por e Liu *et al*. (2019).

5.3 LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

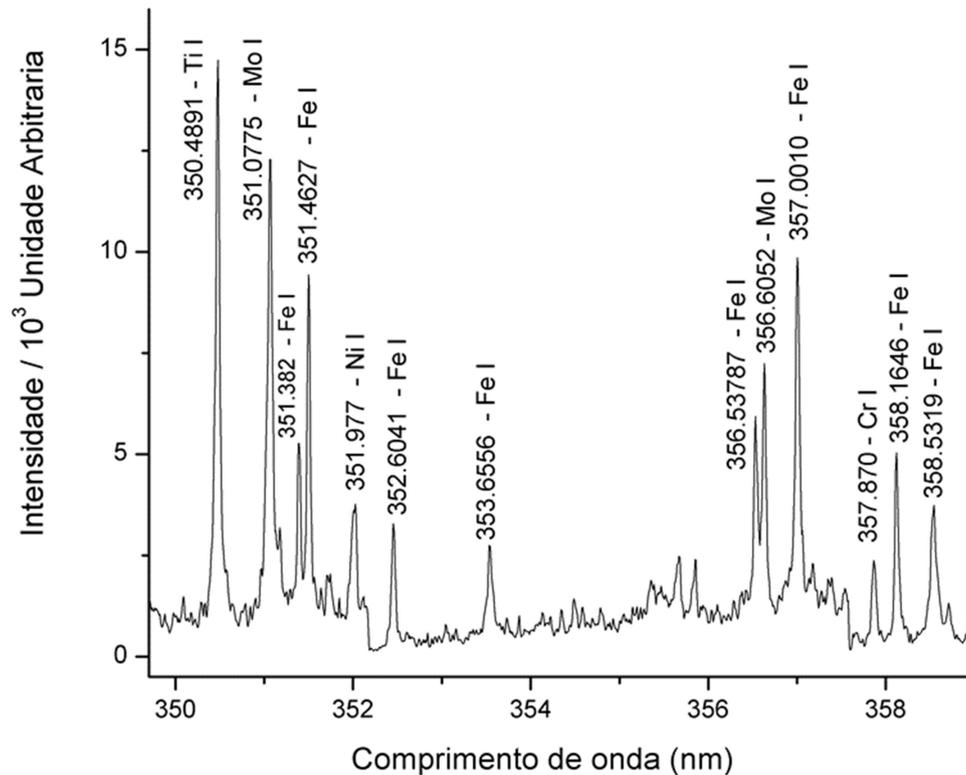
Na análise por LIBS, o primeiro passo realizado foi comparar o espectro da amostra com espectros de amostras de referência com alto grau de pureza (superior a 99%). Foram utilizadas amostras dos seguintes elementos: alumínio, cobre, magnésio, nióbio, níquel, chumbo, rutênio, silício, estanho, tungstênio, zinco e zircônio.

Através da sobreposição do espectro gerado pela amostra com os espectros gerados pelas amostras de referência, foi identificado o elemento níquel (Ni).

A partir daí, procurou-se transições ressonantes dos outros elementos, onde foi confirmada a presença de titânio (Ti), cromo (Cr), ferro (Fe) e molibdênio (Mo), conforme mostrado na figura 31.

Os espectros atômicos gerados durante análise foram bastante limpos e as linhas bem resolvidas, facilitando, assim, a análise.

Figura 31 - Gráfico representativo da composição química da superliga A286 utilizando a técnica LIBS.



Fonte: A autora (2020).

Através do gráfico, as várias transições atômicas de Fe evidenciam a forte presença desse elemento na superliga, uma vez que constitui a base da mesma. Além disso, a presença de Ni e Cr, que são os componentes mais fortemente presentes como elementos de liga no ferro, também estão nitidamente evidenciados a partir dos ótimos espectros gerados.

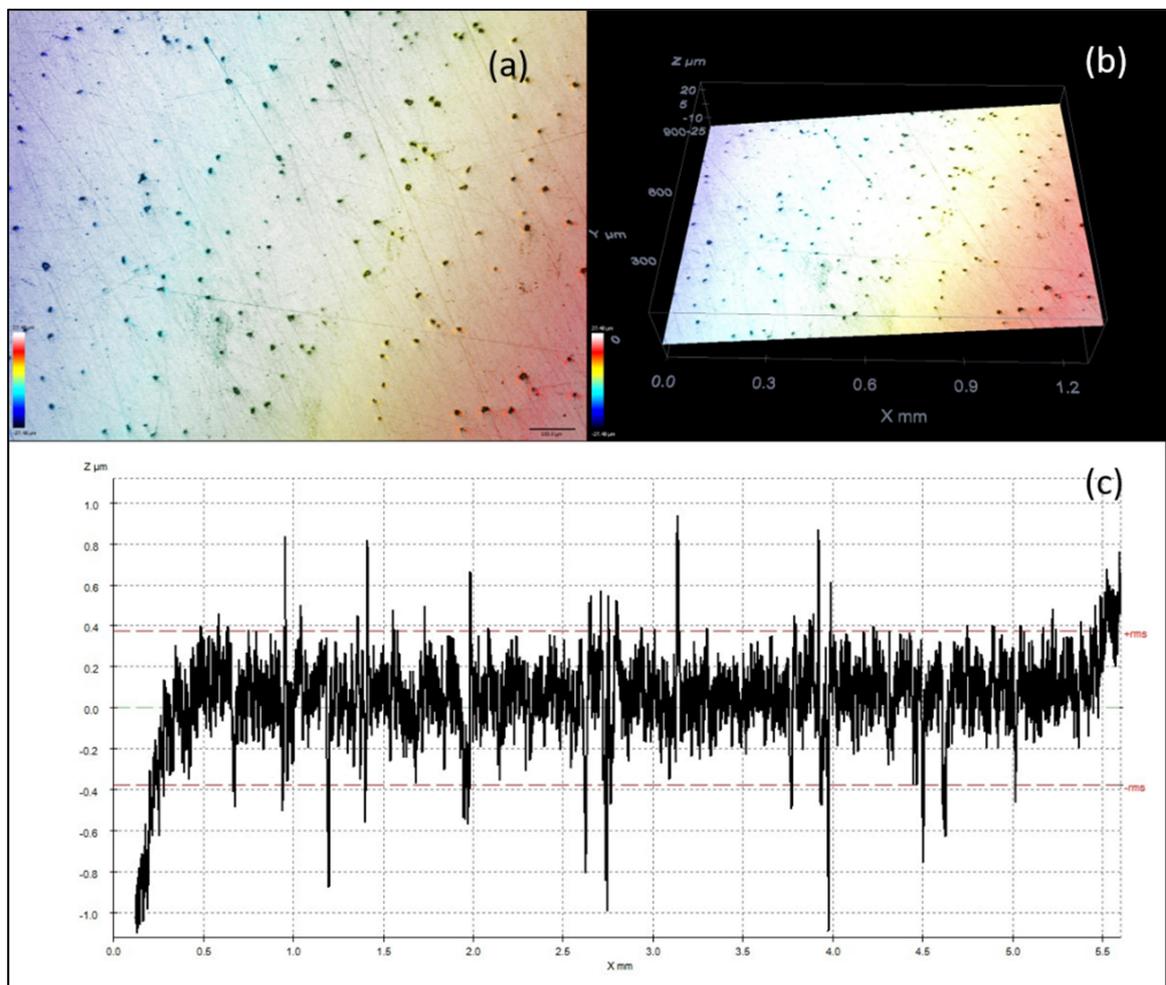
Para os compostos encontrados através da técnica LIBS, a composição química básica da Superliga A286 é confortavelmente equivalente à determinada via EDS.

5.4 MICROSCOPIA CONFOCAL

5.4.1 Medidas realizadas após preparação metalográfica

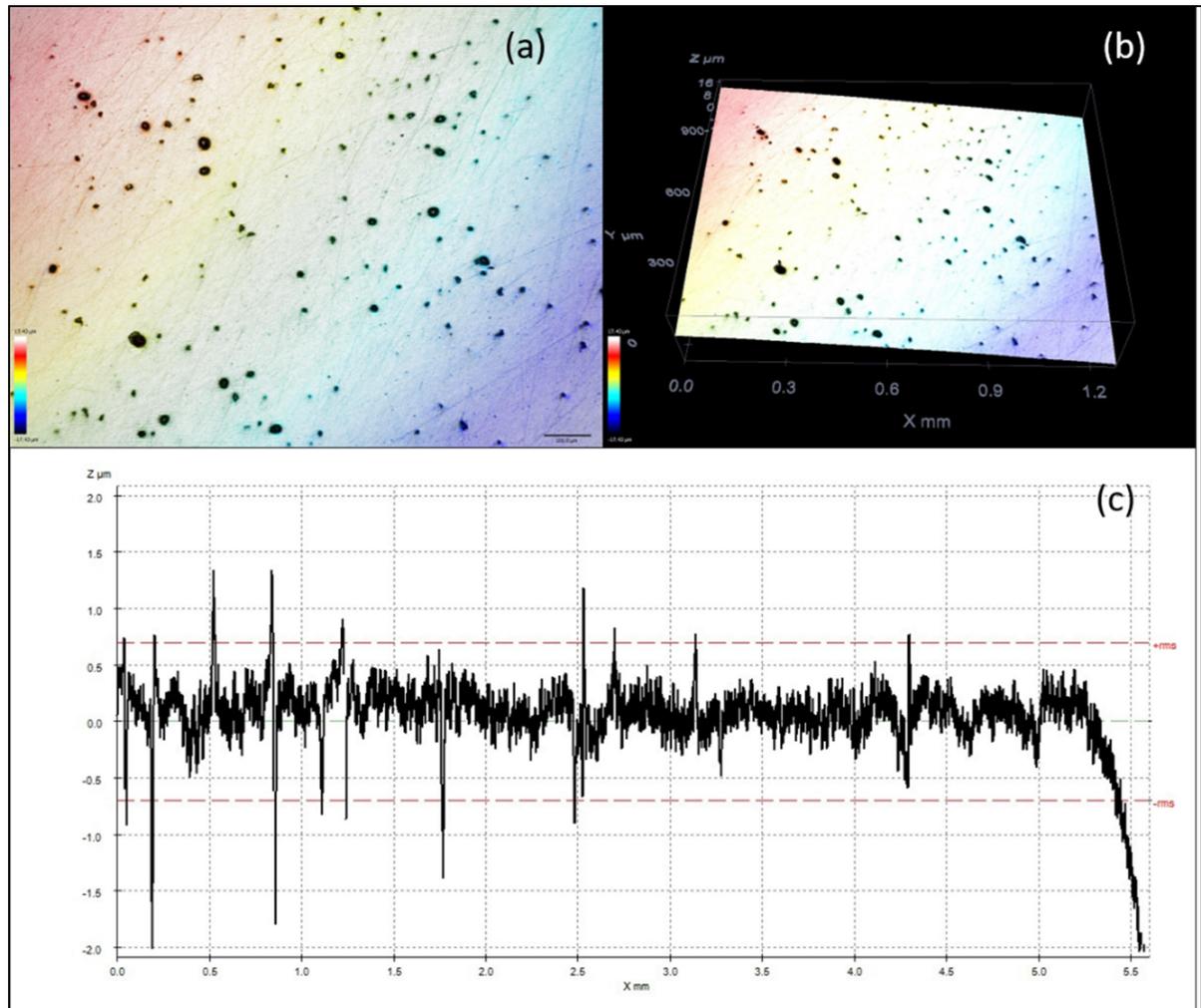
Nas Figuras 32 a 35 são trazidos uma imagem microscópica da superfície, a topografia em 3D e o perfil de rugosidade para uma linha (na região central) para as amostras após preparação. Esses perfis são usados para se avaliar a rugosidade de acordo com a norma DIN (1990).

Figura 32 – Análise da superfície da Amostra 01. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



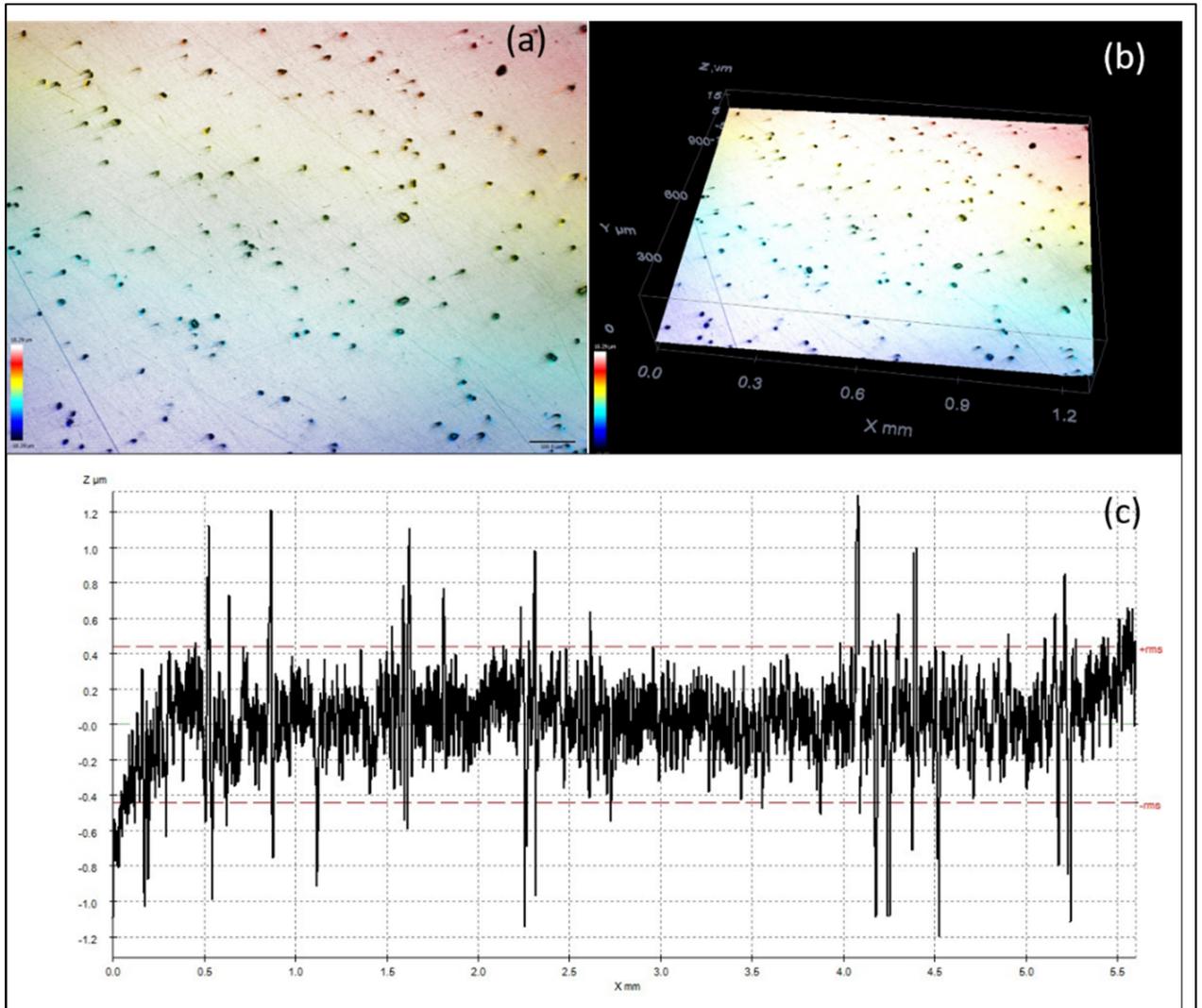
Fonte: A autora (2020).

Figura 33 – Análise da superfície da Amostra 02. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



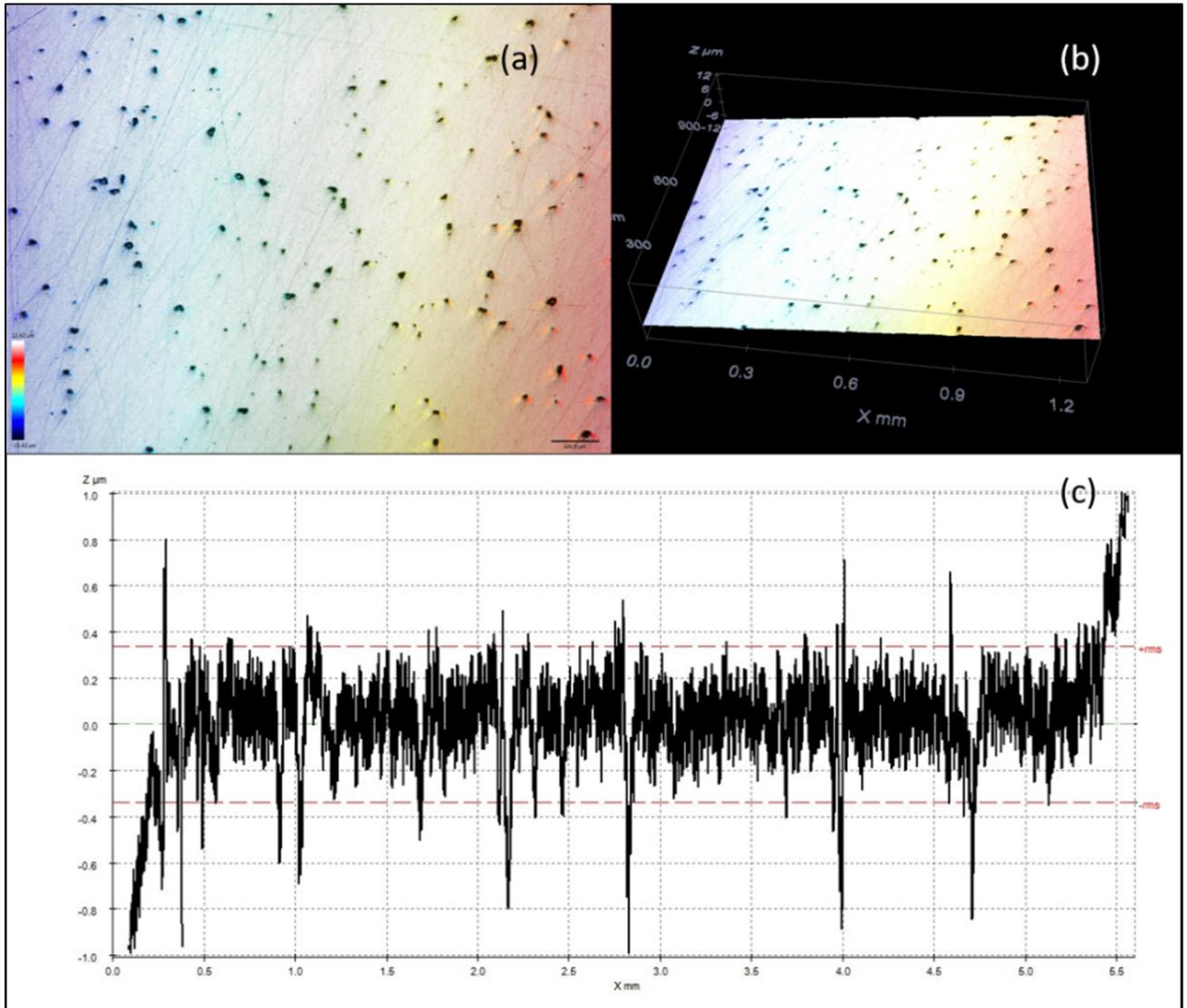
Fonte: A autora(2020).

Figura 34 – Análise da superfície da Amostra 03. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



Fonte: A autora (2020).

Figura 35– Análise da superfície da Amostra 04. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central



Fonte: A autora (2020).

Os valores de rugosidade para as amostras antes da polarização são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Medidas de Rugosidade após preparação metalográfica.

Amostra	R_a média (μm)	Desvio padrão (μm)
Amostra 01	0,22	0,01
Amostra 02	0,23	0,02
Amostra 03	0,19	0,02
Amostra 04	0,210	0,008

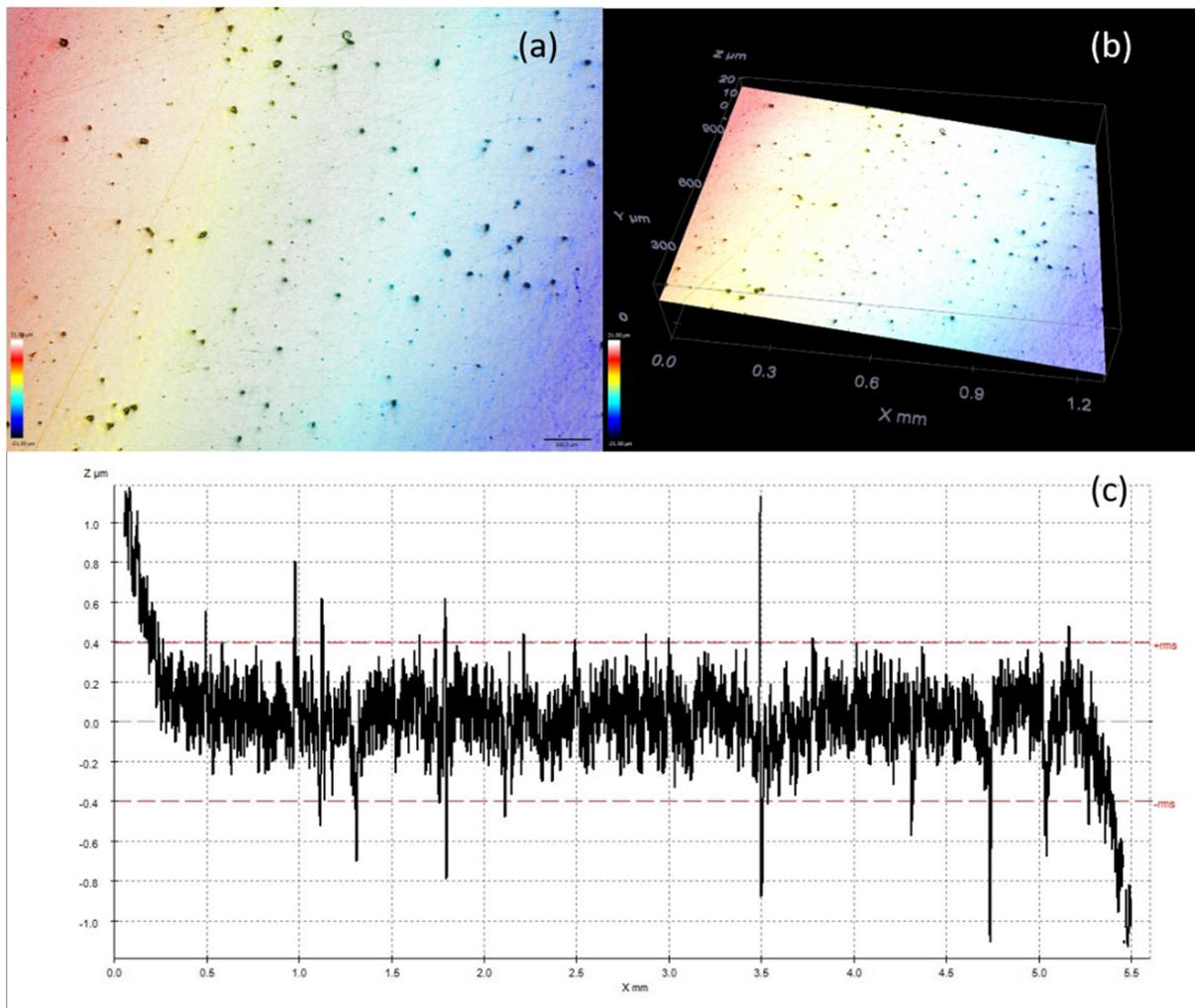
Fonte: A autora (2020).

Pelas medidas de rugosidade acima apresentadas, percebe-se um excelente acabamento das amostras, que apresentaram valores bastante baixos, o que também garante a segurança na incidência da luz durante as medidas de elipsometria, uma vez que as superfícies das amostras se encontravam espelhadas e sem a presença de arranhões.

5.4.2 Medidas realizadas após polarização

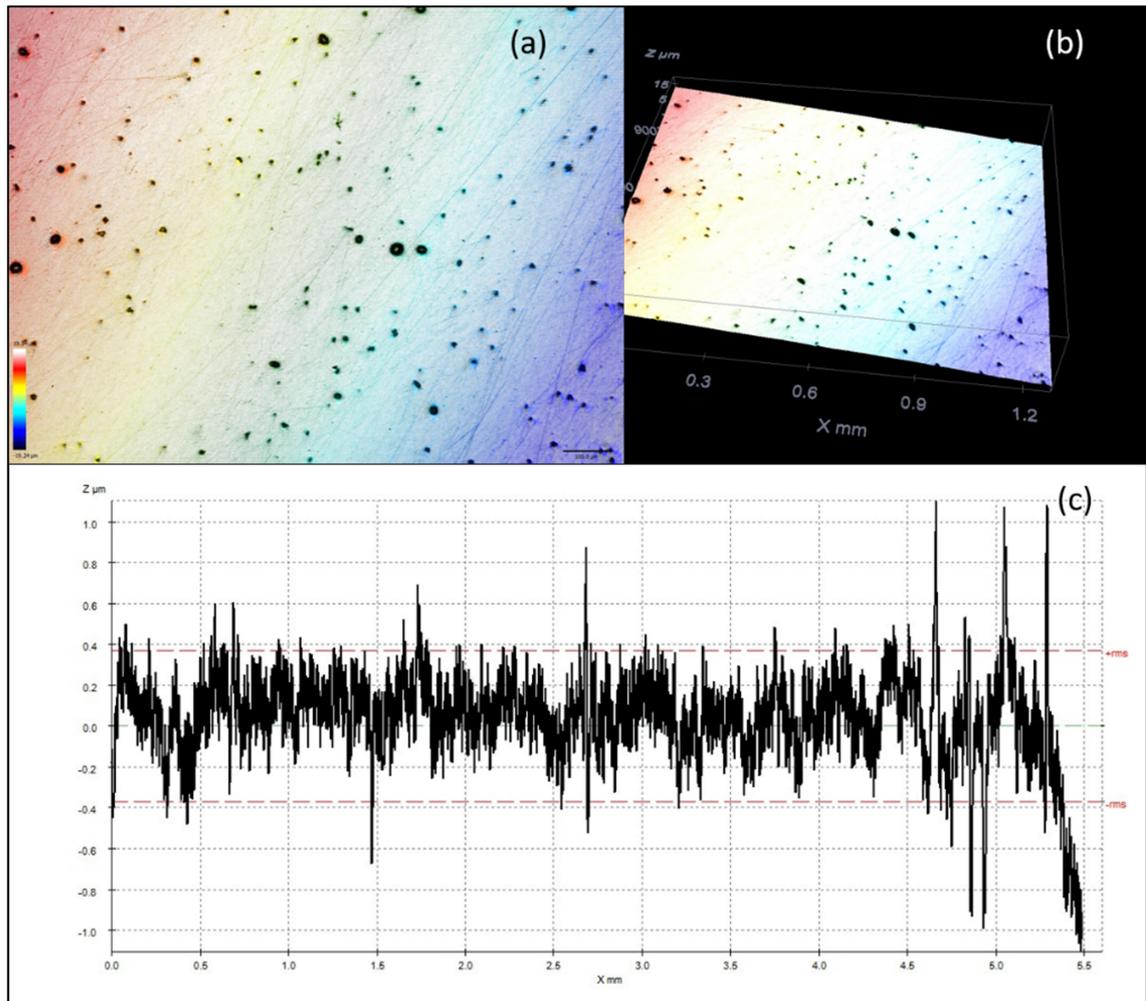
Após os ensaios de polarização, todas as amostras foram submetidas a novas medidas no microscópio confocal, onde foi constatado que a diferença nas espessuras dos filmes formados naturalmente e após polarização foi tão pequena que não alterou significativamente a rugosidade na sua superfície. Nas figuras 36 a 39 são mostradas as micrografias, topografias e perfis de rugosidade para a nova condição.

Figura 36– Análise da superfície da Amostra 01 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



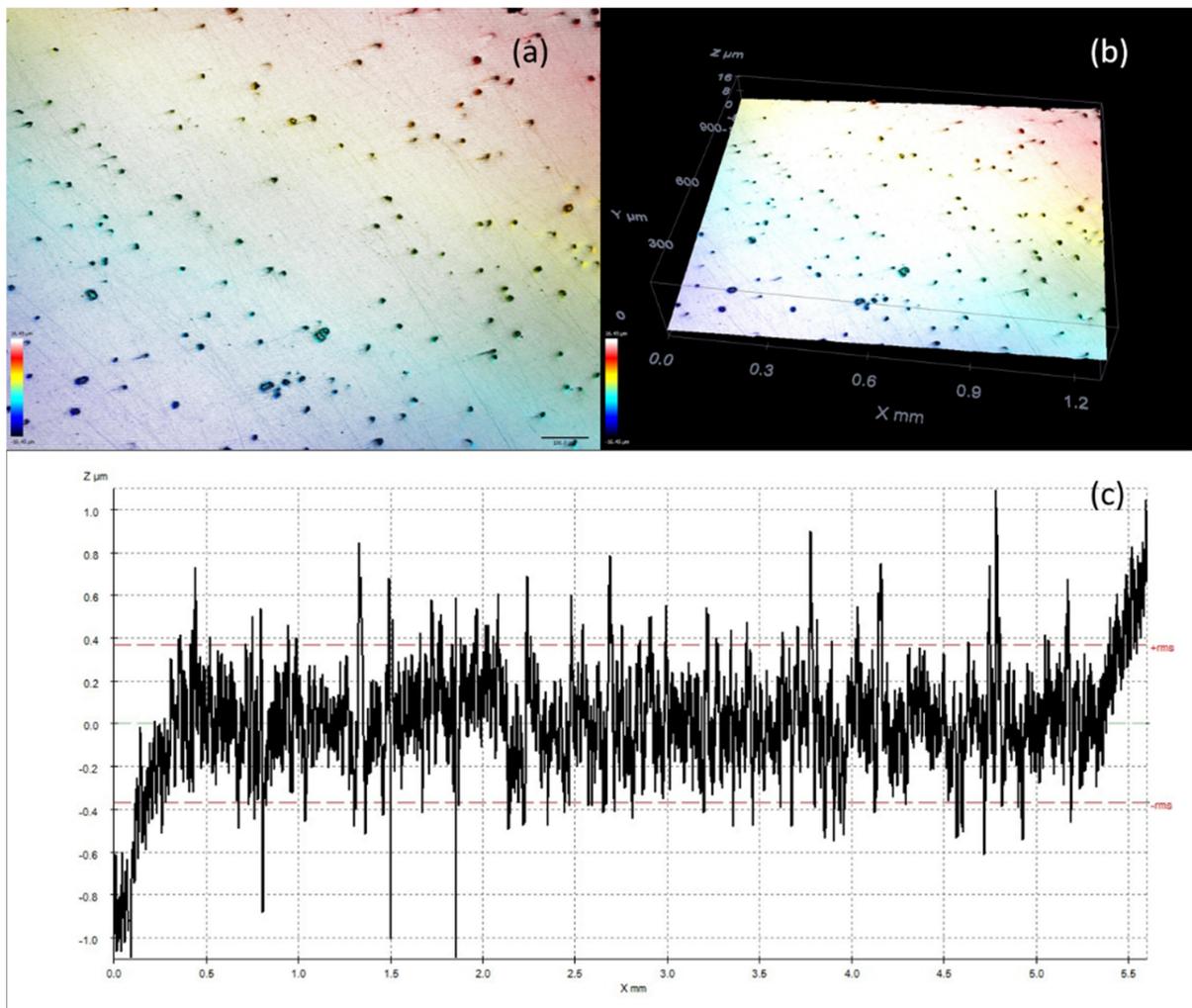
Fonte: A autora (2020).

Figura 37– Análise da superfície da Amostra 02 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



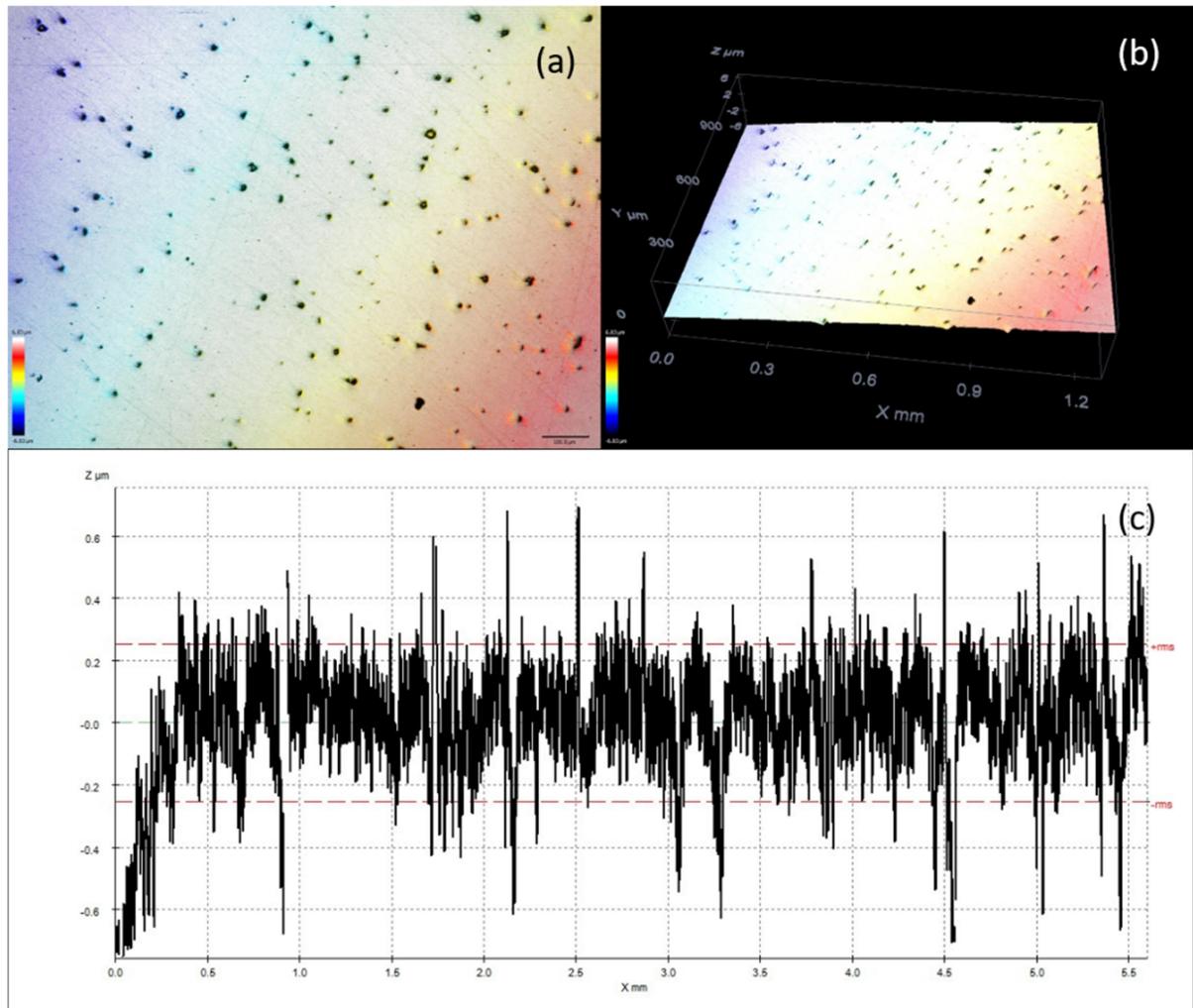
Fonte: A autora (2020).

Figura 38– Análise da superfície da Amostra 03 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



Fonte: A autora (2020).

Figura 39– Análise da superfície da Amostra 04 após polarização. (a) micrografia; (b) topografia em 3D; (c) perfil de rugosidade ao longo da região central.



Fonte: A autora (2020).

Na tabela 5 são apresentadas as medidas de rugosidade após os ensaios de polarização.

Tabela 5– Medidas de Rugosidade após ensaios de polarização.

Amostra	R_a média (μm)	Desvio padrão (μm)
Amostra 01	0,27	0,05
Amostra 02	0,25	0,02
Amostra 03	0,22	0,03
Amostra 04	0,23	0,01

Fonte: A autora (2020).

As médias entre as rugosidades antes e após polarização foram, respectivamente, $(0,21 \pm 0,02) \mu\text{m}$ e $(0,24 \pm 0,02) \mu\text{m}$.

A discrepância entre as médias com relação à média original (antes da polarização) foi de 0,14. Após a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, a rugosidade média aumentou aproximadamente 14%.

Qualitativamente, pode-se afirmar que esses resultados estão de acordo com Machado (2019) e Junior (2019), que verificaram que os materiais, mesmo que muito bem preparados, possuem rugosidade em sua superfície e que, em geral, metais tendem a apresentar um aumento nessa rugosidade, quando expostos às mais variadas soluções.

5.5 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Através das curvas de estabilização do potencial de circuito aberto (E_{OCP}), foram obtidos os valores de E_{OCP} para cada amostra. Ainda que não tenha havido variações de nenhuma natureza nos processos de fabricação e tratamento das amostras, os valores de E_{OCP} obtidos não foram homogêneos; conseqüentemente, foi obtido um valor médio de E_{OCP} de $(0,009 \pm 0,008)V$. A medida de E_{OCP} para cada amostra está descrita na tabela 6.

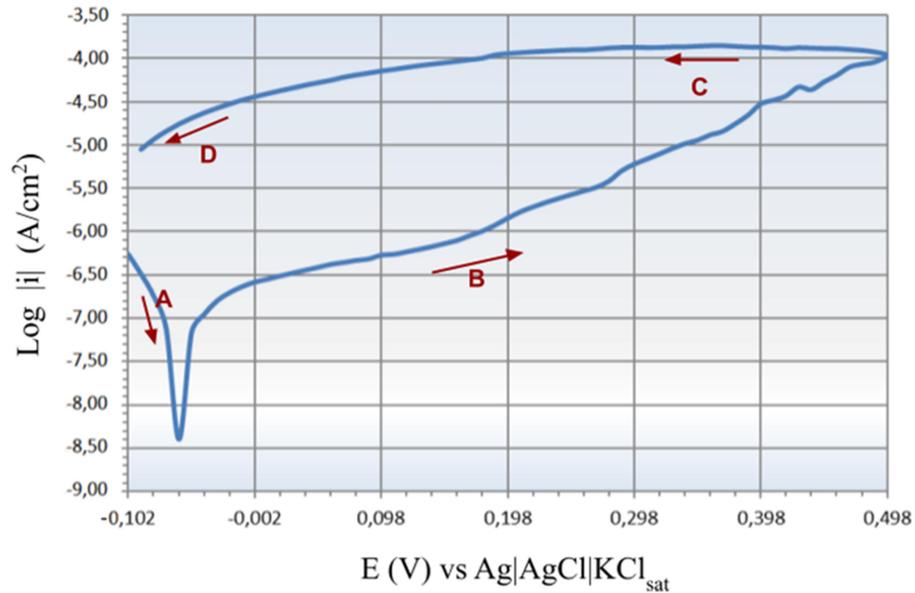
Tabela 6 – Medidas de E_{OCP} obtidas de para cada amostra.

Amostra	E_{OCP} ($V_{Ag AgCl}$)
Amostra 01	-0,00219
Amostra 02	-0,01169
Amostra 03	-0,00381
Amostra 04	-0,01944

Fonte: A autora (2020).

Na figura 40 é apresentado o sentido da curva de polarização obtido através dos ensaios para as 04 amostras.

Figura 40– Curva de Polarização Cíclica da amostra da Superliga A-286 imersa em solução de NaCl 3,5% m/m.



Fonte: A autora (2020).

Note que o valor de tensão aplicado no início do ensaio de polarização é o valor de E_{OCP} decrescido de 0,1V. Isso é feito para que o sistema busque alcançar novamente o E_{OCP} , também conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}). Essa região é caracterizada como região catódica, indicada no gráfico como região A. De acordo com Wolynech (2002), a diminuição da corrente ocorre devido ao consumo de oxigênio que ocorre pelo fato de se utilizar uma solução aquosa aerada.

Após alcançar o E_{corr} há um aumento gradativo da corrente, o que sugere que é nessa região B, caracterizada como região anódica, que o filme passivo é formado. Quando o potencial atinge aproximadamente 0,5V, há a inversão no potencial, identificada na curva como região C, a partir da qual o sistema buscará novamente a atingir o E_{corr} .

De acordo com Sedriks (1996) e Tait (1994), quando os valores de corrente após a inversão são maiores que os valores medidos na região anódica, identificado na curva como região D, significa que o material sofreu corrosão. Entretanto, na região anódica não houve nenhuma variação abrupta da corrente, o que poderia caracterizar uma corrosão por pite. Além disso, na análise superficial realizada através do MEV e do MC, não foram identificadas regiões que pudessem ter sofrido algum tipo de corrosão.

Portanto, sugere-se então, que pode ter ocorrido formação de O_2 , ou ainda, a oxidação do óxido, caracterizando uma região transpassiva, que se dá com um aumento da corrente sem que haja corrosão no metal (AFONSO, 2006).

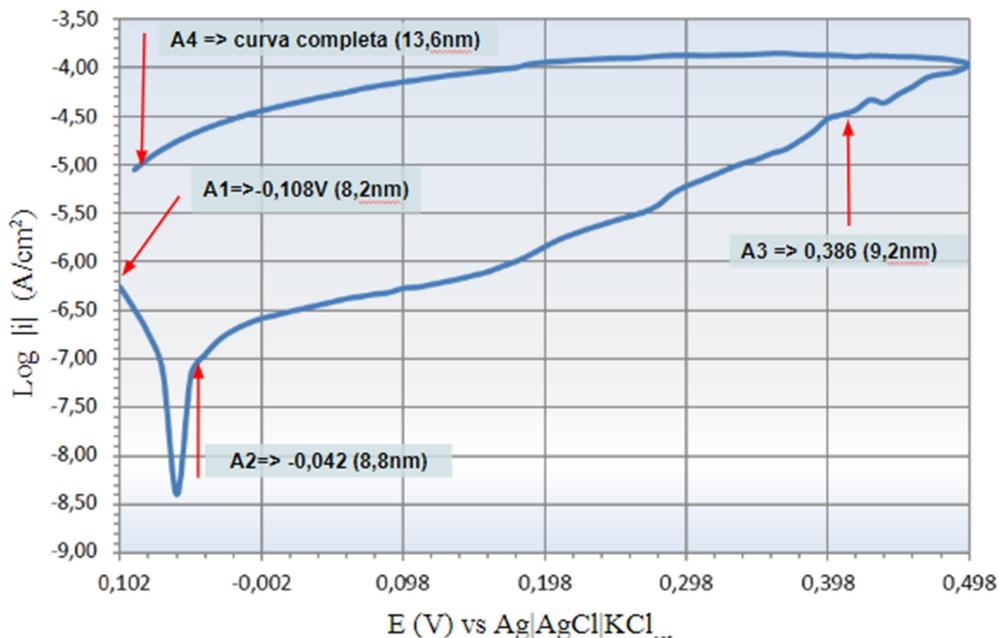
A tabela 7 apresenta os valores das medidas elipsométricas da espessura de óxidos crescidos naturalmente (d_1) e após cada ensaio eletroquímico (d_2). Além disso, analisando-se figura 41, é possível acompanhar esses valores em cada região da curva na qual os ensaios foram realizados.

Tabela 7– Resultado das medidas elipsométricas referentes ao acompanhamento *ex situ* do crescimento de óxidos crescidos naturalmente e por polarização eletroquímica.

Amostra	Regiões na CP	E (V)	d_1 (nm)	d_2 (nm)
01	Catódica	-0,11	1,16	8,2
02	Início da Anódica	-0,04	0,83	8,8
03	Final da Anódica	0,40	1,12	9,2
04	Curva Completa	-	0,79	13,6

Fonte: A autora (2020).

Figura 41– Espessura do óxido formado sobre a Superliga A-286 ao longo da curva de polarização cíclica em solução de NaCl 3,5% m/m.



Fonte: A autora (2020).

É possível perceber que, no início da região catódica, a espessura de óxido para a amostra 01 foi de 8,2nm. Vale salientar que, previamente a cada ensaio eletroquímico, as amostras foram submetidas e ensaios de potencial de circuito aberto, nos quais, uma vez que as amostras estão em contato com o eletrólito, inicia-se imediatamente a formação de óxidos na sua superfície.

Após atingir o E_{corr} e iniciar a região anódica, houve um ligeiro aumento na espessura do óxido de 8,2nm para 8,8nm (amostra 02). Para a amostra 03, já no final da faixa anódica, a

espessura foi de 9,2nm e, finalmente, a amostra 05, em cujo ensaio atingiu-se a curva completa de polarização, a espessura da camada de óxidos foi de 13,2nm. Jiang *et al* (2017), que estudaram um aço inoxidável 316L, cuja composição química se aproxima da composição da superliga A286, também encontraram valores variados condizentes com os presentes para a espessura da camada de óxidos em seus ensaios, ainda que as condições de tempo de polarização e eletrólito não fossemos mesmos.

Nos seus trabalhos, Xu *et al* (2015), cujo material estudado também consistiu em um aço 316L, encontraram um valor máximo para a espessura da camada de óxidos de 2,5nm, em um potencial de 0,8V e em uma solução padrão de borato. Porém, qualitativamente, pode-se dizer que os resultados seguiram uma mesma tendência aos do presente estudo, uma vez que a espessura da camada de óxidos cresceu na região passiva conforme se deu o aumento da tensão em ambos os casos.

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR ELIPSOMETRIA

Para cada amostra, foram determinados os parâmetros elipsométricos $tg(\psi)$ e $cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda (λ); a partir daí, através do modelamento, foi possível determinar o índice de refração (n), o coeficiente de extinção (k) e a espessura de camada de óxidos (n) formados na sua superfície, antes e após ensaios de polarização, a fim de se obter as propriedades ópticas e espessura de filmes formados naturalmente e também aqueles crescidos de forma controlada. Nesta fase, conforme mencionado anteriormente, utilizou-se, para o substrato, o modelo de *Drude*, para os óxidos, *Cauchy*, *Tauc-Lorentz* e *Forouhi-Bloomer*. Além disso, foi adicionada uma camada de rugosidade, utilizando-se o modelo *EMA* (FUJIWARA, 2007).

A boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais levou a um parâmetro estatístico R^2 razoável e a um baixo erro RMSE, tanto antes quanto após os ensaios de polarização, conforme descrito na tabela 8, onde os índices 1 e 2 representam as medidas realizadas antes e após ensaios de polarização, respectivamente.

Tabela 8- Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para cada amostra da superliga A286 antes e após ensaios de polarização.

Amostra	R_1^2	RMSE ₁	R_2^2	RMSE ₁
01	0,99121	0,00268	0,9880	0,00143
02	0,93503	0,00616	0,96291	0,00196
03	0,99320	0,00429	0,96247	0,00191
04	0,94787	0,00300	0,97113	0,00355

Fonte: A autora (2020).

5.6.1 Espessura dos óxidos formados natural e controladamente

Os valores obtidos para a espessura das camadas de óxidos crescidos naturalmente e após ensaios de polarização estão descritos na tabela 9.

Tabela 9 – Espessura dos filmes obtidos natural e controladamente.

Amostra	d_1 (nm)	d_2 (nm)
01	1,16	8,20
02	0,83	8,78
03	1,12	9,22
04	0,79	13,55

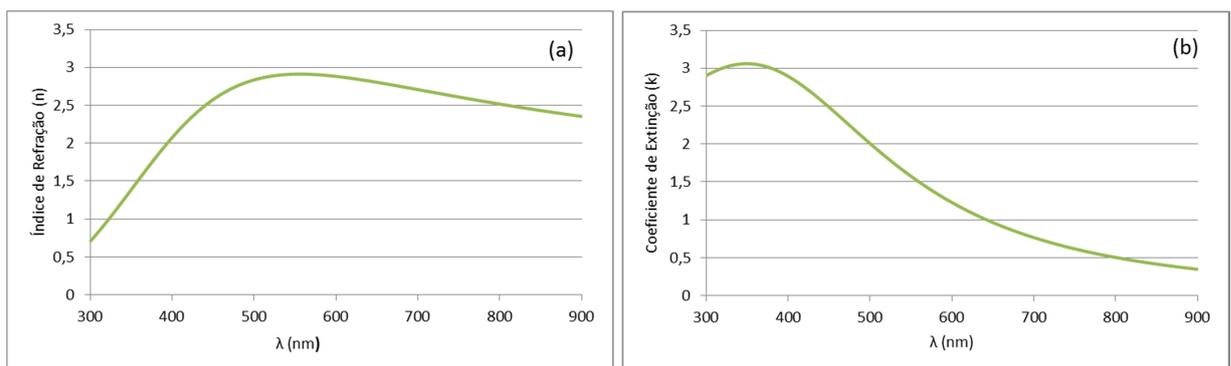
Fonte: A autora (2020).

Conforme mencionado anteriormente, esses valores condizem razoavelmente com os estudados por Jiang *et al* (2017).

5.6.2 Propriedades ópticas dos óxidos formados natural e controladamente

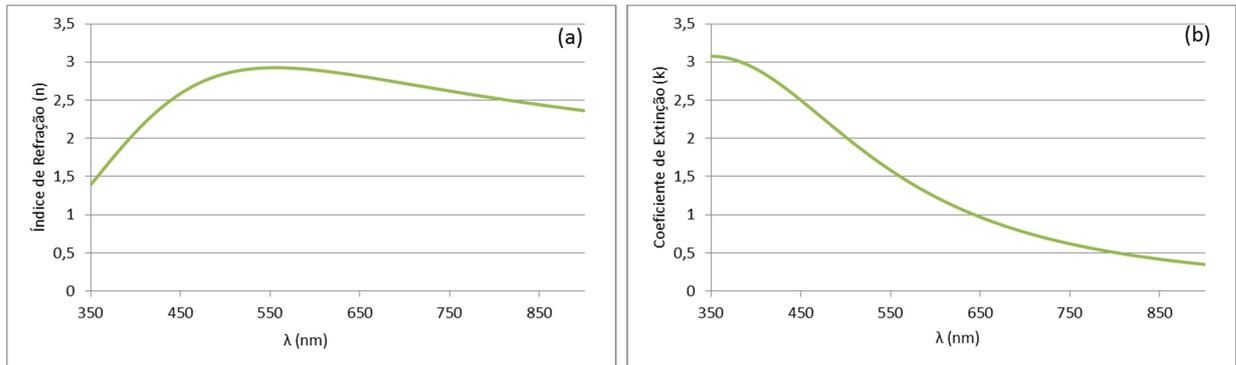
Finalmente, são descritas nesta seção os valores encontrados para as propriedades ópticas dos óxidos formados a partir dos ensaios de polarização na superfície das amostras de uma superliga A286, sendo n o índice de refração e k o coeficiente de extinção, para uma faixa de comprimentos de onda entre 300nm e 1000nm, conforme ilustrado nas figuras 42 a 45.

Figura 42– Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potencioestática na amostra 01. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k).



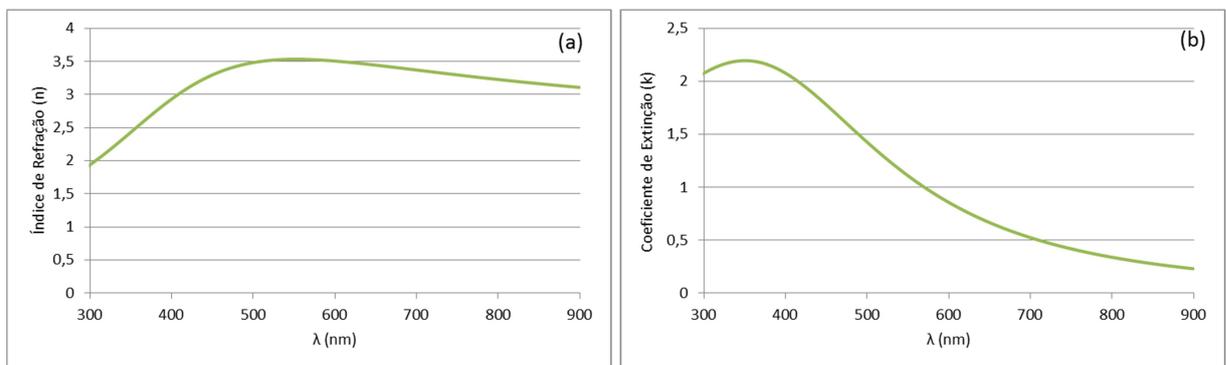
Fonte: A autora (2020).

Figura 43– Gráfico das propriedades ópticas dos em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potenciostática na amostra 02. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k).



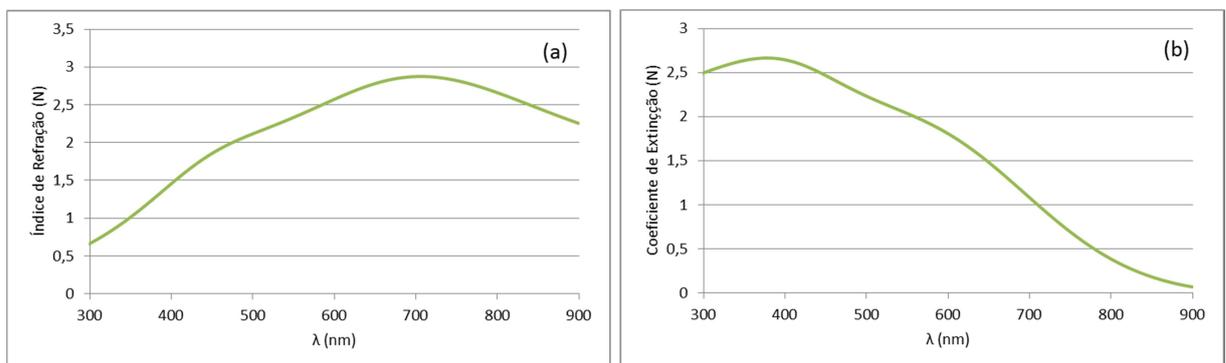
Fonte: A autora (2020).

Figura 44– Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potenciostática na amostra 03. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k).



Fonte: A autora (2020).

Figura 45 - Gráfico das propriedades ópticas em função do comprimento de onda para os óxidos crescidos através da polarização potenciostática na amostra 04. (a) índice de refração (n); (b) coeficiente de extinção (k).



Fonte: A autora (2020).

Das curvas obtidas para as propriedades ópticas dos óxidos formados naturalmente, tem-se, para um comprimento de onda λ de 632,8nm os valores médios de $n = 2,61 \pm 0,41$ e de $k = 0,78 \pm 0,25$. Após polarização, os valores obtidos foram $n = 2,69 \pm 0,16$ e $k = 0,91 \pm 0,56$.

Os valores do índice de refração n são condizentes com os descritos por Xu *et al.* (2015), que estudaram um aço inoxidável austenítico 316L, cuja composição química é bastante parecida com a do material de estudo do presente Trabalho. Eles encontraram, para um comprimento de onda λ de 633,0nm, os valores do índice de refração n de 2,3 e do coeficiente de extinção k de 0,44.

O mesmo ocorre para os resultados de Ohtsuka *et al.* (2012) que encontraram, para um aço inoxidável austenítico tipo AISI 304, cuja composição química também é relativamente compatível à superliga A286 no estudo de propriedades ópticas, o valor para o índice de refração n de 2,0 e o coeficiente de extinção k dos óxidos variando entre 0,2 e 0,5, para um comprimento de onda λ de 632,8nm.

Já para o coeficiente de extinção k , obtiveram-se valores mais elevados que os encontrados pelos mesmos autores; sugere-se que esse fato se deve à espessura de óxidos formados, principalmente após polarização, já que seus valores foram maiores que os encontrados pelos referidos autores, conforme relatado no tópico pertinente.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como foco caracterizar as propriedades ópticas e superficiais de uma superliga A286. As propriedades ópticas podem foram caracterizadas utilizando-se a técnica de elipsometria. A análise superficial do material foi feita através da Microscopia Confocal.

A partir de ensaios de polarização potenciodinâmica, ficou evidenciada a natureza inoxidável deste material, uma vez que a espessura das camadas de óxidos crescidos naturalmente e após ensaios de polarização à temperatura ambiente se manteve baixa, na ordem de nanômetros, além de os valores de rugosidade também terem se mantido praticamente constantes antes e após o crescimento controlado de óxidos.

As microscopias óptica e eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram aplicadas para a caracterização microestrutural e composicional do material, onde foi confirmada a composição química de correspondente à de uma superliga de base ferro-níquel (55%Fe, 23%Ni), com 14% de Cr, além de uma estrutura austenítica com a presença de inclusões metálicas.

Os resultados alcançados com a utilização da técnica LIBS utilizada para a determinação da composição química da superliga, corroboraram os resultados obtidos no EDS.

Através da técnica de elipsometria espectroscópica, juntamente com os modelamentos apropriados, foi possível os valores do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de ondas para a superliga estudada, cujo n foi bastante próximo ao encontrado na literatura e k foi ligeiramente mais alto, o que se deve, supostamente, pela espessura na camada de óxidos presentes na superliga, que foi um pouco maior que a encontrada por outros autores para materiais parecidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, M. L. C. A. **Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0, 11 mol L⁻¹ visando seu emprego em implantes ortopédicos**. 2006. Tese (Doutorado em Físico-química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

AL-KUHAILI, M. *et al.* Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electron-beam evaporation. **Optical Materials**, Amsterdã, v. 29, n. 6, p. 709-713, fev. 2007.

ALPHONSA, J. *et al.* Development of highly hard and corrosion resistant A286 stainless steel through plasma nitrocarburizing process. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdã, v. 280, p. 268-276, out. 2015.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Stainless steels**. Russell Township: ASM International, 1994. 576 p.

VOORT, G. V. **ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures**. v. 9. Russell Township: ASM International, 2004. 1184 p.

ASTM E3-95. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. **Annual Book of ASTM Standards Vol**, v. 3, p. 1-8, 1995.

BLANDO, E. **Estudo, Desenvolvimento e Caracterização de Revestimentos do tipo Super-rede de Dureza**. 2005. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 249 p.

CAO, P. *et al.* Anisotropic ion diffusion in α -Cr₂O₃: an atomistic simulation study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 21, p. 13658-13663, 2017.

CALDEIRA, J. P. E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria automóvel**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2011.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Abm, 1996. 41 p.

COSTA, R. S. **Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível**. 2012. 101 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2012.

COSTA, V. C. *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE). **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 65-73, 2018.

CREMERS, D. A. *et al.* **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. Russell Township: ASM International, 2000. 442 p.

DEDAVID, B. A. *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 58 p.

DIN 4768. **Determination of Values of Surface Roughness Parameters Using Electrical Contact (Stylus) Instruments, Concepts and Measuring Conditions**. 1990.

DONACHIE, M. J. *et al.* **Superalloys: a technical guide**. ASM international, 2002.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

FARIAS, E. E. *et al.* **Espectroscopia Atômica de Plasma e Laser com Aplicações**. Universidade Federal de Roraima, Boa Vista-RR, 2016.

FARINA, M. **Fundamentos da microscopia analítica para biólogos**. In: SOUZA, W. Técnicas básicas em Microscopia Eletrônica aplicadas às ciências biológicas. Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1998. p.161-177.

FLORIANO, E. A. *et al.* Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂, deposited via sol-gel, on quartz. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 88-93, 2009.

FOGAÇA, J. R. V. "**Espectro Eletromagnético dos Elementos Químicos**"; Brasil Escola. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/espectro-eletromagnetico-dos-elementos-quimicos.htm>>. Acesso em 14 de maio de 2020

FOROUHI, A. R. *et al.* Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. **Physical review B**, v. 34, n. 10, p. 7018, 1986.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. Japanese Edition. Tokyo, 2003.

FREITAS, E. S. R. **Parâmetros topográficos para avaliação, caracterização e controle tribológicos de superfícies de engenharia**. 2006. Dissertação (Mestrado em Projetos Mecânicos) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2006.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.

GARCÍA, O. G. *et al.* Uso del microscopio confocal para la caracterización dimensional en micromecanizados (step height). **Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo**, v. 4, n. 2, p. 73-80, 2012.

GATTO, F. R. **Projeto e Construção de um Elipsômetro Automatizado**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), Rio Claro, 2008.

GEDDES, B. *et al.* **Superalloys: alloying and performance**. Asm International, 2010.

GOODLET, G. *et al.* The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films. **Corrosion science**, v. 46, n. 6, p. 1479-1499, 2004.

GRUGINSKIE, N. **Síntese de PbTiO₃, PbZrO₃ E Pb(Ti,Zr)O₃ via Sol-Gel Polimérico e Produção de Filmes Finos por Spin-Coating e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Fotofísicas.** 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

HINRICHS, K. *et al.* **Ellipsometry of functional organic surfaces and films.** Springer, 2018. 363 p.

ISO 14577. **Metallic Materials: Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters.** Verification and Calibration of Testing Machines. ISO, 2002.

JELLISON G. E. J. *et al.* Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 371-373, 1996.

JIANG, R. *et al.* Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 214-222, 2017.

JOSLIN, D. L. *et al.* Thin film and near surface characterization using indentation systems. In: **Structure-Property Relationships in Surface-Modified Ceramics.** Springer, Dordrecht, 1989. p. 295-302.

JUNIOR, C. F. L. **Caracterização da Liga de Cu-Zn e seus Óxidos utilizando a Técnica de Elipsometria Espectroscópica.** 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

JUNIOR, D. S. *et al.* Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)-fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 24, p. 72-81, 2006.

KORSUNSKY, A. M. *et al.* On the hardness of coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 99, n. 1, p. 171-182, 1998.

KRELING, A. **Estudo do Efeito da Espessura e da Temperatura de Recozimento nas Propriedades Ópticas e Morfológicas de Filmes Finos de Nitreto de Silício.** 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.

LEBREAU, F. *et al.* Structural, magnetic, electronic, defect, and diffusion properties of Cr₂O₃: a DFT+ U study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 31, p. 18133-18145, 2014.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** Editora Blucher, 1999. 494 p.

LIU, S. C. *et al.* Microstructure and properties after deformation and aging process of A286 superalloy. **Rare Metals**, v. 38, n. 9, p. 864-870, 2019.

LOSURDO, M. *et al.* Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 7, p. 1521-1554, 2009.

LOSURDO, M. *et al.* **Ellipsometry at the Nanoscale.** Berlin: Springer, 2013.

LOTHONGKUM, G. *et al.* XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 218, n. 1-4, p. 203-210, 2003.

MACHADO, G. S. A. **Caracterização de Cobre Metálico e seus Óxidos por Elipsometria**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

MARTÍN, O. *et al.* Study of influence of gamma prime and eta phases on corrosion behaviour of A286 superalloy by using electrochemical potentiokinetic techniques. **Materials & Design**, v. 87, p. 266-271, 2015.

MIGLIN, M. T. *et al.* Microstructure and stress corrosion resistance of alloys X750, 718, and A286 in light water reactor environments. **Journal of materials engineering**, v. 9, n. 2, p. 113-132, 1987.

NETTO, H. V. C. **Influência da Temperatura de Ensaio e de tratamento Térmico na Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 e AISI 316**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

NUNES, C. S. **Caracterização de fases e análise de trincas em junta soldada de Inconel 625 e Aço 9Cr-1Mo após envelhecimento**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

NUNES, N. F. **Caracterização de Filmes de Óxidos de Nióbio por Elipsometria**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2017.

NUNES, N. F. *et al.* Caracterização Elipsométrica de Nióbio Metálico. In: 71º CONGRESSO ANUAL ABM, São Paulo: **Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração**, 2016.

OHTSUKA, T. *et al.* Potential modulation reflectance of passivated type 304 stainless steel in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta** 60 (2012) 384– 391

PADDOCK, Stephen W. (Ed.). **Confocal microscopy: methods and protocols**. Springer Science & Business Media, 1999.

RODRÍGUEZ-DE MARCOS, L. V. *et al.* Analytic optical-constant model derived from Tauc-Lorentz and Urbach tail. **Optics express**, v. 24, n. 25, p. 28561-28572, 2016.

SALEHI, A. R. *et al.* Flow behaviour and microstructural evolution of 53Fe–26Ni–15Cr superalloy during hot compression test. **Ironmaking & steelmaking**, v. 34, n. 2, p. 151-156, 2007.

SALLÉ, B. *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 8, p. 739-768, 2007.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2. ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc.1996. 61-72. 473 p.

SEIFOLLAHI, M. *et al.* The mechanism of η phase precipitation in A286 superalloy during heat treatment. **Journal of materials engineering and performance**, v. 22, n. 10, p. 3063-3069, 2013.

SHIH, M. **Modelagem de Nano-Estruturas para Aplicações na Geração de Plásmon-Polárítions de Superfície (SPP)**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, L. A. "Aço inoxidável"; *Brasil Escola*. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/aco-inoxidavel.htm>>. Acesso em 14 fev. 2018.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. PairODocs Publications, 1994.

TAVEIRA, L. V. **Caracterização Eletroquímica e microestrutural de aços inoxidáveis anodizados em soluções contendo oxalado de niobila e molibdato de sódio**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TERADA, M. *et al.* Caracterização Microestrutural da Superliga à base de Ferro Incoloy MA-956 após crescimento direcional de Grãos. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2000, São Pedro. São Pedro: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 2000.

TOMPKINS, H. G. **A user's guide to ellipsometry**. Courier Corporation, 2006.

TOMPKINS, H. G. *et al.* **Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization**. Momentum Press, 2015.

SUNDARI, T. Forouhi–Bloomer analysis to study amorphization in Si. **Journal of non-crystalline solids**, v. 351, n. 52-54, p. 3866-3869, 2005.

VALLES, P. *et al.* Microstructural Characterization of a Precipitation Strengthening Fe-Ni Alloy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 22, n. S4, p. 56-57, 2016.

VANDER VOORT, G. F. Color metallography. **Microscopy Today**, v. 10, n. 2, p. 70-71, 2004.

WEILER, W. Hardness testing-a new method for economical and physically meaningful microhardness testing. **British Journal of NDT**, v. 31, p. 253-258, 1995.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003.

XU, H *et al.* The passive oxide films growth on 316L stainless steel in borate buffer solution measured by real-time spectroscopic ellipsometry. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 367-373, 2015.