

CARACTERITZACIÓ DE CLAPES ROGES A LA SUPERFÍCIE DE PLANXES METÀL·LIQUES DE LAMINAT EN CALENT PER XPS, XRD, SEM I EDXA

per

ADOLF TRAVERIA (1)
JOSEP M.^a TURA (2)
IGNACIO ARRIETA (3)
M.^a DOLORS DE CASTELLAR (2)
MONTSERRAT MARSAL(4)

- (1) Institut Jaume Almera. CSIC. Barcelona.
- (2) Laboratori de Tècniques Físiques d'Anàlisi. CSIC. Barcelona.
- (3) Alts Forns de Biscaia, S.A. Ansio. Baracaldo.
- (4) Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.

RESUM

Foren dutes a terme anàlisis mitjançant XRD, XPS, SEM i EDXA d'una planxa de Fe laminada en calent que presentava intermitentment taques de coloració vermellosa.

La difracció de raigs X evidencià la presència d'hematites i de magnetita en una capa superficial. Per XPS o ESCA, es posà de manifest la presència de dos pics propers a la zona de l'energia de l'O_{1s}, un dels quals coincidí amb el desplaçament químic característic del Fe₂O₃. La microscòpia electrònica de rastreig corroborà que la zona del laminat defectuosa presentava una morfologia típica de corrosió superficial.

1. INTRODUCCIÓ

Les xapes de Fe són fabricades en trens de laminat en calent d'uns 500 m de llargada. La velocitat d'avenç de la massa metàl·lica és de 500 m/min. El gruix de la xapa va disminuint progressivament fins a uns 2 mm per mitjà

de l'acció de corróns, tal com indica l'esquema de la *figura 1*. La xapa és emmagatzemada en el cilindre C. La massa del lingot és sotmesa a un gradient tèrmic descendent entre el punt inicial A ($T = 1.200^{\circ}\text{C}$) i el punt final B ($T = 150^{\circ}\text{C}$). Això és aconseguit mitjançant l'acció de raigs d'aigua a alta pressió, els quals, alhora, arrenquen la capa d'òxid que es va formant a la superfície metàl·lica durant el procés de laminatge.

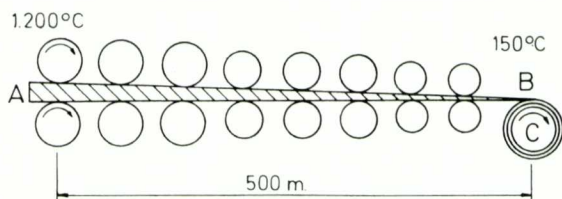


Figura 1. Esquema del tren de laminatge en calent de les planxes de Fe.

D'una forma intermitent i en alguns punts del tren de laminatge, aparegueren clapes roges de reduïdes dimensions a la superfície de la planxa. L'objecte del present treball és la determinació amb tècniques físiques de la composició química, així com l'estructura, d'aquests defectes, amb la finalitat de poder-ne deduir l'origen i eliminar-los.

2. MATERIAL I MÈTODES

Hom seccionà un fragment d' 1 cm^2 de la zona de la planxa que presentava les taques roges problema. Les tècniques físiques d'anàlisi utilitzades foren les següents:

a) Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microanàlisi EDXA. Hom emprà un microscopi Philips 500 equipat amb un analitzador EDAX de Si (Li), el qual permeté de determinar l'energia dispersiva dels raigs X originats per l'impacte dels electrons primaris damunt la mostra.

b) Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raigs X (XPS). Hom utilitzà un aparell V.G. Scientific tipus Escalab MKII, provist d'una font bessona de raigs X d'Al i de Mg. Aquest aparell disposava també d'una precambra equipada amb un canó d'àtoms neutres d'argó, marca Ion Tech FAB 11NF. Les mostres foren sotmeses a un rentat previ amb ultrasons.

c) Difracció de raigs X. Hom utilitzà un difractor de raigs X Philips PW 1130.

3. RESULTATS

3.1. *Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i anàlisi de l'energia dispersiva de raigs X (EDXA)*

La zona de la mostra que presentava clapes roges a la superfície donà una resposta notablement més alta d'O₂ que no pas les zones sense aquest defecte; hom detectà, a més a més, traces de Mn, Ni, Cu i Zn.

La *figura 2* correspon a una fotomicrografia SEM per electrons secundaris de les taques roges, en la qual hom pot apreciar-hi una morfologia característica de corrosió superficial.^{1, 2}

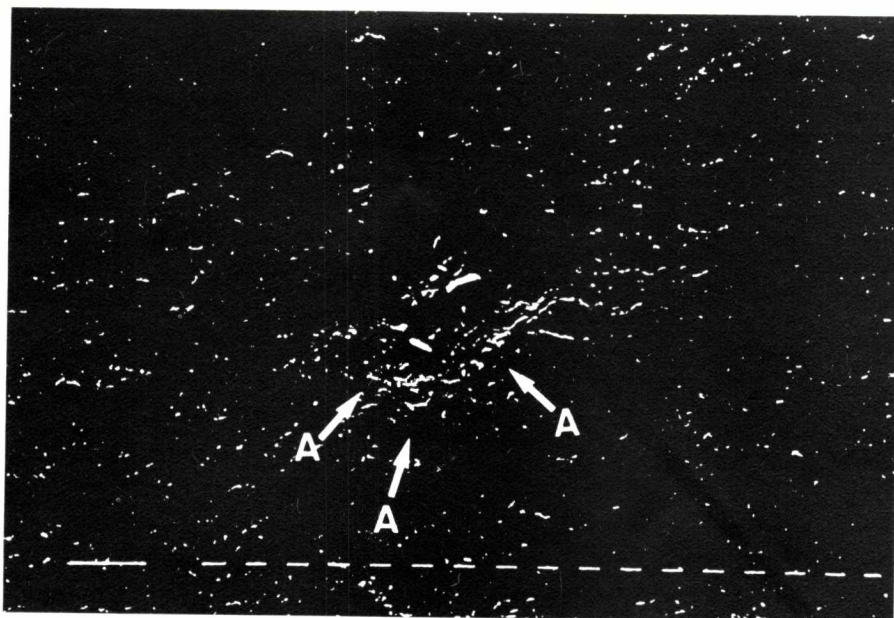


Figura 2. Imatge SEM per electrons secundaris de les clapes roges (fletxes A) que representen una morfologia característica de corrosió superficial. Marques: 10 µm.

3.2. *Espectroscòpia de fotoelectrons excitats per una font de raigs X (XPS).*

A la *figura 3* hom mostra l'espectre global de l'energia d'enllaç (*binding energy*) de la zona defectuosa. La línia d'excitació utilitzada fou la Mg K α . Prenguérem com a referència de calibració el pic C_{1s} a 285 eV. Els elements detectats foren N, O, Ca, Cu, Zn, S i Fe. El plom que apareix en

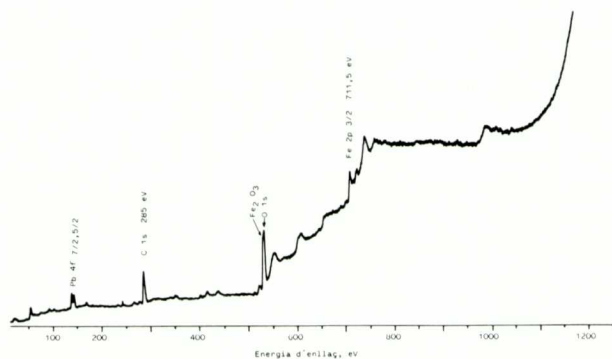


Figura 3. Espectre XPS de la zona defectuosa. Línia d'excitació: Mg K α . Energia constant d'anàlisi: 50 eV.

aquest espectre és degut a la contaminació produïda per la mordassa de tall de la mostra; ultra això, cal destacar que s'insinua un pic doble a la zona propera al nivell O_{1s}. A les figures 4a, 4b i 4c hom ha pres a més resolució tres intervals de 250 eV de l'espectre anterior. A la figura 4c hom pot apreciar clarament el doble pic, un dels quals (532 eV) correspon a l'O_{1s} de la contaminació ambiental, mentre que l'altre (530 eV) correspon a un òxid de ferro. El desplaçament químic del pic Fe_{2p 3/2} ($\Delta E_b = 4$ eV) cap a energies d'enllaç més elevades, també ens indica la presència d'un òxid.

Per a la identificació d'aquest darrer, hom utilitzà el paràmetre Auger, α , que és igual a la diferència entre els pics Auger i fotoelectrònic principals; aquest és un paràmetre analític que és independent dels efectes de càrrega i que té un valor numèric únic per a cada estat químic.^{3, 4}

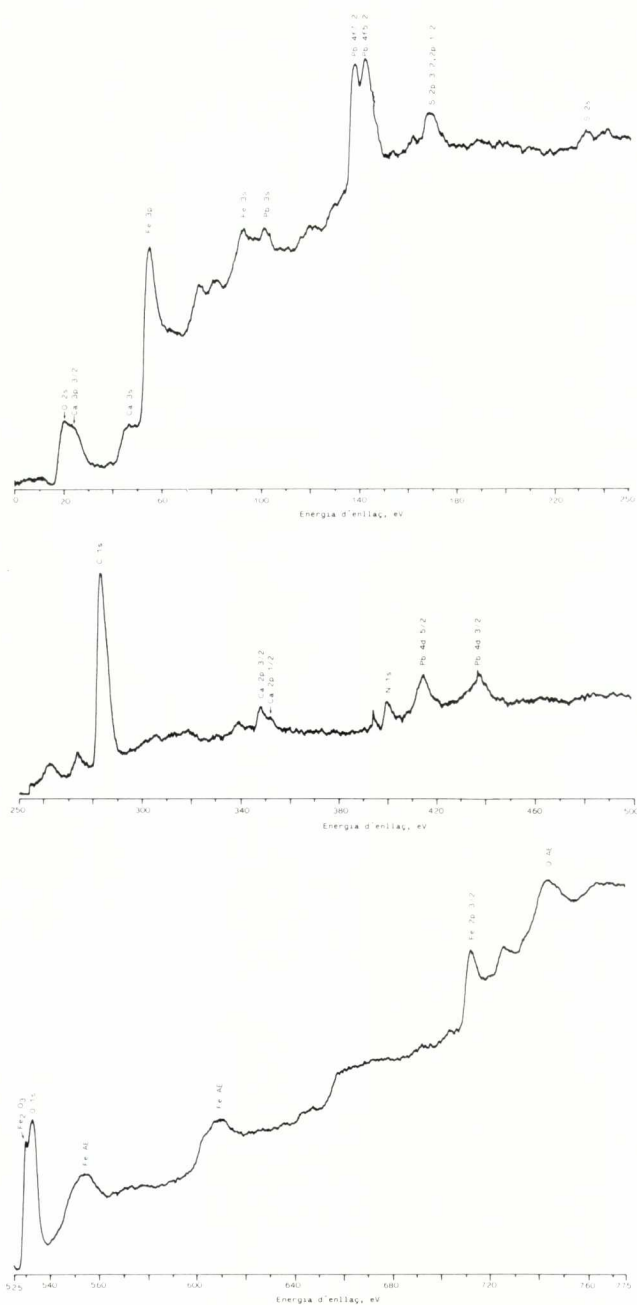
$$\alpha = EC_A (\text{Fe } L_{3, \text{VV}}) - EC_F (\text{Fe}_{2p \ 3/2}) = 702,8 - 542,1 = 160,7 \text{ eV}$$

on EC_A i EC_F són l'energia cinètica del pic Auger i del fotoelectró principals del Fe. Podem introduir el paràmetre Auger modificat α' ,

$$\alpha' = \alpha + h\nu = EC_A + EE_F = 702,8 + 711,5 = 1414,3 \text{ eV}$$

on EE_F és l'energia d'enllaç del fotoelectró, i la referència zero tant per als electrons Auger com per als fotoelectrons és el nivell de Fermi.

En el nostre cas, per tant, $\alpha' = 1.414,3$ eV; segons el diagrama de Wagner⁵ aquest valor correspon a Fe₂O₃, si bé en la zona d'una energia d'enllaç unes dècimes d'eV més alta, aquest òxid es superposa amb FeOx; hi ha la probabilitat, per tant, que apareguin dos òxids de ferro.



3.3. Difracció de raigs X.

La *figura 5* correspon a la cara de la peça laminada que presenta taques roges, en la qual foren determinades hematites (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) i alfa ferro (αFe).

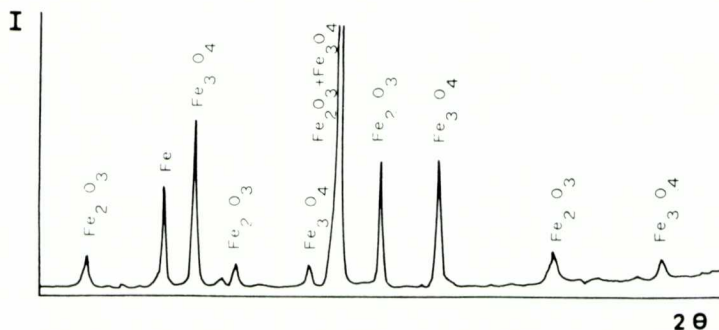


Figura 5. Diagrama de difracció de raigs X corresponent a la zona que presenta taques roges.

La *figura 6* correspon a la mateixa cara de la mostra, un cop polida amb tela d'esmeril, en la qual apareixen les mateixes fases que a la figura anterior (αFe , magnetita i hematita), però la repartició semiquantitativa és manifestament diferent.

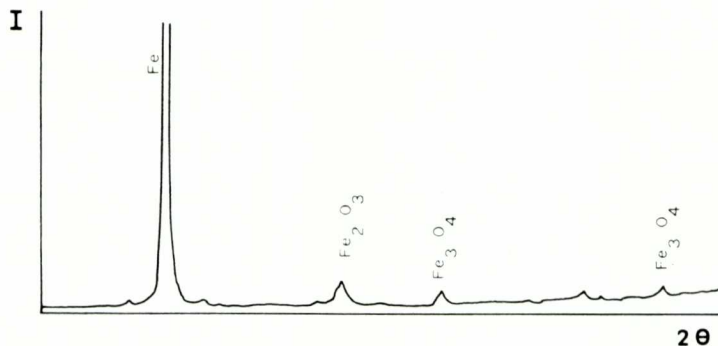


Figura 6. Id. corresponent a la mateixa zona de la figura anterior, un cop polida.

La *figura 7* correspon a la cara inferior de la mateixa mostra en la qual apareixen les mateixes fases que en les figures anteriors.

Si hom compara les figures 5 i 6, pot comprovar que en la segona ha augmentat extraordinàriament la intensitat del pic alfa ferro, pel fet que en el procés de poliment esmentat foren eliminats en gran mesura els òxids, els quals presenten una disminució dràstica de llur intensitat.

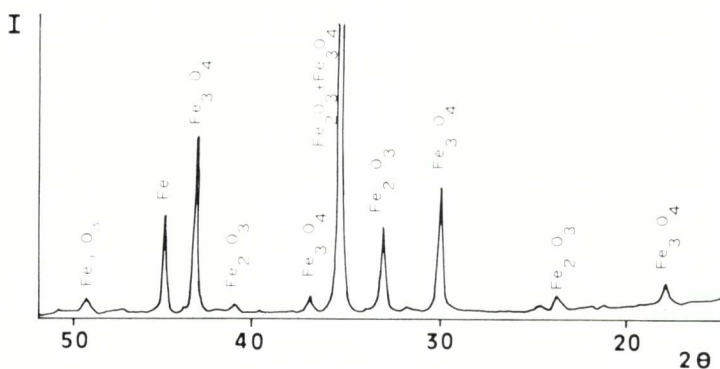


Figura 7. Id corresponent a la cara inferior de la mostra de la figura 5.

Malgrat que a la figura 7 (cara inferior) també apareixen les mateixes fases, llur intensitat és notablement inferior que la que apareix a la figura 5. Això vol dir que aquí també es forma hematita però en proporció sensiblement menor i, per tant, a més d'estar més disseminada, és insuficient per a donar coloració roja.

CONCLUSIONS

L'aplicació de les tècniques físiques d'anàlisi XPS, XRD, SEM i EDXA posa de manifest que les clapes roges són degudes als òxids de ferro Fe_2O_3 i Fe_3O_4 . La presència d'aquest òxid és atribuïble, probablement, a fenòmens tribològics que tenen lloc durant el procés de laminatge.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen als Srs. Ferran Garcia i Rodríguez, i Joan Pujadas i Rosich, tècnics especialistes contractats per l'IEC, i al Sr. Josep Elvira, becari de la CIRIT, llur col·laboració en la preparació de mostres d'aquest treball.

REFERÈNCIES

1. Mc Crone Brown Stewart «Electron Optical Atlas and Techniques» dins *The Particle Atlas*, Vol. VI. Ann Arbor Science, Michigan, 1980.
2. BUCHARD, W.G.; GUDENAU, H.W.; SCHAFER, H. Chr. i SCHILLER, M. «Die Anwendung eines Heiztisch-Rasterelektronenmikroskops in der

- hüttenmaschinen Verfahrenstechnik». Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb Oberfl: 17 (1984), pàgs. 35-40.
3. WAGNER, C.D., dins *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (Ed. D. Briggs) Heyden and Sons. 1977. Cap. 7 i apèndix 3, pp. 387-392.
 4. WAGNER, C.D., dins «*Practical surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*» (Ed. per D. Briggs i M. P. Seah) John Wiley and Sons, 1985, apèndix 4, pp. 477-509.
 5. WAGNER, C.D.; GALE, L.H. i RAYMOND, R.H. «*Two Dimensional Chemical State Plots: A Standardized Data Set for Use in Identifying Chemical States by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*», *Analytical Chemistry*, Vol. 51, núm. 4, abril 1979, 466-482.