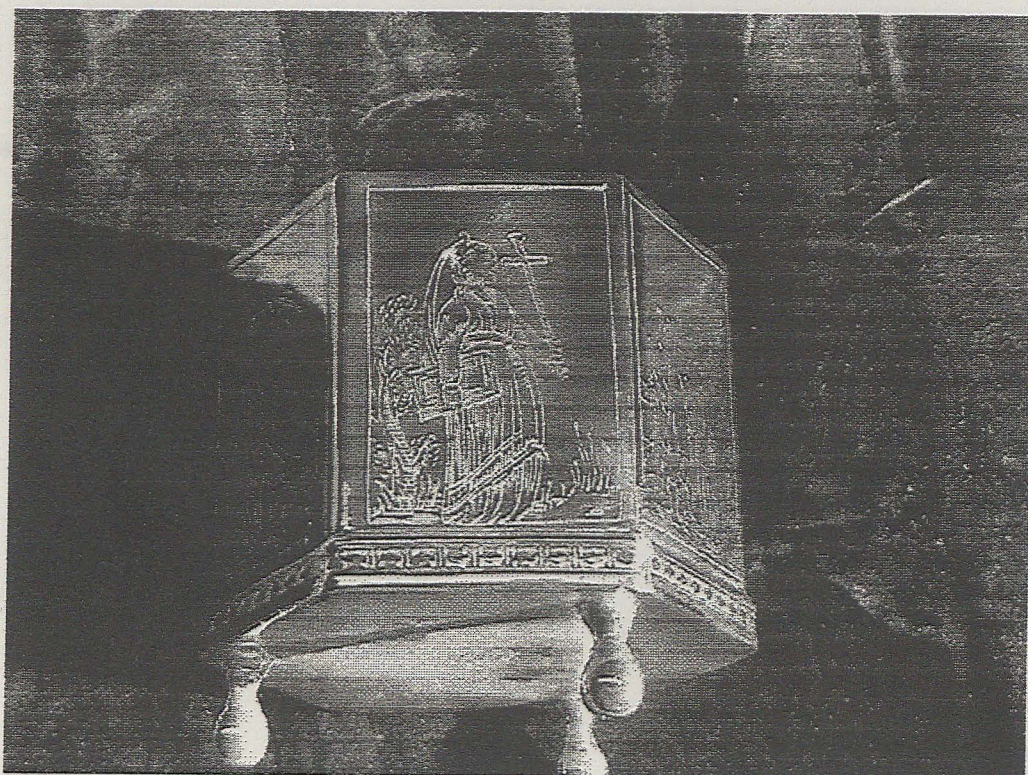


Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto

Resolução de problemas de carácter técnico patentes na empresa Ferreira Marques & Irmão, Lda

(Disciplina de Estágio)



Trabalho realizado por:
Armanda Marinho

Supervisionado por:
Professor Fernando Jorge Monteiro

Orientado por:
Engº Magalhães Ribeiro

669(047.3)
LEMM 2002/MARa

Porto e F.E.U.P., 21 de Julho de 2003



Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto

Resolução de problemas de carácter técnico patentes na empresa Ferreira Marques & Irmão, Lda

(Disciplina de Estágio)



Trabalho realizado por:
Armanda Marinho

Supervisionado por:
Professor Fernando Jorge Monteiro

Orientado por:
Engº Magalhães Ribeiro

Porto e F.E.U.P., 21 de Julho de 2003

669(047.3) / LEMY 2002 / MARa

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Biblioteca
Nº 90043
CDU
Data 31/05/2004

Índice

1. Introdução	1
2. Processo produtivo	1
2.1. Corte da chapa	2
2.2. Laminagem	2
2.3. Apara do excesso de chapa	2
2.4. Estampagem	3
2.5. Rebarbagem	3
2.6. Prateagem	3
2.7. Lustragem	4
3. Procedimentos Realizados	4
3.1. Análises SEM/EDS	4
3.2. Análise XPS	7
3.3. Espectrofotometria de absorção atômica	7
3.4. Ensaios em atmosfera oxidante	7
3.5. Alteração da composição química dos banhos	10
4. Discussão de resultados	11
5. Outros trabalhos realizados	12
5.1. Tratamentos térmicos	12
5.2. Alteração do procedimento de produção de uma referência	12
5.3 Manchas na superfície de peças de prata	14
6. Bibliografia	15

1. Introdução

Este trabalho surgiu na sequência da disciplina de Seminário realizada no semestre anterior, na empresa Ferreira Marques & Irmão, Lda, e tem uma abordagem preferencial direccionada para a produção de faqueiros em liga de alpaca prateada (faqueiros Topázio).

Foi verificado pela empresa que os faqueiros de alpaca prateada produzidos por uma empresa concorrente (faqueiros Christofle) são mais resistentes à oxidação e ao ataque por cloretos do que os faqueiros Topázio. Logo, torna-se necessário compreender porque é que tal acontece e identificar o factor ou o conjunto de factores que promovem este tipo de situação.

A maior aptidão à oxidação dos faqueiros Topázio não é promovida por factores químicos, na medida em que foi disponibilizado pela empresa um relatório referente a análises químicas efectuadas ao substracto e ao revestimento, tanto de uma peça Topázio como de uma Christofle. Os resultados das análises demonstraram que ambas as peças possuem composições químicas idênticas.

Nesta medida, deduz-se que a maior disponibilidade do faqueiro Topázio para se deixar oxidar seja influenciada por factores físicos ou de imperfeições no filme de prata. Face ao exposto, foi realizada uma série de ensaios que poderão indicar as possíveis causas. Todo o trabalho desenvolvido durante o período de estágio encontra-se registado a seguir.

2. Processo produtivo

Neste ponto será descrito todo o processo de fabrico dos faqueiros, desde a matéria-prima até ao produto final, ou seja, desde o corte da chapa até à embalagem dos faqueiros.

As peças produzidas pela Ferreira Marques & Irmão, Lda, quer os faqueiros quer outro tipo de peças normalmente ornamentais, não estão sujeitas a grandes solicitações mecânicas, no entanto o seu aspecto visual é de extrema importância, pelo que não são admitidos quaisquer defeitos do tipo manchas, poros, riscos ou fissuras na superfície das mesmas. Qualquer peça que apresente pelo menos um destes defeitos é rejeitada na inspecção final, no entanto a empresa garante a qualidade das peças após venda, pelo que urge resolver a situação da resistência à oxidação dos faqueiros de alpaca prateada.

De seguida apresentam-se todas as etapas inerentes ao fabrico dos faqueiros.

2.1. Corte da chapa

A chapa utilizada para o fabrico dos faqueiros é de liga de alpaca, cuja composição química está registada na tabela 1. A espessura da chapa usada para a produção de faqueiros é de 2,2 mm.

Tabela 1 - Composição química típica da liga de alpaca utilizada na produção dos faqueiros [1].

Elemento	Teor ponderal (%)
Cobre (Cu)	63,0 – 66,5
Níquel (Ni)	16,5 – 19,5
Chumbo (Pb)	0,1 (max)
Ferro (Fe)	0,25 (max)
Manganês (Mn)	0,5 (max)
Outros	0,5 (max)
Zinco (Zn)	restante

As peças de faqueiro que foram acompanhadas são as colheres de café. A chapa é cortada com a medida necessária à obtenção das colheres.

2.2. Laminagem

Em seguida, a zona das chapas que dá origem à concha das colheres são laminadas a frio suportando quatro passos. Esta laminagem é feita em laminadores automáticos, e a chapa sofre uma redução de espessura de 50%, passando de 2,2mm para 1,1mm.

2.3. Apara do excesso de chapa

Na operação de laminagem, como consequência da redução de espessura há o aumento da área da zona da concha. Logo, toda a chapa excedente é cortada. O corte é realizado numa máquina semi-automática.

2.4. Estampagem

A estampagem das peças do faqueiro é realizada a frio numa única operação. Por se tratar de uma liga macia, não é necessário mais do que um passo de estampagem.

2.5. Rebarbagem

Após estampagem são retiradas as rebarbas de metal que são originados pela operação anterior.

2.6. Prateagem

Depois de perfeitamente polida a superfície das peças, estas entram na linha de prateagem. A sequência de passos utilizada é a seguinte:

- a) desengorduramento por ultra-sons a $65 \pm 5^\circ\text{C}$;
- b) lavagem com água corrente;
- c) decapagem com ácido sulfúrico a 5%;
- d) lavagem com água corrente;
- e) desengorduramento electrolítico;
- f) lavagem com água corrente;
- g) decapagem com ácido sulfúrico a 5%;
- h) dupla lavagem com água corrente;
- i) flash de prata;
- j) lavagem com água corrente;
- l) banho de prata dura,
- m) lavagem (com recuperação da prata);
- n) lavagem com água corrente;
- o) lavagem com ácido acético a 3%;
- p) lavagem com água corrente a cerca de $80 \pm 10^\circ\text{C}$;

2.7. Lustragem

Após o processo de prateagem, as peças de faqueiro sofrem uma operação de lustragem para retirar qualquer mancha de água e escorrimento dos banhos, e aumentar o brilho.

Todas as peças de faqueiro sofrem o processo de prateagem acima descrito, com excepção das facas de mesa com lâminas de aço inoxidável que são encabadas com um cimento e é aplicado na lâmina um verniz de forma a tornar esta superfície não-condutora que é retirada antes da secagem das peças.

3. Procedimentos Realizados

Para melhor compreender a razão ou o conjunto de razões que promovem a maior disponibilidade de oxidação dos faqueiros Topázio foram realizados alguns ensaios a peças de faqueiro Topázio e Christofle.

3.1. Análises SEM/EDS

Realizaram-se análises de microscopia SEM / EDS para verificar a eventual existência de defeitos estruturais do filme de prata electrodepositado ao nível de poros e fissuras. Esta verificação sustentaria a hipótese de o filme dos faqueiros Topázio ser atacado pelo agente de corrosão, através de poros ou fissuras, atacar o substrato e trazer à superfície o produto de corrosão, o que daria o aspecto manchado e enegrecido às peças de faqueiro.

De seguida apresentam-se as imagens SEM obtidas de peças Topázio e peças Christofle, na tentativa de encontrar poros e/ou fissuras. Os espectros EDS relativos às figuras 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.4 encontram-se em anexo I.

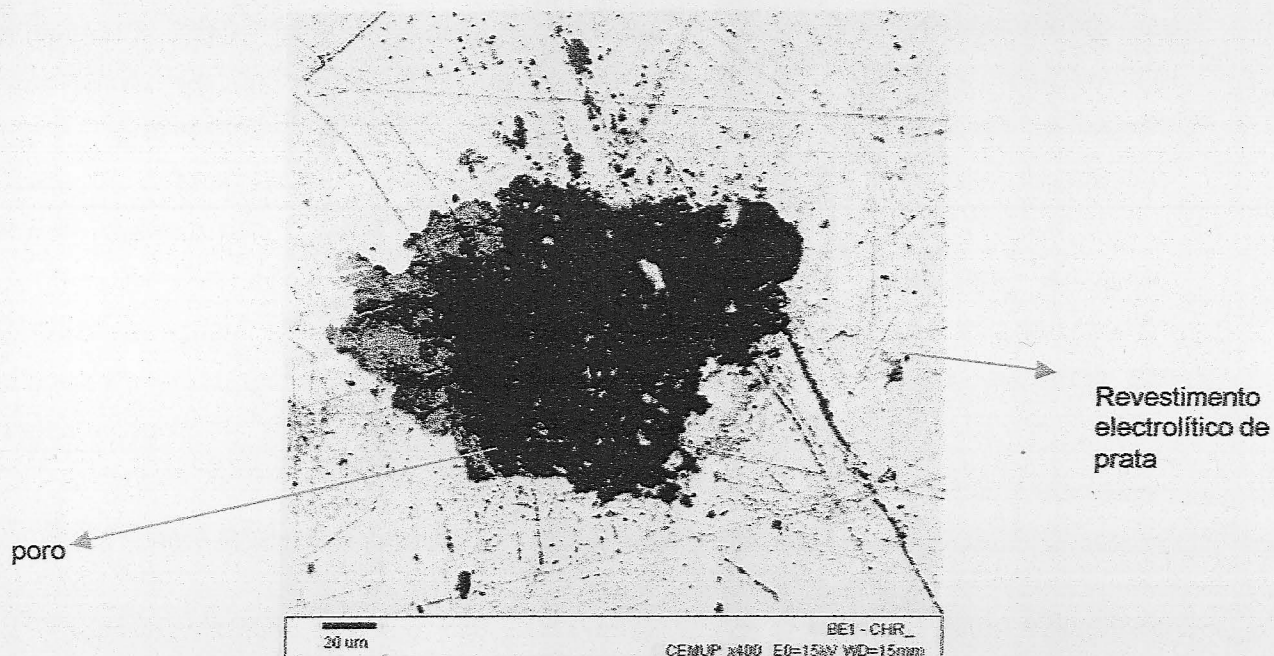


Figura 3.1.1 – Fotomicrografia representativa de um defeito estrutural (poro) do filme electrodepositado numa amostra Christofle.

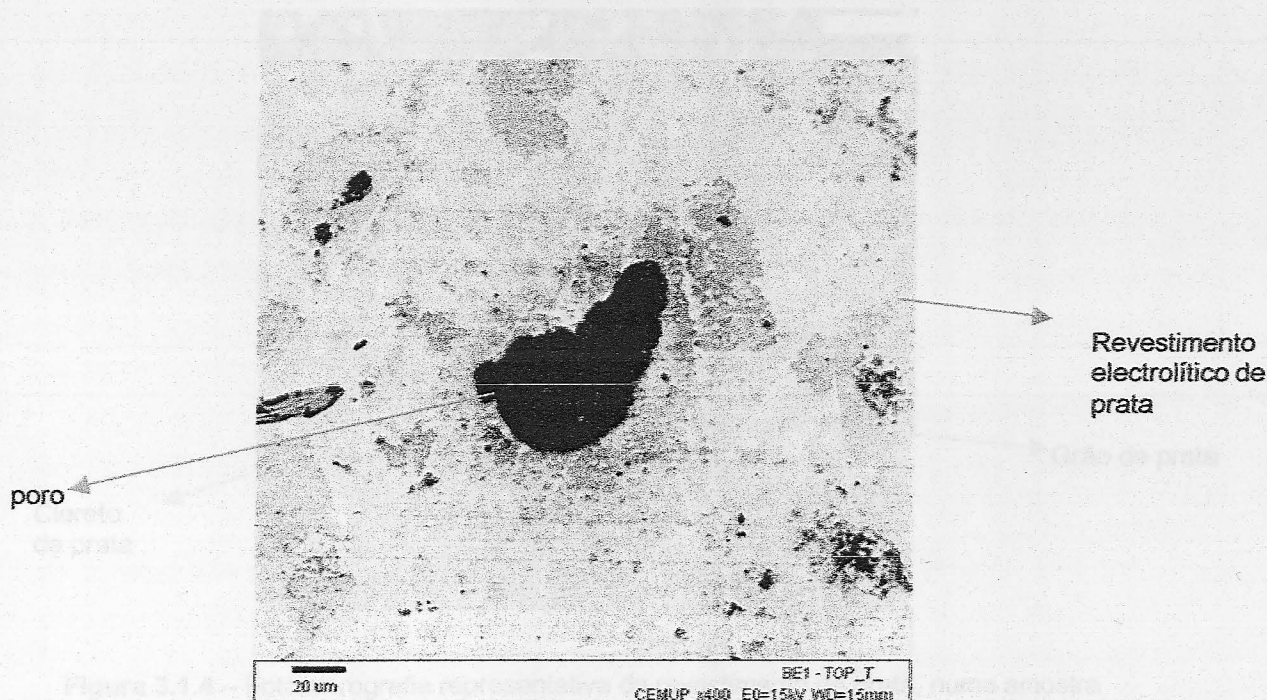


Figura 3.1.2 – Fotomicrografia representativa de um defeito estrutural (poro) do filme electrodepositado numa amostra Topázio.

Como é possível verificar pelas fotomicrografias acima, os revestimentos de prata, e em especial destaque para o da amostra Topázio, não apresentam defeitos microestruturais em quantidade suficiente para promoverem o ataque quase instantâneo da superfície quando em contacto com o ácido, o que obriga a reabrir esta hipótese. De salientar que a

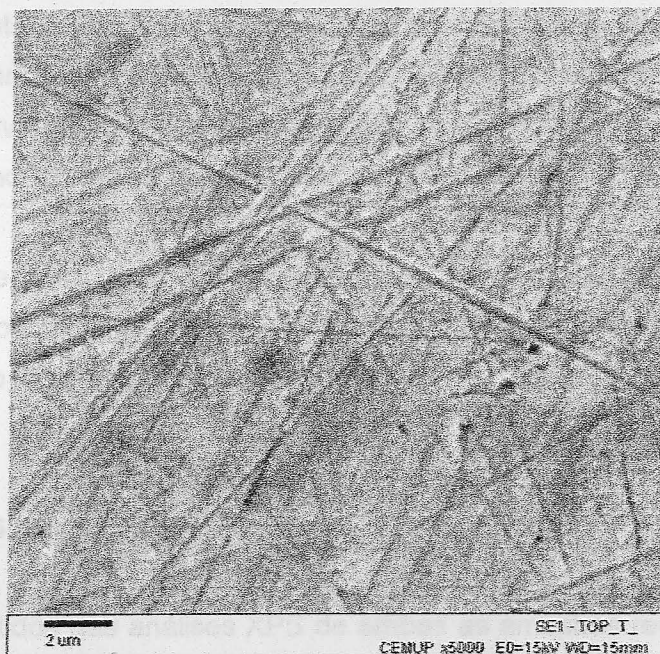


Figura 3.1.3 – Fotomicrografia representativa do revestimento de prata, numa amostra Christoffe.

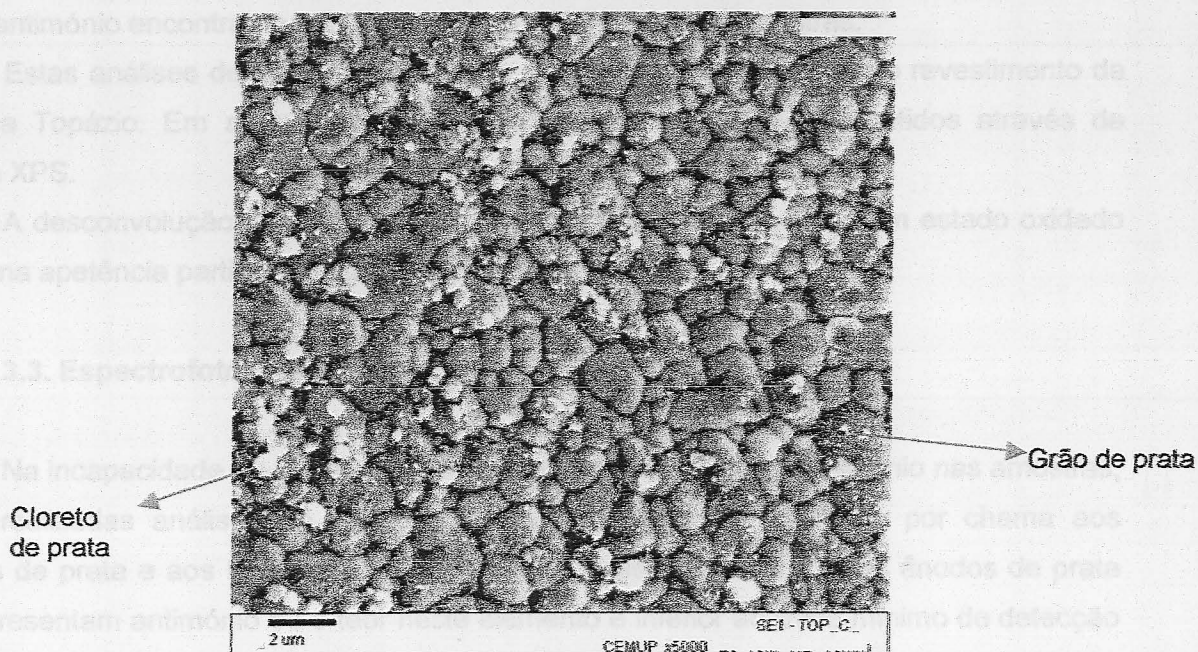


Figura 3.1.4 – Fotomicrografia representativa do revestimento de prata, numa amostra Topázio.

Como é possível verificar pelas fotomicrografias acima, os revestimentos de prata, e em especial destaque para o da amostra Topázio, não apresentam defeitos microestruturais em quantidade suficiente para promoverem o ataque quase instantâneo da superfície quando em contacto com cloretos, o que obriga a rebater esta hipótese. De salientar que a

microestrutura apresentada na figura anterior revela ainda que a amostra foi atacada anteriormente, não sendo conhecida a sua história. O aspecto superficial desta amostra (figura 3.1.4) apresentava-se muito enegrecido e não comparável a uma peça de faqueiro acabada de pratear, ao contrário do que acontece no aspecto superficial da amostra referente à figura 3.1.3.

Na tentativa de compreender em que aspectos diferem as duas amostras, aparentemente iguais, para manifestarem um comportamento tão distinto sob as mesmas condições de utilização, foi realizada uma análise XPS a ambas, cujos resultados são relatados a seguir.

3.2. Análise XPS

Os espectros obtidos das análises XPS de ambas as amostras revelam a presença de antimónio (Sb) nos dois revestimentos, no entanto, a amostra Christoffe apresenta um teor deste elemento consideravelmente superior à amostra Topázio. Verificou-se também que o antimónio encontra-se associado ao oxigénio, nas duas amostras.

Estas análises demonstraram ainda a presença de selénio (Se) no revestimento da amostra Topázio. Em anexo (Anexo II) encontram-se os espectros obtidos através da técnica XPS.

A desconvolução da curva do antimónio revelou que este está num estado oxidado com uma apetência particular à ligação com o oxigénio.

3.3. Espectrofotometria de absorção atómica

Na incapacidade de explicar a proveniência do antimónio e do selénio nas amostras, foram realizadas análises de espectrofotometria de absorção atómica por chama aos ânodos de prata e aos banhos. O resultado das análises revelou que os ânodos de prata não apresentam antimónio ou o teor neste elemento é inferior ao limite mínimo de detecção do aparelho. Os banhos de prata apresentam um teor de 4,76% em antimónio. Não foi realizada nenhuma análise para verificar a proveniência do selénio.

3.4. Ensaio em atmosfera oxidante

Na medida em que as peças de faqueiro da empresa concorrente ficam tão enegrecidas quanto as peças Topázio quando estão em contacto com o agente oxidante,

variando apenas o factor tempo, levantou-se a hipótese de aquelas terem sido sujeitas a um tratamento de oxidação controlada. Nesta perspectiva, recolheram-se algumas peças de faqueiro à saída da linha de prateagem e introduziram-se num forno em atmosfera oxidante, com o intuito de aumentar a cinética da reacção de combinação do antimónio presente no revestimento de prata com o oxigénio e testar o seu comportamento em contacto com o agente de corrosão. As temperaturas e tempos utilizados estão registados na tabela seguinte (tabela 2).

Tabela 2 – Temperaturas e tempos utilizados na exposição das peças de faqueiro em atmosfera oxidante.

Amostra n.º	Temp. (°C)	Tempo (min)	Amostra n.º	Temp. (°C)	Tempo (min)	Amostra n.º	Temp. (°C)	Tempo (min)
1	200	5	12	260	15	23	340	10
2		10	13	280	5	24	360	15
3		15	14		10	25		5
4	220	5	15		15	26		10
5		10	16	300	5	27	380	15
6		15	17		10	28		5
7	240	5	18		15	29		10
8		10	19	320	5	30	400	15
9		15	20		10	31		5
10	260	5	21		15	32		10
11		10	22	340	5	33		15

Introduziu-se ainda uma trigésima quarta amostra submetida a um aquecimento desde a temperatura ambiente até 200°C.

Retiradas as peças de faqueiro do forno, introduziram-se em lixívia comercial, à temperatura ambiente, durante 10 segundos. As figuras seguintes ilustram os resultados obtidos do procedimento realizado, sendo apenas apresentados os casos relativos à gama de temperaturas em que se pode considerar que o tratamento funciona, e às temperaturas superior e inferior à referida gama. Os resultados obtidos em todas as temperaturas e tempos ensaiados encontram-se registados em anexo (Anexo III).

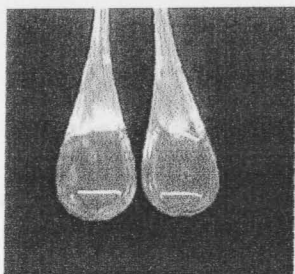


Figura 3.4.1 – Amostra sem tratamento e com oxidação com

aquecimento de rampa desde a temperatura ambiente até 200°C, da esquerda para a direita, respectivamente.

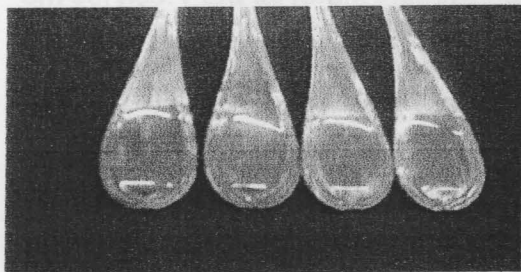


Figura 3.4.2 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 220°C com 5, 10 e 15 minutos de

estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

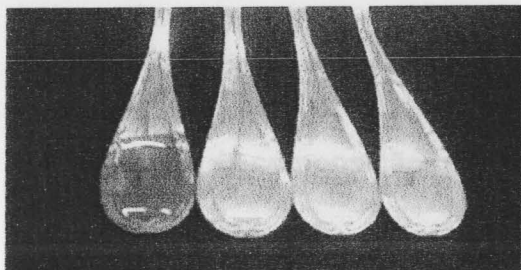


Figura 3.4.3 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 340°C com 5, 10 e 15 minutos de

estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

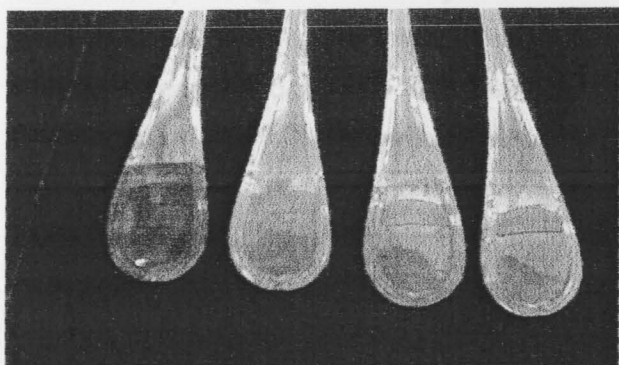


Figura 3.4.4 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 400°C com 5, 10 e 15 minutos de

estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

Da análise do aspecto final das peças de faqueiro ensaiadas pode considerar-se que a maior resistência ao agente de corrosão (lixívia) é conseguida para a gama de temperaturas 300 – 360°C com tempos de estágio de 10 minutos;

Qualquer um dos tratamentos realizados não tem influência (visível a olho nu) no brilho final das peças de faqueiro, quando comparadas com o brilho de peças sem tratamento.

Posto isto, torna-se necessário confrontar o desempenho das peças tratadas em serviço. Para tal foram introduzidas no forno, em atmosfera oxidante, cinco garfos de mesa à temperatura de 320°C durante 10 minutos. De seguida submeteu-se estas peças, juntamente com uma sexta peça sem tratamento, a lavagens sucessivas numa máquina de lavar industrial, na medida em que os maiores clientes deste tipo de faqueiro são hotéis e restaurantes. Retirou-se peça a peça após 14, 18, 40, 44 e 68 lavagens. A peça que não sofreu tratamento foi retirada após 68 lavagens.

Da observação da superfície das peças pode considerar-se que este tipo de tratamento é eficiente na medida em que as peças tratadas não apresentaram alteração no brilho nem vestígios de corrosão. Por outro lado, a peça que não sofreu tratamento apresentava, ao fim das 68 lavagens uma tonalidade amarelada e vestígios de início de corrosão¹.

3.5.Alteração da composição química dos banhos

Na medida em que exposição das peças de faqueiro em atmosfera oxidante introduz uma operação adicional no processo de fabrico, aumentando os custos, tentou-se eliminar esta operação com a alteração da composição química dos banhos de prateagem. A alteração visa aumentar o teor em antimónio dos banhos com o objectivo de se conseguir resultados análogos, em termos de resistência à corrosão, aos obtidos com a exposição das peças em atmosfera oxidante, por introdução de antimónio no revestimento.

Para o efeito adicionaram-se, sucessivamente, pequenas quantidades previamente pesadas de tartarato duplo de potássio e antimónio e realizaram-se prateagens após cada adição. No final de cada prateagem introduziu-se as amostras em lixívia pura comercial à temperatura ambiente durante 10 segundos.

¹ Não se apresentam fotografias destas peças porque as diferenças não são perceptíveis. Serão mostradas as peças aquando da apresentação da disciplina de estágio.

Verificou-se que os melhores resultados eram conseguidos para concentrações de aproximadamente 2,6g de sal por litro de banho.

A escolha do tartarato duplo de potássio e antimónio justifica-se pelo facto de a composição química deste sal ser compatível com a composição química dos banhos de prateagem e de ser um sal solúvel nos banhos de entre as formas de antimónio disponíveis no mercado.

4. Discussão de resultados

Do conjunto de resultados obtidos, tanto da exposição das peças de faqueiro em atmosfera oxidante com da alteração da composição química dos banhos de prateagem, depreende-se que a presença de antimónio ligado ao oxigénio no revestimento de prata confere às peças uma melhoria significativa de resistência à corrosão e a ambientes com cloretos.

Não foi estudado o efeito da presença de selénio no filme de prata. Logo, nada se pode concluir sobre os malefícios, benefícios ou propriedades neutras deste elemento na resistência à corrosão das peças de faqueiro.

Relativamente à exposição das peças em atmosfera oxidante, na medida em que as mesmas sofreram uma simulação do que seria a sua utilização quotidiana, pode considerar-se que o tratamento resultou em termos de comportamento pretendido.

No que se refere à alteração da composição química dos banhos, não se podem tirar as mesmas conclusões na medida em que a resistência à corrosão obtida quando as peças foram mergulhadas em lixívia não foi exactamente igual à conseguida pelo procedimento anterior. Logo, pode referir-se que não foi encontrada a concentração de tartarato duplo de potássio e antimónio óptima para a obtenção dos mesmos resultados. É de salientar ainda que não foi simulada a sua utilização quotidiana nem verificados efeitos secundários indesejáveis, como por exemplo a adesão do filme de prata ao substrato.

5. Outros trabalhos realizados

Durante o período de frequência do estágio foi realizado um conjunto de trabalhos que visou a eliminação ou diminuição de várias deficiências técnicas da empresa. De seguida relata-se o conteúdo dos trabalhos realizados que tiveram maior impacto na melhoria de funcionamento da produção da empresa.

5.1. Tratamentos térmicos

Na oficina de estampagem são realizados recozimentos de amaciamento entre passos de estampagem para que as peças de latão ou prata suportem a operação de estampagem seguinte sem fissurar ou fracturar. O forno disponível para o efeito funcionava indiscriminadamente a 700°C e não é de atmosfera controlada.

Foi sugerido, com êxito, que o forno passasse a funcionar a 600°C, na medida em que é uma temperatura à qual se consegue o amaciamento tanto da prata como do latão utilizados sem haver crescimento de grão. Sugeriu-se ainda que as peças introduzidas no forno fossem envolvidas em cal para promover uma atmosfera redutora.

Estas alterações passaram pela realização de uma instrução operativa para a utilização do forno (que não existia até então) e pela concepção de um móvel de apoio ao forno para a retirada das peças da cal.

5.2. Alteração do procedimento de produção de uma referência

O problema mais comum patente na produção de casquinhas de prata (peças em latão prateado) é o aparecimento de riscos paralelos entre si que surgem de forma não sistemática na superfície das peças. Este tipo de defeito só é perfeitamente visível após a prateagem das peças. Tal como foi relatado na disciplina de Seminário, este defeito pode ser eliminado com um recozimento de alívio de tensões.

No entanto, existe uma referência produzida pela empresa em que é habitual o aparecimento do referido defeito e que conduz a taxas de rejeição da ordem dos 90% devido à impossibilidade de polimento das peças.

Os riscos paralelos aparecem porque são introduzidas tensões na chapa, por deformação plástica e soldadura, que não são aliviadas. Na figura 5.2.1 é apresentado este tipo de defeito na superfície da dita referência.

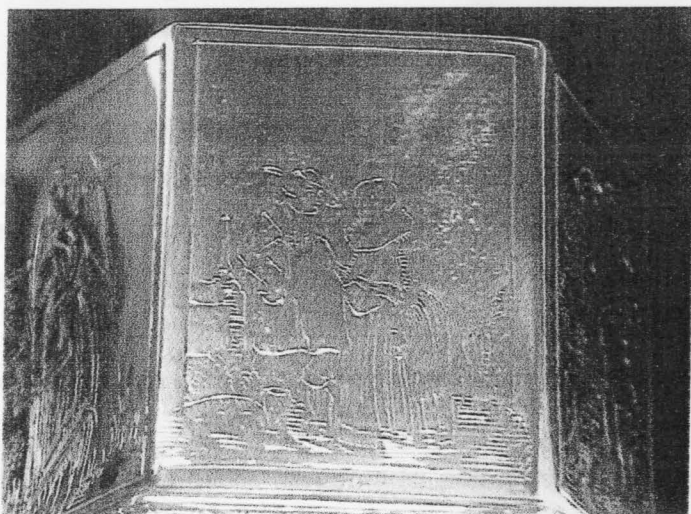


Figura 5.2.1 – Superfície de uma peça de casquinha de prata com defeito provocado por tensões introduzidas.

A sequência de operações adoptada para o fabrico desta referência era: corte da chapa; estampagem; soldadura (operação subcontratada); sinzelamento para correcção dos pormenores das figuras estampadas que ficaram preenchidos por restos de solda da operação anterior; polimento; prateagem; douragem do interior e lustragem, para retirar as manchas provocadas pelo escorrimento dos banhos.

Esta sequência foi alterada para: corte da chapa; polimento da chapa; estampagem; recozimento de alívio de tensões; protecção da superfície do estampado com pasta de ácido bórico comercial; soldadura (operação subcontratada); lustragem; prateagem; douragem do interior e lustragem, para retirar as manchas provocadas pelos banhos.

As vantagens da alteração do procedimento são: eliminação do defeito provocado pelas tensões introduzidas; diminuição do tempo de polimento das peças (operação manual) devido ao polimento da chapa antes de ser estampada (polimento automático); eliminação da operação de sinzelagem devido à protecção da superfície com pasta de ácido bórico; maior qualidade superficial e gravuras estampadas mais definidas devido à eliminação do polimento manual.

Relativamente às peças decorativas não foi possível implementar nenhuma acção de melhoria dado que este tipo de trabalho é uma arte secular que passa de geração para geração, e qualquer tentativa de alteração de procedimento é infrutífera.

5.3. Manchas na superfície de peças de prata

Um dos maiores problemas relacionados com a produção de peças decorativas e de faqueiros de prata é o aparecimento de manchas com um brilho metálico mais de tonalidade mais escura que a da prata na superfície. A liga de prata utilizada é a comercialmente chamada Ag925 ("sterling silver"), contém 92,5% de prata e 7,5% de cobre.

Estas manchas apresentam uma morfologia irregular e só são visíveis em contra-luz ou cobrindo a peça com uma folha de papel vegetal, quando a superfície está perfeitamente polida.

Este problema era contornado pela empresa de duas formas distintas: as peças decorativas sofriam uma operação adicional de prateagem, as peças de faqueiro de prata eram polidas até ao desaparecimento das manchas.

Na medida em que este tipo de defeito conduzia a uma taxa de rejeição superior a 50% das peças do faqueiro de prata mais vendido e na medida em que não era possível polir a superfície das peças desse faqueiro até ao desaparecimento das manchas porque alterava o design das peças, foi solicitado pela empresa a identificação dos factores promotores deste tipo de manchas.

Verificou-se que estes defeitos eram patentes apenas nas peças cujos cabos eram soldados a um componente (lâmina, haste ou outro) e que as manchas surgiam sempre após soldadura do componente. Concluiu-se que este tipo de defeito era promovido pela atmosfera oxidante dos maçaricos a gás propano utilizados para a operação.

Para comprovar experimentalmente esta teoria, protegeram-se 50 cabos com uma pasta de ácido bórico comercial, deixando livre apenas a zona da soldadura, e soldaram-se as hastes respectivas. Repetiu-se o procedimento sem a protecção do cabo. Após o polimento das peças verificou-se que 48 dos 50 cabos não protegidos apresentavam manchas e a totalidade do lote dos cabos protegidos estavam isentos de manchas.

Face aos resultados obtidos, foi elaborada uma instrução operativa para a soldadura dos cabos de todos os faqueiros de prata que contempla a protecção dos componentes a soldar.

Relativamente às peças decorativas não foi possível implementar nenhuma acção de melhoria dado que este tipo de trabalho é uma arte secular que passa de geração para geração, e qualquer tentativa de alteração de procedimento é infrutífera.

Bibliografia

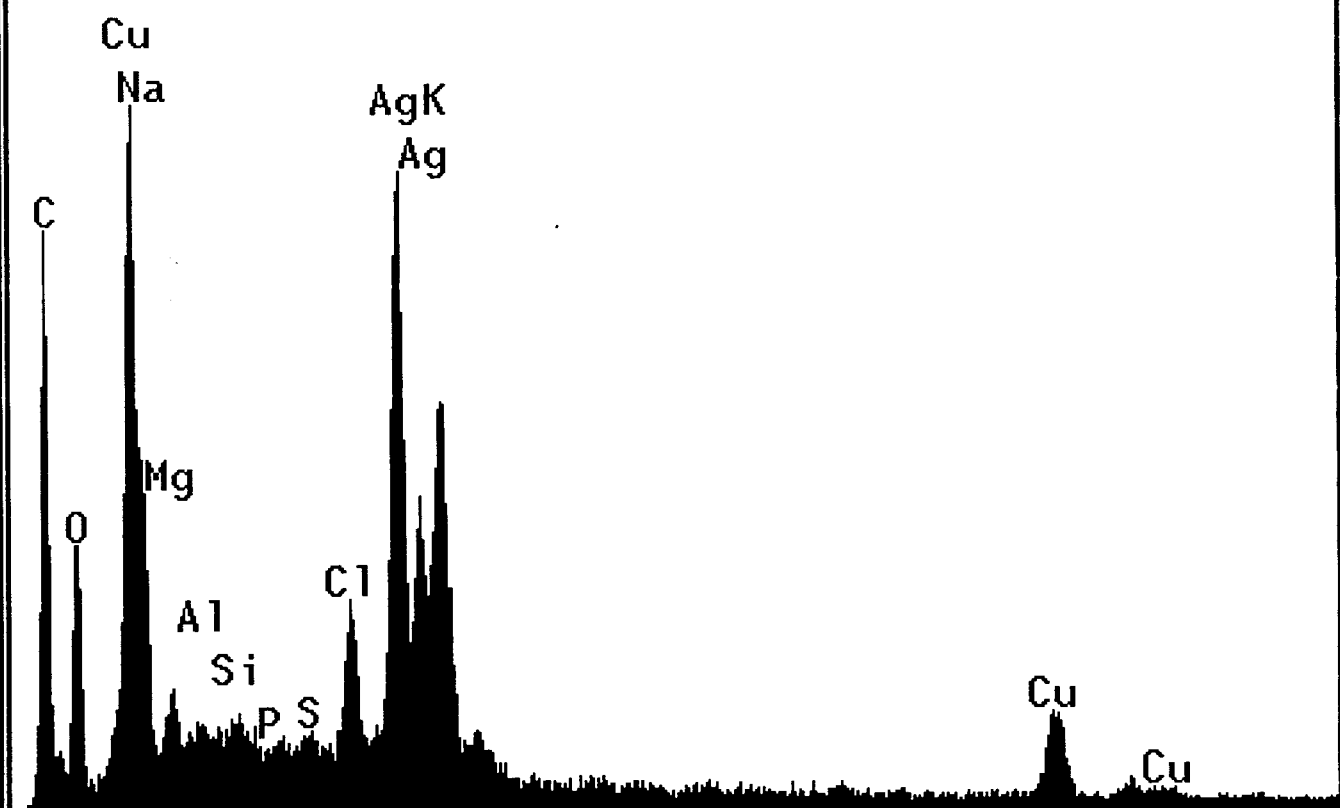
[1] Metals Handbook, *Properties and Selections: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, vol 2, 9th edition, ASM, 1979, p. 265, 379.

Anexo I

Pioneer_6301F Display - Spectrum2

VFS: 550

Livetime: 60



0.000

keV

10.220

Label: Am.Sup_ C

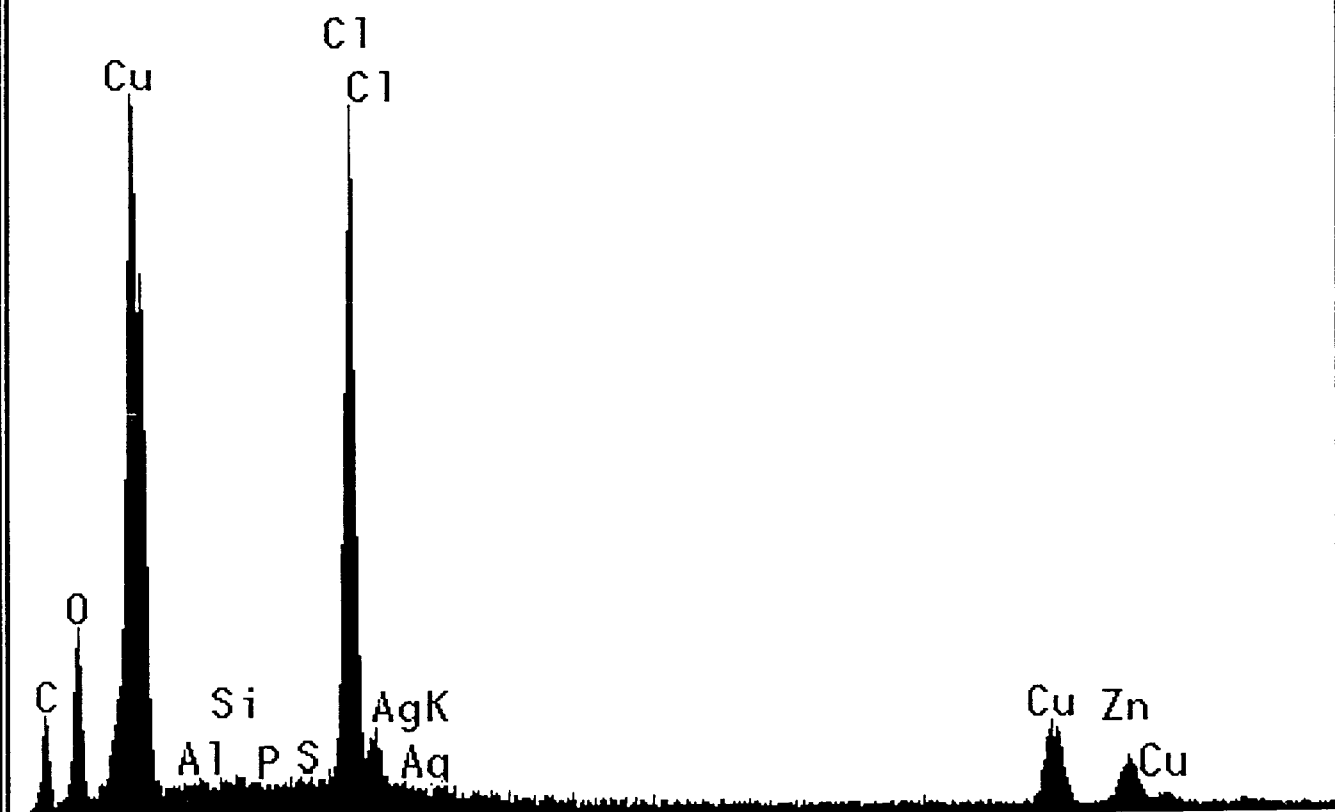
15KeV

Zn

Pioneer_6301F Display — Spectrum2

VFS: 800

Livetime: 60



0.000

keV

10.220

Label: TOP_T_

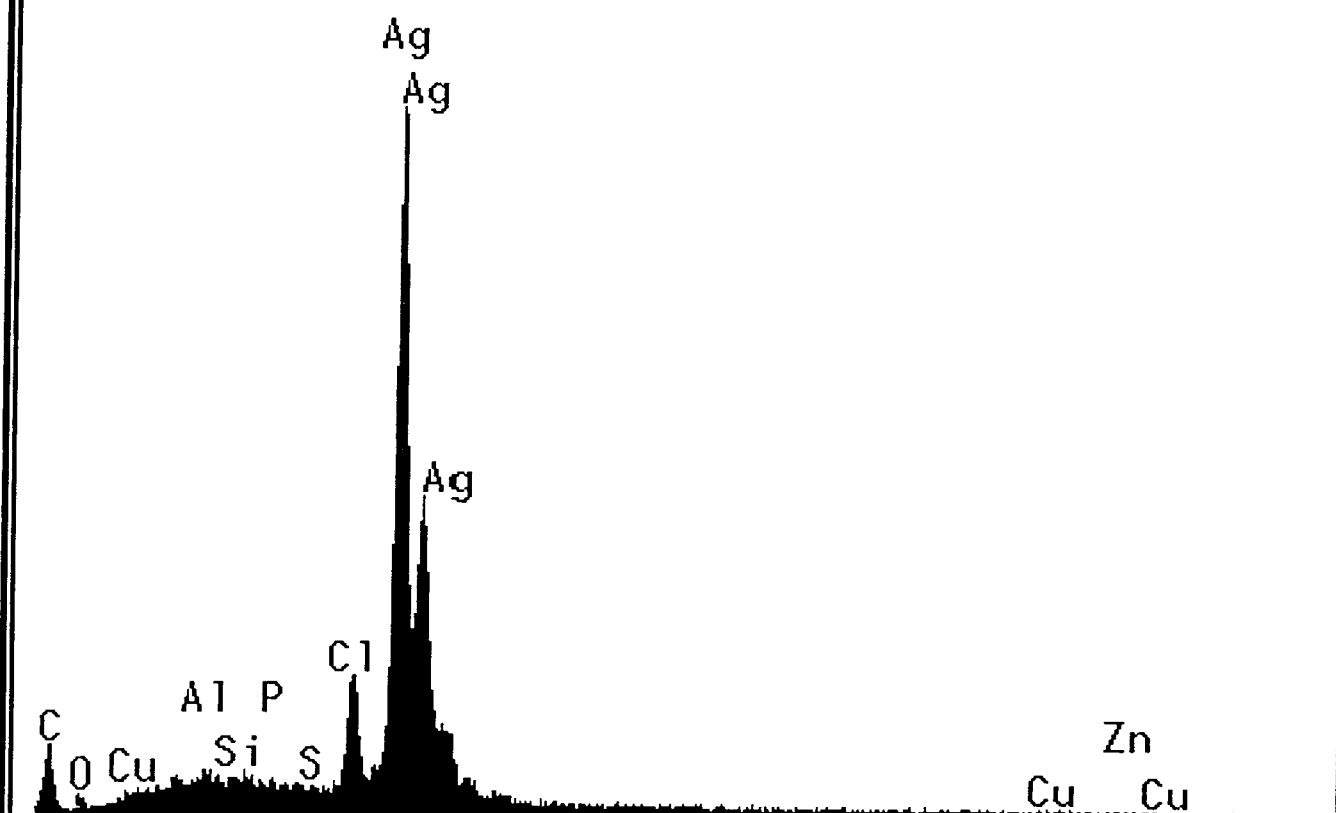
15KeV

Z1

Pioneer_6301F Display - Spectrum3

VFS: 1400

Livetime: 60



0.000

keV

10.220

Label: TOP_T_

15KeV

Z2

Anexo II

Análise XPS

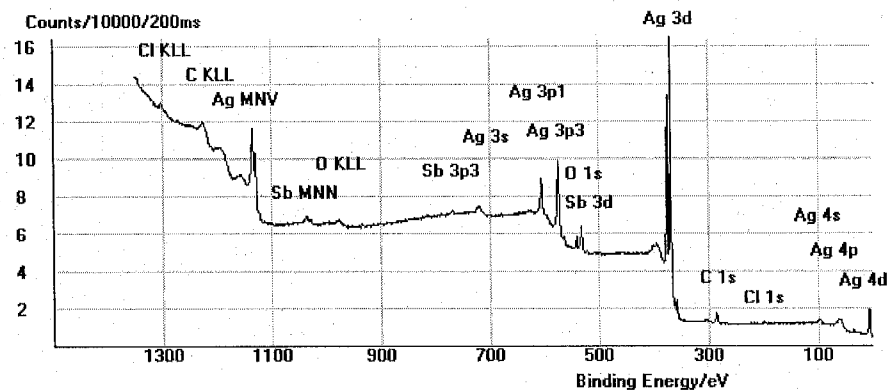
Amostra: Christofle_1

Data: 21/05/2003

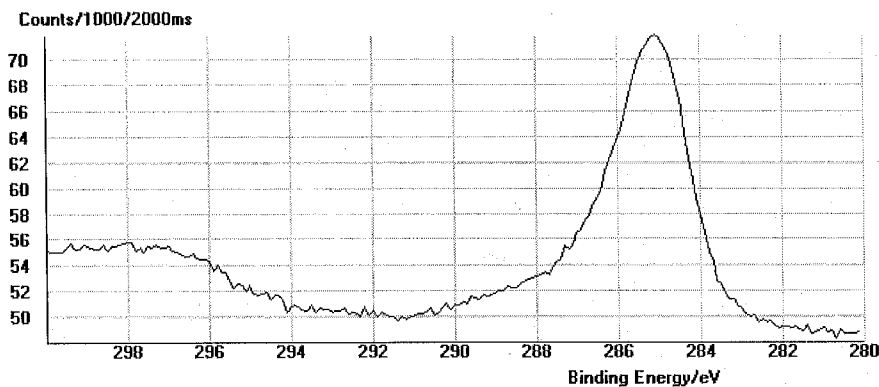
Regiões	Pass Energy	Step (eV)	Dwell Time (ms)
Survey	50	1	200
C 1s	20	0.1	2000
Sb 3d-O 1s	20	0.1	2000
Ag 3d5	20	0.1	1000
Cl 2p	20	0.1	2000
N 1s	20	0.1	2000
S 1s	20	0.1	2000

Anodo: Al Eo= 15keV (300W)

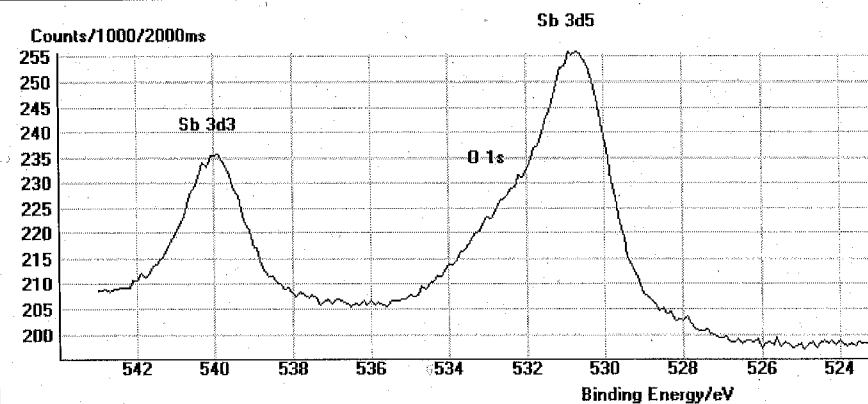
Charge Corr = NA



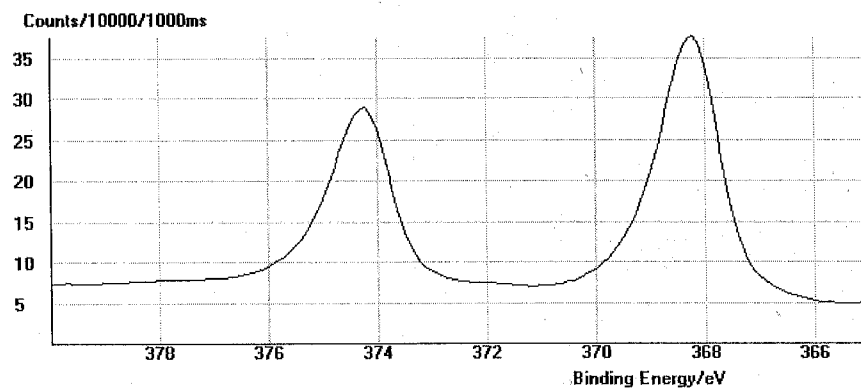
C 1s



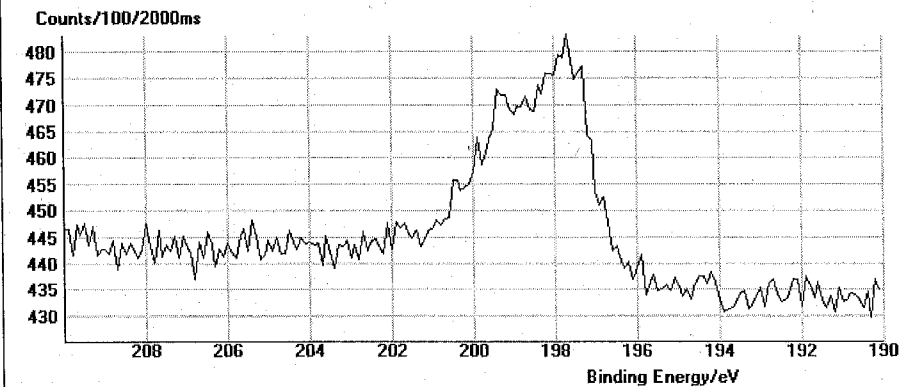
O 1s – Sb 3d (3d5, 3d3)



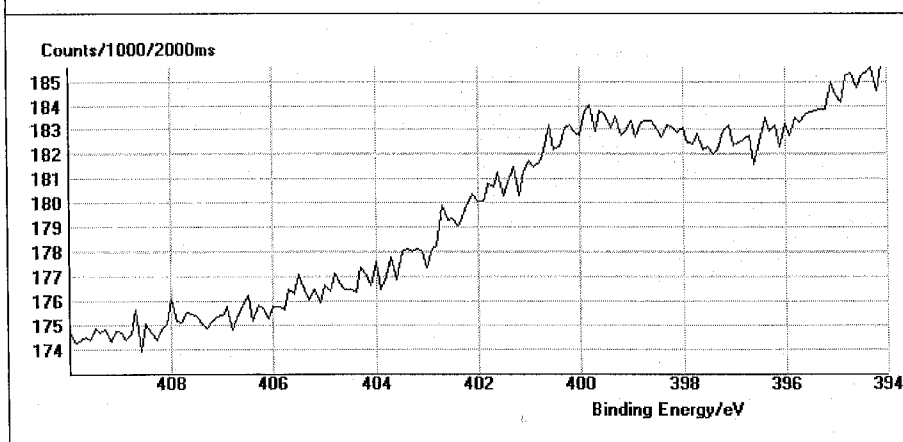
Ag 3d (3d5, 3d3)



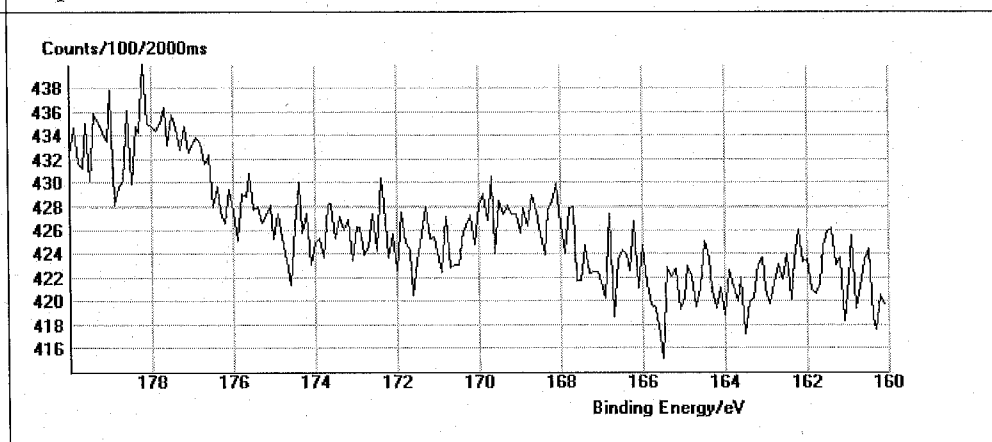
Cl 2p



N 1s



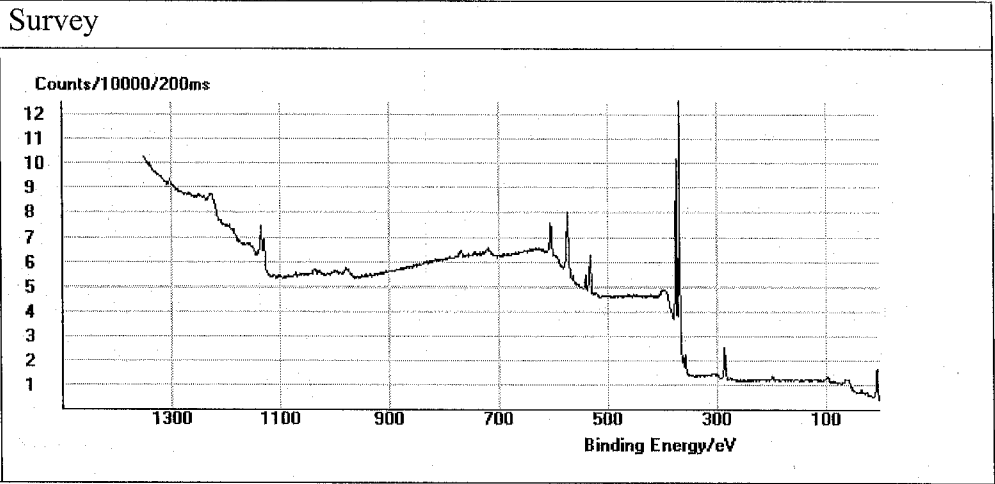
S 2p



Resultados de Análise (sumária)

Sample	Christofle_1			
Element	Peak range	Area	Sens. Factor	At%
C 1s	280.8 to 292.1 eV	30256.45	1	32.30
O 1s	Synthesised peak	25985.00	2.93	9.47
Ag 3d5	365.8 to 372.0 eV	473169.30	10.66	47.38
Sb 3d5	Synthesised peak	54616.40	16.39	3.56
Cl 2p	192.9 to 203.8 eV	6370.50	2.28	2.98
N 1s	396.3 to 404.4 eV	6175.60	1.8	3.66
S 2p	164.2 to 173.5 eV	1027.25	1.68	0.65 (?)

CEMUP – LAS ESCALAB 200A			
Análise XPS		Amostra: Christofle_1	Data: 21/ 05/2003
Regiões	Pass Energy	Step (eV)	Dwell Time (ms)
Survey	50	1	200
C 1s	20	0.1	2000
Sb 3d-O 1s	20	0.1	2000
Ag 3d5	20	0.1	1000
Cl 2p	20	0.1	2000
N 1s	20	0.1	2000
S 1s	20	0.1	2000
Anodo: Al Eo= 15keV (300W)		Charge Corr = NA	
Tilt=65			



Resultados de Análise (sumária)

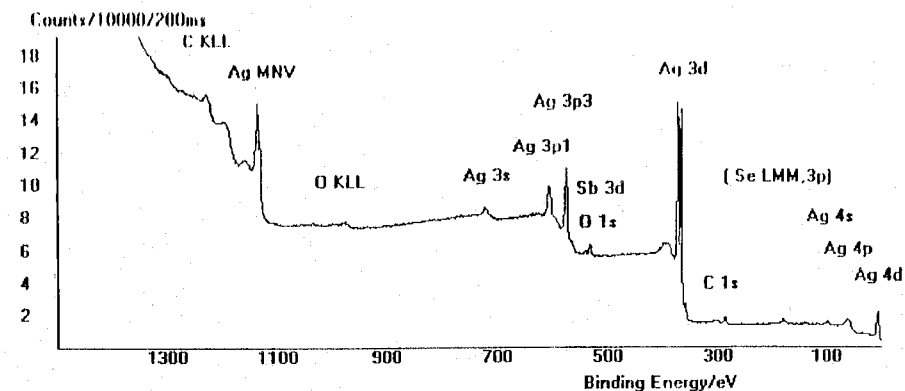
Sample	Christofle 1 – tilt=65			
Element	Peak range	Area	Sens. Factor	At%
C 1s	280.8 to 292.1 eV	57756.15	1	52.83
O 1s	Synthesised peak	27893.20	2.93	8.71
Ag 3d5	365.8 to 372.0 eV	315954.40	10.66	27.11
Sb 3d5	Synthesised peak	59713.30	16.39	3.33
Cl 2p	192.9 to 203.8 eV	11107.95	2.28	4.46
N 1s	396.3 to 404.4 eV	6066.50	1.8	3.08
S 2p	164.2 to 173.5 eV	870.35	1.68	0.47

Regiões	Pass Energy	Step (eV)	Dwell Time (ms)
Survey	50	1	200
C 1s	20	0.1	2000
Sb 3d-O 1s	20	0.1	2000
Ag 3d5	20	0.1	1000
Cl 2p	20	0.1	2000
N 1s	20	0.1	2000
Se 3p3	20	0.1	1200

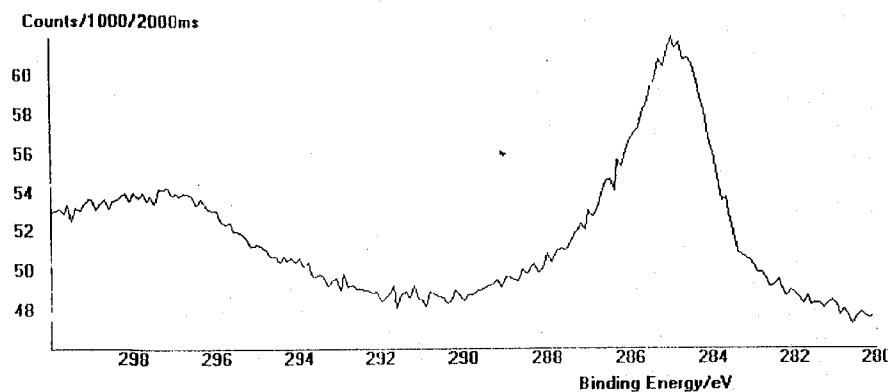
Anodo: Al Eo= 15keV (300W)

Charge Corr = NA

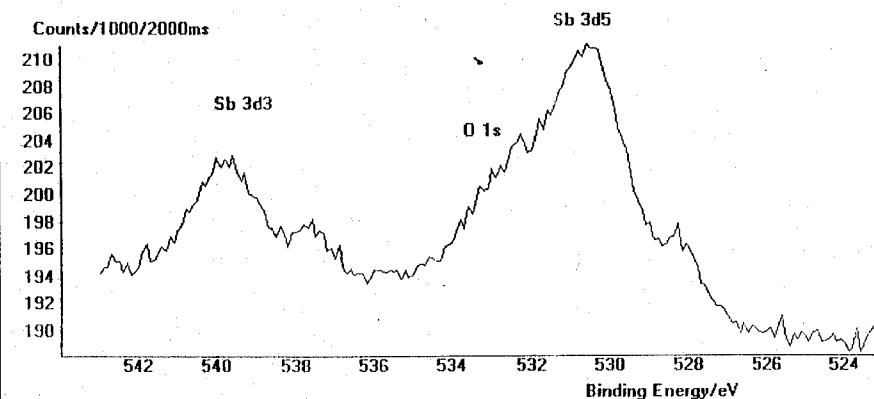
Survey 1



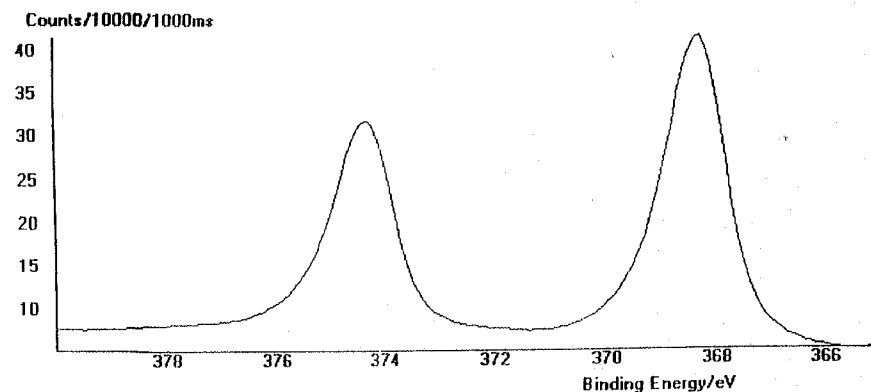
C 1s



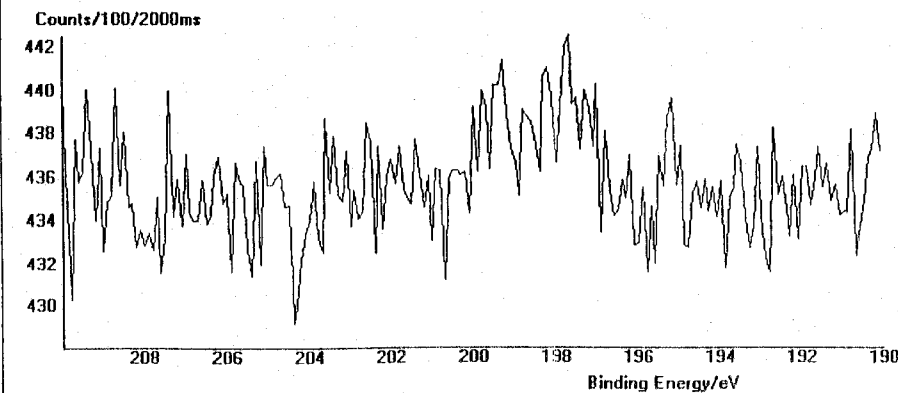
O 1s - Sb 3d (3d5, 3d3)



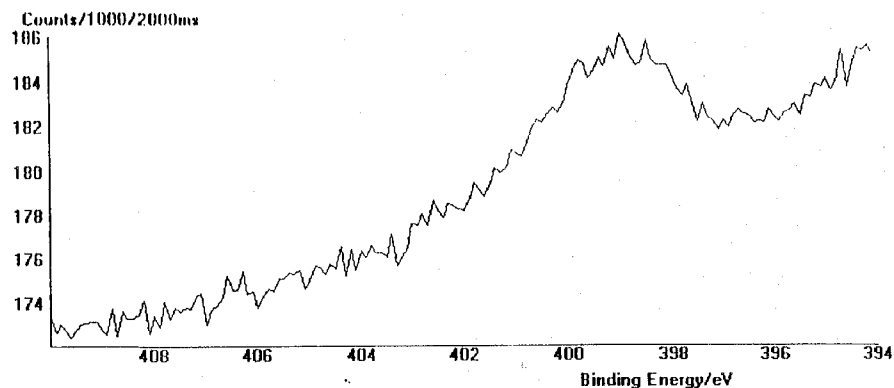
Ag 3d (3d5, 3d3)



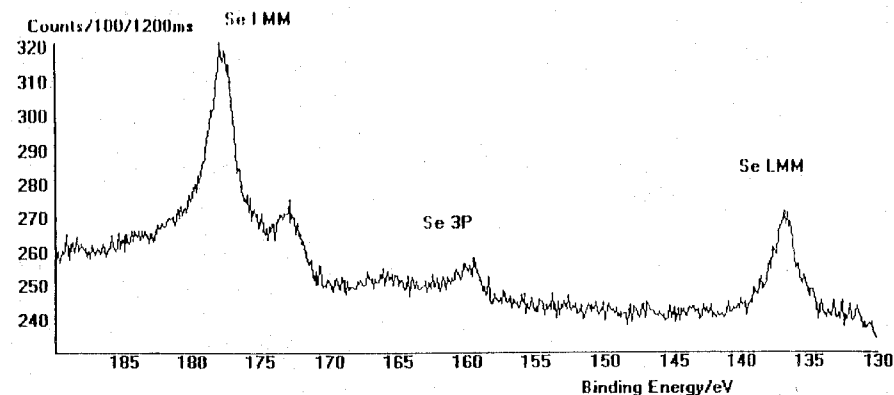
Cl 2p



N 1s



Se 1MM, 3p



Resultados de Análise (sumária)

Sample	Topázio_1			
Element	Peak range	Area	Sens. Factor	At%
C 1s	280.1 to 291.1 eV	20785.48	1	25.83
O 1s	Synthesised peak	6922.10	2.93	2.94
Ag 3d5	365.1 to 372.0 eV	527656.90	10.66	61.52
Sb 3d5	Synthesised peak	27083.85	16.39	2.05
Cl 2p	193.8 to 203.2 eV	712.97	2.28	0.39
N 1s	396.3 to 403.5 eV	9330.57	1.8	6.44
Se 3p3	156.5 to 163.5 eV	1991.00	2.98	0.83

Handwritten signature

CEMUP - LAS ESCALAB 200A

Análise XPS

Amostra: Topázio_1

Data: 21/05/2003

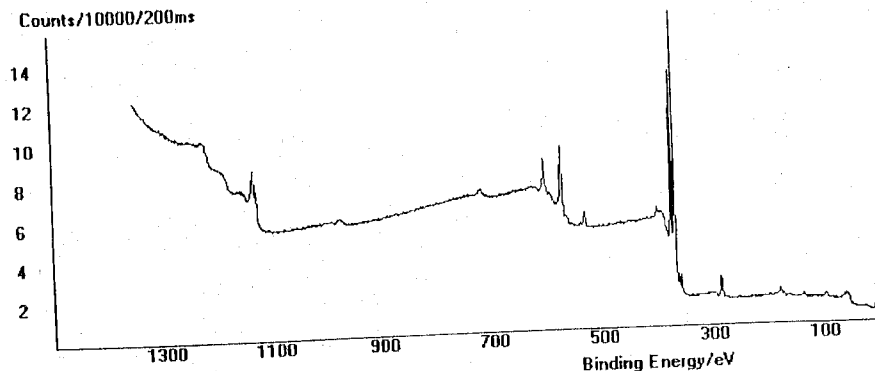
Regiões	Pass Energy	Step (eV)	Dwell Time (ms)
Survey	50	1	200

Anodo: Al Eo= 15keV (300W)

Charge Corr = NA

>> Tilt=65

Survey_2



CEMUP - LAS ESCALAB 200A

Análise XPS

Amostra: Topázio_1

Data: 21/05/2003

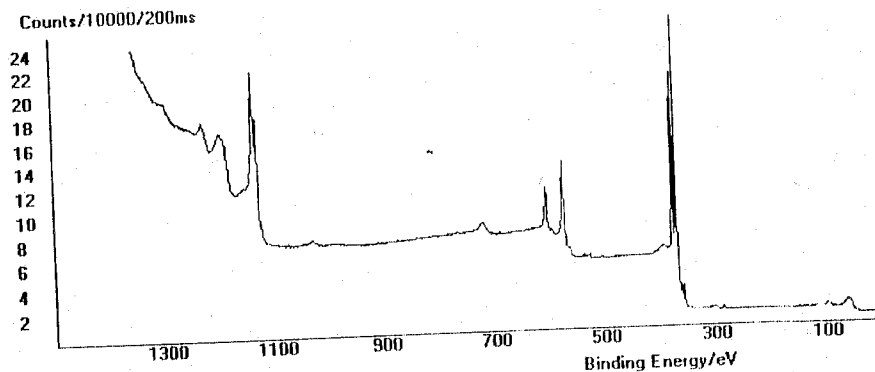
Regiões	Pass Energy	Step (eV)	Dwell Time (ms)
Survey	50	1	200

Anodo: Al Eo= 15keV (300W)

Charge Corr = NA

>> Após erosão iônica (5keV, 20uA/cm2, 10 min)

Survey_3



Comentários:

- os elementos C, O, Sb, Cl, N e Se existem apenas na proximidade da superfície, como resulta do respectivo realce no espectro Survey_2 obtido com Tilt=65 e no desaparecimento observado em Survey_3 após a erosão iônica da superfície (algumas dezenas de nanómetros). O Sb encontra-se parcialmente oxidado.
- o exame do revestimento por EDS (SEM/EDS) não revelou qualquer elemento detectável para além de Ag
- a amostra da Topázio revela um teor claramente inferior de Sb à superfície em comparação com a da Christofle

Anexo III

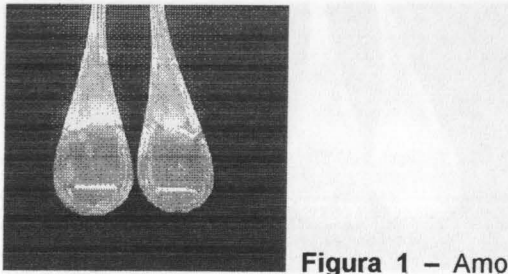


Figura 1 – Amostra sem tratamento e com oxidação com aquecimento de rampa desde a temperatura ambiente até 200°C, da esquerda para a direita, respectivamente.

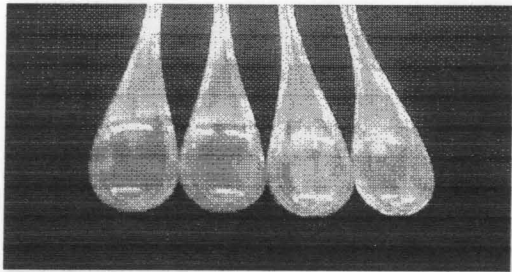


Figura 2 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 200°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

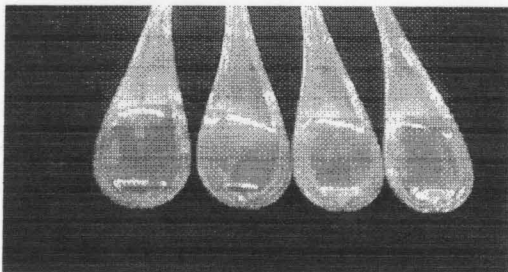


Figura 3 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 220°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

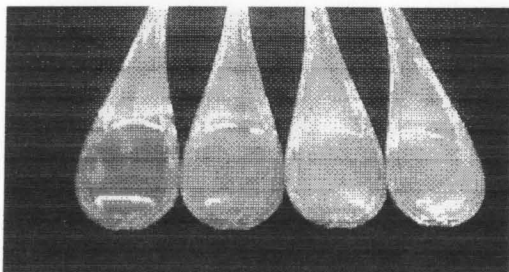


Figura 4 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 240°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

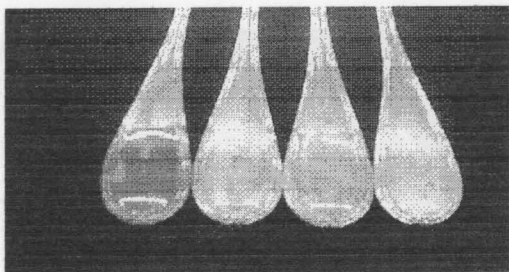


Figura 5 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 260°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

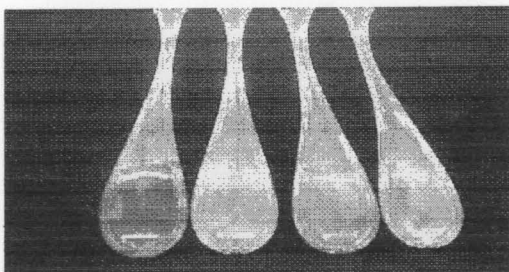


Figura 6 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 280°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

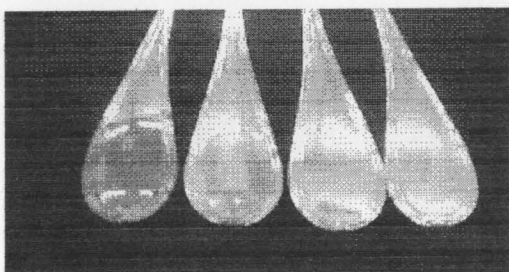


Figura 7 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 300°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

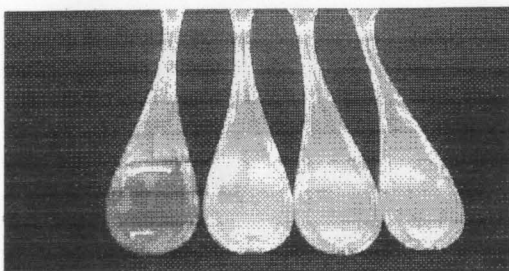


Figura 8 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 320°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

Figura 12 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 400°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

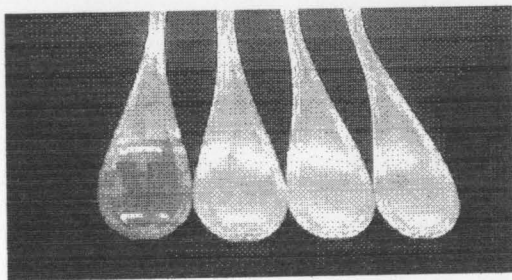


Figura 9 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 340°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

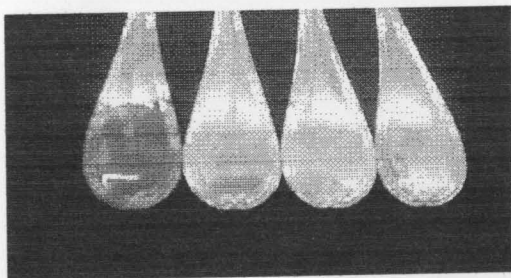


Figura 10 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 360°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

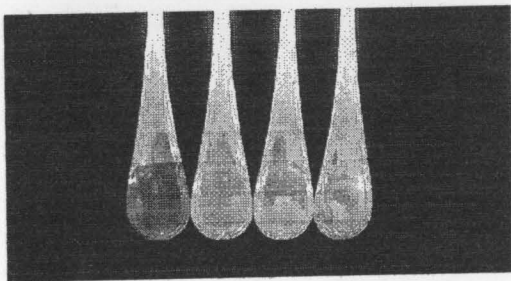


Figura 11 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 380°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.

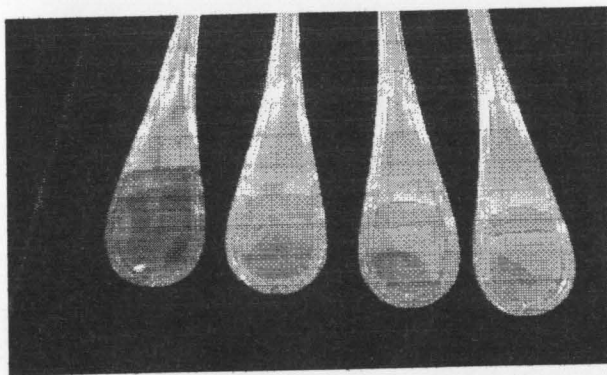


Figura 12 – Amostra sem tratamento e com tratamento a 400°C com 5, 10 e 15 minutos de estágio, da esquerda para a direita, respectivamente.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000090049



Mais Educação



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

Nome: Armanda Paula Dias da Rocha Marinho

Curso: Eng. Metalúrgica e Materiais

Datas: 1/2/2003 a 6/30/2003

Tema: Revestimento de superfícies

Empresa: Ferreira Marques & Irmão, Lda

Concurso: 306/012-03 – PRODEP II – Medida 3/Ação 3.2 -
Estágios