

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS - PGCIMAT**

## **Estudo da Passividade da Liga 600 em Meio Ácido**

**Lúcia Allebrandt da Silva Ries**

**Porto Alegre, Dezembro de 2003**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS - PGCIMAT**

## **Estudo da Passividade da Liga 600 em Meio Ácido**

**Lúcia Allebrandt da Silva Ries**

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST-Portugal) e no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais - PGCIMAT

**Porto Alegre, Dezembro de 2003**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller**

**Co-Orientadora:**

**Profa. Dra. Denise S. Azambuja**

**Ao meu marido, Marcos  
Ao meu filho, Sacha**

**pelo amor, apoio e compreensão**

## **AGRADECIMENTOS**

- À Professora Dra. Iduvirges Lourdes Muller, pela orientação, dedicação, incentivo e compreensão.
- Ao Professor Dr. Mário G. S. Ferreira, por ter possibilitado a realização de parte deste trabalho no IST, pela acolhida e apoio, sem o que não teria sido possível esta realização.
- À Professora Dra. Denise S. Azambuja, pela co-orientação deste trabalho, pela amizade e apoio desde o início.
- Ao PGCIMAT, pela oportunidade de realização desta tese.
- À CAPES, pela bolsa recebida.
- Aos Drs. Maria de Fátima Montemor e Gregory Goodlet, do IST, pela valiosa ajuda prestada na realização das análises de Auger, XPS e Fotoeletroquímica.
- À Professora Dra. Jane Zoppas Ferreira e à colega Simone, do LACOR, pelo auxílio prestado no início das análises de impedância.
- Aos colegas do LAPEC e do IST, pela amizade e auxílio prestado.
- A todos que de alguma maneira contribuíram na execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NÍQUEL.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2</b>	<b>COMPORTAMENTO EM MEIOS CORROSIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3</b>	<b>MICROESTRUTURA.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4</b>	<b>ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Voltametria Cíclica (VC).....</b>	<b>29</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Eletrodo Rotatório de Disco (ERD).....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Espectroscopia Eletrônica Auger (AES) – Princípios Básicos.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) ou Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) – Princípios Básicos.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Aspectos Especiais do XPS e do Auger para o Estudo da Corrosão.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Equipamentos e Operação.....</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>ELETRODO DE TRABALHO.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.....</b>	<b>53</b>
<b>4.3</b>	<b>SOLUÇÃO DE TRABALHO.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>CÉLULA ELETROQUÍMICA.....</b>	<b>55</b>
<b>4.5</b>	<b>MEDIDAS POTENCIODINÂMICAS.....</b>	<b>55</b>
<b>4.6</b>	<b>MEDIDAS POTENCIOESTÁTICAS.....</b>	<b>55</b>

<b>4.7 MEDIDAS DO POTENCIAL DE CORROSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....</b>	<b>56</b>
<b>4.9 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA AUGER (AES) / ESPECTROSCOPIA FOTOLETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....</b>	<b>57</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....</b>	<b>75</b>
<b>5.4 ESPECTROSCOPIA AUGER E FOTOLETRÔNICA DE RAIOS X.....</b>	<b>88</b>
<b>5.5 MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA / ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY.....</b>	<b>104</b>
<b>5.6 FOTOLETROQUÍMICA.....</b>	<b>121</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Conteúdo de níquel, em diferentes ligas e temperaturas máximas de operação.....	4
Figura 2 – Diagrama esquemático da precipitação de carbonetos para a Liga 600....	7
Figura 3 – Variação da corrente (i) com a velocidade de rotação do eletrodo ( $\omega$ ).....	32
Figura 4 – (a) Diagrama mostrando a relação entre o fasor potencial ( $\vec{E}$ ) e o fasor corrente ( $\vec{Y}$ ), através de um circuito RC em série. (b) Diagrama vetorial da impedância (Z), derivado a partir do diagrama mostrado em (a).....	34
Figura 5 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	36
Figura 6 – Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.....	38
Figura 7 – Modelo de circuito equivalente para um sistema eletroquímico simples..	39
Figura 8 – Diagrama de Nyquist e respectivo modelo de circuito equivalente, para um sistema eletroquímico na presença de difusão.....	40
Figura 9 – Diagrama dos níveis de energia do silício, incluindo a representação esquemática das transições Auger : $KL_{2,3}L_{2,3}$ e $LVV$ .....	41
Figura 10 – Representação esquemática dos níveis de energia eletrônicos de um átomo de carbono e a fotoionização de um elétron do orbital 1 s.....	43
Figura 11 – Representação esquemática da distribuição de energia (KE), de fotoelétrons ejetados a partir do átomo de carbono submetido a um feixe de raios X de 1486,6 eV.....	44
Figura 12 – Representação de um espectro de XPS, para o sistema misto Ni metal / Ni óxido.....	45
Figura 13 – (a) Representação esquemática da dispersão inelástica de um elétron com energia inicial ( $KE_0$ ) através de um sólido, em diferentes profundidades; (b) Espectro da distribuição de energia (KE).....	46
Figura 14 – Representação esquemática de um espectrômetro eletrônico, mostrando a estrutura do analisador de secção hemisférica.....	52
Figura 15 - Voltamograma cíclico (1º ciclo) da Liga 600, em meio de sulfato, pH = 2,0, $v = 1\text{mV/s}$ e $\omega = 1000\text{ rpm}$ .....	61



Figura 16 - Efeito da velocidade de varredura do potencial sobre o comportamento da Liga 600, em meio de sulfato ácido, pH = 2,0, 1º ciclo, $\omega = 1000$ rpm.....	63
Figura 17 - Influência da ciclagem contínua do potencial sobre o comportamento da Liga 600, em solução de sulfato, pH = 2,0, para diferentes velocidades de varredura. $\omega = 1000$ rpm.....	65
Figura 18 - Voltamograma cíclico (1º. ciclo) da Liga 600, em meio de sulfato, pH=2,0, $v = 10$ mV/s, $\omega = 1000$ rpm, sem realização prévia do tratamento catódico (-1,6 V, 30 min, 2000 rpm.).....	66
Figura 19 - Curvas voltamétricas obtidas para a Liga 600, níquel, cromo e ferro puros, em solução de sulfato, pH=2,0, 1º ciclo, $v = 10$ mV/s, $\omega = 1000$ rpm.....	67
Figura 20 - Variação do consumo de carga anódica para a Liga 600, em solução de sulfato, pH = 2,0, em função do potencial e do tempo.....	70
Figura 21 - Avaliação do potencial de corrosão (Ecor) ao longo do tempo, em solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH=2,0, atmosfera desarejada, para a Liga 600 e o níquel.....	73
Figura 22 - Avaliação do potencial de corrosão (Ecor) ao longo do tempo, em solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH=2,0, atmosfera desarejada, para o cromo e o ferro.....	74
Figura 23a - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	76
Figura 23b - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	77
Figura 23c - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	78
Figura 23d - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	79
Figura 23e - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	80
Figura 23f - Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais.....	81

Figura 24 - (a) Circuito equivalente para uma superfície lisa (p.ex. eletrodo de mercúrio) em contato com solução, na presença de um processo faradáico lento; (b) semicírculo completo correspondente; (c) Circuito equivalente para uma superfície rugosa e (d) semicírculo distorcido correspondente.....	83
Figura 25 – Circuito equivalente proposto para a região passiva (-400 a 700 mV), para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH = 2,0.....	84
Figura 26 – Circuito equivalente proposto para a região transpassiva (E > 700 mV), para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH = 2,0.....	85
Figura 27 – Circuito equivalente proposto para a região de potenciais mais negativos (E < -0,4 V), para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH = 2,0.....	86
Figura 28 - Variação do CPE ( $\beta = 0,90$ ) e da resistência, em função do potencial, para a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0.....	87
Figura 29 - Perfil da composição química dos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em diferentes potenciais; concentração atômica (à esquerda) e fração catiônica, desconsiderando-se o oxigênio (à direita).(Obs.: velocidade do “ <i>sputtering</i> ” = 1,8 nm/min).....	89
Figura 30 - Perfil da composição química do filme passivo formado sobre a Liga 600, a 0,8 V (NHE), por 30 min, em 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	90
Figura 31 - Perfil da composição química do filme presente na superfície da Liga 600, após redução catódica (-1,6 V, 30 min, 2000 rpm): (a) concentração atômica; (b) razão das concentrações, desconsiderando-se o oxigênio.....	94
Figura 32 - Perfil da composição química do filme térmico crescido sobre a Liga 600 mantida a 450 °C durante 2 horas, sob exposição ao ar atmosférico: (a) concentração atômica; (b) razão das concentrações, desconsiderando-se o oxigênio.....	95
Figura 33 - Espectros de XPS obtido para a superfície do filme passivo formado sobre a Liga 600 em 0,7 V.....	97
Figura 34 - Razão da concentração de oxigênio na forma de espécies OH <sup>-</sup> , em relação à concentração total desse elemento ( [OH] + [OM] ), para os filmes passivos formados em diferentes potenciais.....	98
Figura 35 - Variação da concentração de Cr <sup>+3</sup> detectada na superfície dos filmes, em função do potencial.....	100

Figura 36 - Representação esquemática das prováveis estruturas dos óxidos e dos possíveis processos de difusão, para os filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio de sulfato, pH=2,0.....	103
Figura 37 - Gráfico de $C^2$ em função do potencial aplicado (E) para o filme passivo formado sobre a Liga 600, em diferentes potenciais.....	106
Figura 38 - Efeito do Cromo (a) e do ferro (b) no comportamento capacitivo do Níquel.....	108
Figura 39 - Gráfico de capacitância (C) em função do potencial aplicado (E) para os filmes passivos formados sobre a Liga 600 e o níquel puro em 0,4 V.....	109
Figura 40 - Natureza bipolar dos filmes passivos mostrando uma camada interna ânion seletiva, rica em espécies doadoras e uma camada externa cátion seletiva, rica em espécies aceptoras ( $\ominus$ elétrons; $\oplus$ buracos; (-) espécies ionizadas aceptoras; (+) espécies ionizadas doadoras; $V_O$ vacâncias aniônicas, $V_M$ vacâncias metálicas).....	110
Figura 41 - Representação das bandas de energia: (a) semiconductor tipo n; (b) semiconductor tipo p.....	112
Figura 42 - Deformação nas bandas de condução e de valência junto à interface eletrodo-eletrólito, para um semiconductor altamente dopado.....	113
Figura 43 - Influência do potencial de formação na densidade de dopantes dos filmes passivos formados sobre a Liga 600.....	114
Figura 44 - Variação da densidade de corrente com o tempo de formação dos filmes passivos.....	115
Figura 45 - Representação esquemática da estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio ácido, para potenciais situados acima ( $E > E_{BP}$ ) e abaixo ( $E < E_{BP}$ ) do potencial de banda plana ( $E_{BP}$ ).....	118
Figura 46 - Espectro fotoeletroquímico mostrando a variação de $(\text{ch}\ddot{o})^{0,5}$ com a energia ( $h\ddot{o}$ ) da luz incidente, para o filme passivo formado sobre a Liga 600 em 0,7 V.....	121

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro I – Constituintes encontrados em ligas à base de níquel.....	12
Quadro II – Solubilidade máxima de elementos ligantes no níquel.....	13
Tabela 1- Composição química da Liga 600.....	53
Quadro III – Condições de Estudo.....	57
Tabela 2 - Espessura do filme passivo, estimado por coulometria, em função do potencial de formação e do tempo de anodização, para a Liga 600, em solução de sulfato, pH=2,0.....	70
Tabela 3 - Energias de ligação usadas na deconvolução dos espectros.....	96
Tabela 4 - Densidade de doadores ( $N_D$ ) e aceptores ( $N_A$ ) calculados a partir dos gráficos de Mott-Schottky.....	112
Tabela 5 - Valores estimados para a espessura total dos filmes e para a espessura das camadas de carga espacial formadas sobre as duas regiões de óxidos dos filmes passivos formados em diferentes potenciais.....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	=	área do eletrodo
A	=	amplitude da onda senoidal
$\alpha$	=	coeficiente de transferência
BE	=	energia de ligação de um elétron ao seu átomo
$\beta$	=	parâmetro de dispersão
C	=	capacitância
$C_{CE}$	=	capacitância da camada de carga espacial
$C_{DL}$ ou $C_H$	=	capacitância da dupla camada de Helmholtz
CPE	=	elemento de fase constante
$C^*$	=	concentração de uma espécie no seio da solução
d	=	profundidade do material analisado
D	=	coeficiente de difusão
$\delta$	=	espessura da camada de difusão
e	=	carga elementar
$e^-$	=	elétron
E	=	potencial
$E_{BP}$	=	potencial de banda plana
$E_{corr}$	=	potencial de corrosão
$E_f$	=	potencial de formação
$E_F$	=	energia do nível de Fermi
$E_g$	=	“gap” de energia proibida

$\epsilon$	= constante dielétrica do filme
$\epsilon_0$	= constante de permissividade do vácuo
$f$	= freqüência convencional, dada em Hertz
$F$	= constante de Faraday
$F_i$	= fator matriz do elemento $i$ na amostra analisada
$q$	= ângulo de diferença de fase entre a onda senoidal do potencial e a onda senoidal da corrente
$q$	= ângulo de entre a superfície do material analisado e o feixe de elétrons emitidos
$f_0$	= fluxo de fótons incidente
$h$	= constante de Planck
$h\nu$	= energia do fóton incidente
$i$	= elemento analisado em uma amostra
$i$	= densidade de corrente
$i_L$	= densidade de corrente limite
$i_K$	= densidade de corrente cinética
$i_{TM}$	= densidade de corrente de transporte de massa
$I$	= corrente elétrica
$I_d$	= intensidade de fluxo de elétrons emitidos da amostra analisada sem sofrer dispersão
$I_0$	= intensidade de fluxo de elétrons emitidos a partir de uma profundidade $d$

$I_F$	= fotocorrente
$j$	= raiz quadrada de $-1$
$k$	= constante de Boltzmann
$k^o$	= constante padrão da velocidade de reação
KE	= energia cinética do elétron
L	= indutância
$L_{CE}$	= espessura da camada de carga espacial
$\lambda_e$	= caminho livre médio
$m^*$	= massa do elétron
n	= número de elétrons envolvidos no processo
N	= densidade de dopantes
$N_A$	= densidade de aceptores
$N_D$	= densidade de doadores
$\eta$	= eficiência quântica
Q	= densidade de carga anódica
R	= resistência
$R_p$	= resistência de polarização
$R_\Omega$	= resistência da solução
$S_i$	= intensidade normalizada de um elemento i quando puro
t	= tempo
T	= temperatura absoluta

$v$	=	velocidade de varredura do potencial
$\nu$	=	viscosidade cinemática da solução
$\omega$	=	freqüência angular ( $\omega=2\pi f$ )
$\omega$	=	velocidade de rotação do eletrodo
$(X_i)$	=	concentração atômica do elemento i
$Z$	=	impedância
$ Z $	=	módulo da impedância total
$Z'$	=	impedância real
$Z''$	=	impedância imaginária
$Z_w$	=	impedância do tipo de Warburg



## RESUMO

A passividade da Liga 600 (76Ni 16Cr 8Fe), em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, pH=2,0, em atmosfera desarejada e à temperatura ambiente, foi estudada empregando-se diferentes métodos eletroquímicos e não eletroquímicos.

A voltametria cíclica, com eletrodo rotatório de disco, revelou um comportamento típico ativo-passivo, com valores para a densidade de corrente anódica bastante baixos, na ordem de alguns poucos  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dois picos de corrente anódica pouco resolvidos foram observados e atribuídos à provável dissolução ativa de níquel, cromo e ferro. A ausência de picos catódicos e a existência de uma histerese na região de potenciais negativos sugerem que o filme passivo formado na varredura direta não é totalmente reduzido na varredura inversa, permanecendo sempre algum tipo de filme residual sobre a superfície da liga. A região passiva se estende de aproximadamente 100 a 700 mV e corresponde à região onde níquel e cromo puros também encontram-se passivos nas condições experimentais empregadas. Na região de potenciais mais positivos do que 700 mV tem início o processo de dissolução transpassiva da liga. Constatou-se, também, que o comportamento ativo-passivo da liga é essencialmente influenciado pelo comportamento do cromo, o qual é conhecido ser bastante complexo.

Através das medidas de impedância eletroquímica foi possível sugerir três circuitos equivalentes para o sistema liga/filme/solução, um para cada região de potencial (de dissolução ativa, passiva e transpassiva). Através dos mesmos pôde-se caracterizar a composição química e transformações mais importantes apresentadas pelos filmes passivos formados sobre a Liga 600.

As espectroscopias eletrônicas (Auger e XPS) revelaram que os filmes passivos formados são extremamente finos, na faixa de 1,2 a 1,8 nm, e que apresentam uma estrutura duplex, com uma região interna (em contato com a liga) enriquecida em cromo e uma região externa (em contato com a solução) rica em níquel e ferro. Além disso, com base nos resultados obtidos e no modelo previamente proposto para filmes passivos formados sobre o aço inoxidável 304 em

solução de borato, é sugerida uma representação esquemática das prováveis estruturas dos óxidos e dos possíveis processos de transporte, para os filmes passivos formados sobre a liga.

O comportamento capacitivo dos filmes passivos foi estudado empregando-se a equação de Mott-Schottky. Os resultados obtidos mostram que os filmes formados se comportam como semicondutores degenerados do tipo n e do tipo p, na região de potenciais situados maiores e menores do que o potencial de banda plana, respectivamente. Esse comportamento é considerado consequência das propriedades semicondutoras dos óxidos de ferro (tipo n) e cromo (tipo p) presentes nos filmes passivos. Essa interpretação é fortalecida pelos resultados obtidos através das espectroscopias eletrônicas, as quais possibilitam o estabelecimento de uma relação direta entre a composição química das duas regiões de óxidos e a análise de Mott-Schottky. O comportamento dos filmes formados na região de potenciais próximos ao potencial de banda plana é essencialmente controlado pelo óxido de níquel, cujo comportamento pode ser comparado ao de um dielétrico, sem alterar a semicondutividade do óxido de ferro, quando ambos encontram-se misturados. O alto grau de degenerescência se deve ao valor elevado da densidade de doadores e aceptores ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Baseado nos resultados obtidos, o modelo da estrutura eletrônica previamente proposto para explicar a semicondutividade de filmes passivos e térmicos crescidos sobre o aço inoxidável 304, pode também ser aplicado no presente estudo. Segundo tal modelo, a estrutura eletrônica dos filmes formados pode ser comparada a de uma heterojunção do tipo p-n, onde as regiões de carga espacial encontram-se localizadas nas interfaces liga-filme e filme-solução.

## ABSTRACT

The passivity of Alloy 600 (76 Ni 16 Cr 8 Fe) in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, pH=2.0, in deaerated environment and room temperature has been studied using different electrochemical and no-electrochemical methods.

Cyclic voltammetry with rotatory disc electrode exhibited a typical active-passive behavior with low anodic current values, in order of few  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The curves showed two anodic current peaks, not well discernible, which can be related to either Ni, Cr or Fe dissolution. The absence of cathodic peaks and the presence of a hysteresis in the potentials region, as negative as that of H<sub>2</sub> evolution, indicate that the passive film formed by forward scan has not been totally reduced by backward scan, remaining always a part of the film at electrode surface. The passive domain is situated between approximately 100 mV and 700 mV and corresponds to region where pure Ni and Cr are passive too. The anodic current density increases again, at potentials more anodic than 700 mV, indicating transpassive dissolution process. It can be observed that the active-passive behavior of the Alloy 600 is essentially influenced by the chromium behavior, which is known to be too much complex.

Three equivalent circuits to simulate the impedance data have been proposed for the alloy/film/solution system, each one to a different potential region (active dissolution, passive and transpassive) in order to account for the chemical composition and the more important transformations exhibited by the films formed on Alloy 600.

The analytical studies (Auger and XPS spectroscopies) have shown that the passive films are very thin (~1.2–1.8 nm) and present a duplex character with an inner Cr rich region and an external Ni and Fe rich region. A schematic representation of the oxide structures and transport process of the passive films are suggested.

The capacitance behavior of passive films formed on Alloy 600 was studied using the Mott-Schottky approach. The results obtained show that the films behave as n-type and p-type semiconductors in the potential range above and below the flat band potential, respectively. This behavior is assumed to be the consequence of the semiconducting properties of the iron oxide and chromium oxide regions, which compose the passive films. This interpretation is supported by Auger analysis, which enables the establishment of a direct relationship between the chemical composition of the two oxide regions and the Mott-Schottky plots. The behavior depicted by

these films at the near flatband regions is essentially controlled by the Ni oxide, which can be compared to that of a dielectric. The electronic structure model previously proposed to explain the semiconducting properties of passive and thermally grown films on AISI 304 can be also applied to explain the semiconducting properties of the passive films formed on Alloy 600. According to this model, the electronic structure of the films can be compared to that of a heterojunction p-n in which the space-charge regions are localized at the alloy-film and film-solution interfaces.

## 1 INTRODUÇÃO

A composição química e propriedades eletrônicas de filmes formados, termicamente ou em solução, sobre o ferro, níquel, aços inoxidáveis e ligas do tipo Fe-Cr e Ni-Cr têm sido objeto de um grande número de investigações. Comparativamente, o estudo da Liga 600 tem merecido pouca ênfase, o que pode ser comprovado pelo pequeno número de publicações existentes. Com relação ao comportamento eletroquímico da liga em meio aquoso (em termos de dissolução e passividade), o número de trabalhos existentes é ainda menor. Nenhum estudo sistemático é conhecido, a despeito de sua grande importância para a indústria atual, devido à excelente capacidade de resistir a uma extensa variedade de condições bastante severas, as quais podem envolver meios corrosivos, altas temperaturas, alto grau de tensão, ou uma combinação dessas condições.

O objetivo do presente trabalho é investigar a passividade da Liga 600 (76Ni 16Cr 8Fe), em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH=2,0 e à temperatura ambiente, relacionando o seu comportamento frente à corrosão com a composição química, a estrutura e as propriedades eletrônicas do filme passivo formado. Técnicas eletroquímicas, em particular a espectroscopia de impedância, foram empregadas para caracterizar as propriedades eletrônicas do filme de óxido formado. A voltametria cíclica, com eletrodo rotatório de disco, foi também utilizada na tentativa de contribuir para uma melhor compreensão do fenômeno da passividade nas condições de estudo. A Espectroscopia Eletrônica Auger (AES), combinada com a técnica de "sputtering", e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) foram empregadas com o propósito de determinar a composição química e a espessura dos filmes produzidos, nas diferentes condições de polarização empregadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NÍQUEL

Níquel e ligas à base de níquel têm grande importância na indústria atual, devido à excelente capacidade de resistir a uma extensa variedade de condições bastante severas, as quais podem envolver meios corrosivos, altas temperaturas, alto grau de tensão ou uma combinação das mesmas <sup>(1)</sup>.

Exigências do mercado tecnológico e a larga solubilidade apresentada entre o níquel e muitos elementos (Cr, Fe, Mo, Cu, W), têm tornado possível muitas combinações, gerando uma ampla variedade de ligas à base de níquel, com distintas características e aplicações <sup>(2)</sup>.

Algumas dessas aplicações são:

- Em indústrias de processos químicos – na produção, manuseio e armazenamento de uma grande variedade de produtos químicos, tais como soda cáustica, ácidos minerais ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ , HF e  $H_3PO_4$ ) e compostos orgânicos (ácido acético, fórmico, fenol, fertilizantes, uréia, pesticidas e plásticos).
- Em sistemas envolvendo água em geral – ligas de níquel, em geral, apresentam boa resistência à corrosão em meios de água fresca, destilada ou do mar. No entanto, devido ao alto custo dessas ligas, o aço inoxidável tem sido normalmente empregado, a menos que se necessite de um melhor desempenho frente à corrosão e a elevadas temperaturas. As Ligas 600 e 690, por exemplo, têm sido selecionadas para uso em reatores nucleares de água pressurizada na confecção de tubos geradores de vapor, devido às excelentes resistências à corrosão sob tensão e por pite, em águas de alta pureza sob elevadas condições de temperatura e pressão.
- Em indústrias de celulose – ligas à base de níquel são usadas em indústrias de celulose, onde as condições são as mais corrosivas possíveis: altas temperaturas, baixo pH, presença de misturas de ácidos, cloretos, compostos orgânicos, oxigênio, peróxidos, sulfetos, sulfatos e hipoclorito. As Ligas 600 e 800 têm sido empregadas na confecção e manutenção de digestores, onde o alto conteúdo de níquel fornece uma excelente resistência à corrosão sob tensão causada por cloretos.
- Em operações envolvendo exposição atmosférica – níquel e ligas a base de níquel, tal como a Liga 600, apresentam muito boa resistência à corrosão

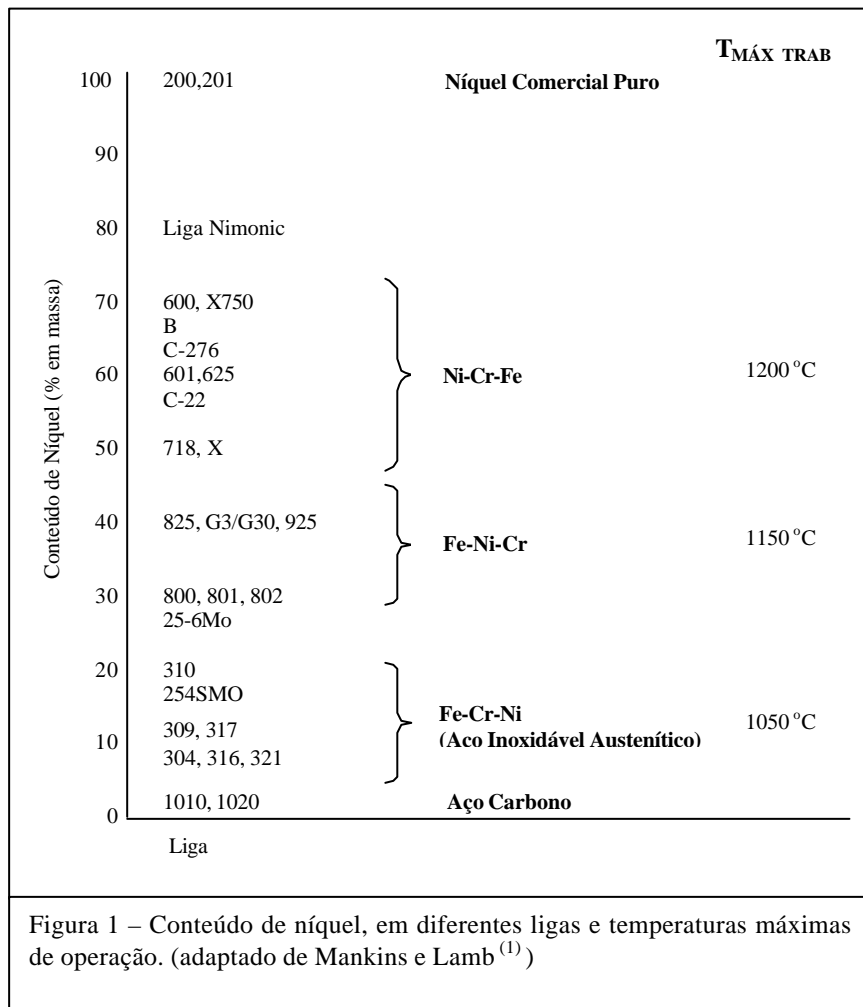
atmosférica, mas podem perder o brilho após prolongada exposição, especialmente em atmosferas industriais, devido à formação de um filme de sulfato fino e aderente.

- Em equipamentos de controle da poluição – ligas à base de níquel são empregadas, em substituição ao aço inoxidável, na confecção de equipamentos de dessulfurização de chaminés, devido à maior resistência a meios ácidos (nítrico, sulfúrico, sulfuroso e/ou clorídrico) aquecidos.
- Em refinarias e indústrias petroquímicas – em geral, as operações se realizam sob altas temperaturas, na faixa de 425 a 1000 °C, envolvendo processos de oxidação, nitretação, sulfetação, carbonetação e halogenação. Ligas à base de níquel, em especial a 600, são empregadas com sucesso na confecção de equipamentos que operam em tais condições, pois exibem resistência à corrosão aliada a uma estabilidade metalúrgica e resistência a altas temperaturas.
- Em operações envolvendo sais fundidos – a maioria das aplicações envolvendo sais fundidos ocorre nos tratamentos térmicos de metais com banhos de sais. É em misturas de cloretos, sob elevadas temperaturas, que as ligas de níquel encontram aplicação significativa. A Liga 600 tem provado ser uma das mais resistentes ao ataque de sais de cloreto em altas temperaturas.
- Em equipamentos que operam em tratamentos térmicos/aquecedores – para ser útil nessas condições uma liga deve possuir um alto grau de resistência ao meio ambiente (oxidação, sulfetação, nitretação, carbonetação, sais fundidos), resistência à fadiga térmica e resistência e estabilidade a altas temperaturas. A seleção da liga dependerá das condições de trabalho que o material deverá enfrentar. A Liga 600 apresenta excepcional resistência à nitretação e à carbonetação.
- Em equipamentos que operam em sistemas de gaseificação e liquefação do carvão – ligas de níquel, em especial a Liga 600 e ligas com molibdênio, são empregadas com sucesso nessas operações, as quais envolvem temperaturas elevadas, pressão, misturas ácidas contendo alta concentração de enxofre.
- Em construção de equipamentos e acessórios empregados em veículos espaciais e turbinas de aviões – tais materiais são normalmente submetidos a altas temperaturas e atmosferas corrosivas.

## 2.2 COMPORTAMENTO EM MEIOS CORROSIVOS

Ligas à base de níquel, assim como o aço inoxidável, apresentam uma ampla resistência à corrosão. Entretanto, em virtude do níquel poder receber maiores quantidades de elementos de liga, como cromo, molibdênio e tungstênio, do que o ferro, as ligas de níquel podem, em geral, ser empregadas em meios mais agressivos do que o aço inoxidável.

Devido ao fato do níquel ser usado para estabilizar a fase austenítica (fcc) de alguns aços inoxidáveis altamente ligados, uma fronteira separando estes e as ligas à base de níquel é bastante difusa. A Figura 1, abaixo, exhibe um quadro identificando os diferentes tipos de liga, em função do conteúdo de níquel, tendo como base o aço inoxidável. O teor de cromo é mantido aproximadamente constante entre 15 e 23 %. A Figura 1 mostra, ainda, a temperatura máxima de trabalho para cada um dos grupos identificados.





Além da classificação de acordo com a composição química, existe outra, geralmente feita, baseada na característica de trabalho desejada. Assim, costuma-se distinguir ligas resistentes a altas temperaturas, as superligas, das ligas resistentes à corrosão. No entanto, aqui também não é possível fazer uma exata separação entre esses dois grupos, pois algumas ligas do primeiro grupo são usadas em operações envolvendo sistemas corrosivos e algumas do segundo grupo, em operações sob temperaturas elevadas. Um exemplo é a própria Liga 600, uma superliga, capaz de resistir a temperaturas tão altas quanto 1200 °C, que é largamente empregada em operações em reatores nucleares envolvendo temperaturas na ordem de 300 °C. Nestas aplicações, outras características são particularmente úteis, como a sua baixa expansão térmica, alta condutividade térmica e elevada resistência à corrosão.

Em aplicações que variam desde águas de alta pureza, a gases e líquidos fortemente agressivos, as características frente aos diferentes tipos de corrosão estão intimamente relacionadas com a metalurgia física das ligas, muito embora os mecanismos não sejam inteiramente compreendidos. Os tipos de corrosão de maior importância que as ligas de níquel podem sofrer são:

- Corrosão uniforme
- Corrosão localizada por pite
- Corrosão intergranular
- Corrosão - fadiga
- Corrosão por tensão
- Fragilização por hidrogênio

### **Corrosão Uniforme em Meio Ácido**

Pode envolver a ação de um único ácido ou de uma mistura de ácidos minerais ou orgânicos. De todos, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> compreende o mais importante meio dentro da indústria química. Sua ação corrosiva varia grandemente em função da sua concentração e da presença de impurezas. O ácido puro diluído, em concentrações até cerca de 50 – 60 % (em volume), é considerado não oxidante e para concentrações maiores é tido como oxidante.

Ligas à base de níquel, em geral, exibem um desempenho significativamente superior ao do aço inox 316. Verifica-se que a intensidade da corrosão aumenta com a concentração do ácido até mais ou menos 80 %. Concentrações maiores tendem a ser menos agressivas. A presença de impurezas oxidantes, tais como Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ou de oxigênio, pode ser

benéfica, auxiliando na formação de um filme protetor, ou, ao contrário, acelerar o processo de corrosão. O tipo de comportamento apresentado irá depender da interação das várias condições impostas ao sistema, tais como acidez, presença ou ausência de inibidores, temperatura e concentrações.

### **Corrosão Uniforme em Meio Alcalino**

A resistência apresentada pelas ligas à base de níquel, em relação a este tipo de corrosão aumenta com o acréscimo do conteúdo de níquel, uma vez que esse elemento apresenta elevada resistência em todas as temperaturas e concentrações de NaOH e KOH.

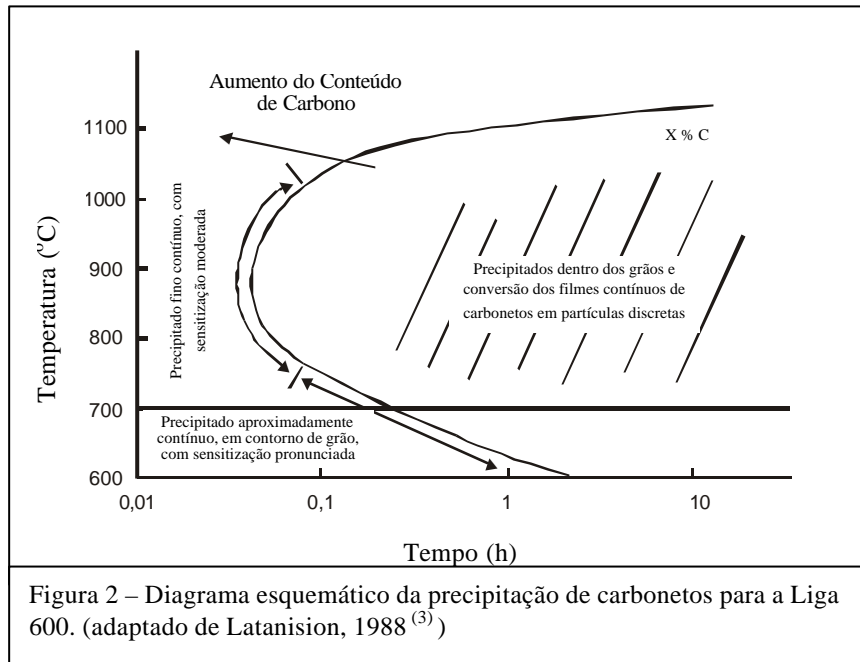
### **Corrosão Localizada por Pite**

Essa forma de corrosão prevalece em meios contendo íons cloretos, embora outros haletos, e às vezes sulfetos, também possam causar pites. Ligas de níquel são consideravelmente mais resistentes do que o aço inoxidável, principalmente devido às adições de cromo e molibdênio, que promovem a formação de um filme extremamente protetor.

### **Corrosão Intergranular**

Um grande esforço, no sentido de compreender os efeitos das variações térmicas sobre o comportamento exibido pelas ligas de níquel e de ferro, foi feito durante a década de 80 <sup>(3)</sup>. Os estudos concentraram-se basicamente sobre a Liga 600.

A corrosão intergranular ocorre geralmente quando a liga é mantida em temperaturas entre 500 e 800 °C, em função do tratamento térmico ou em consequência da sua própria aplicação. O cromo se combina com carbono em solução, formando carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$  e/ou  $M_7C_3$ , que precipitam inicialmente ao longo dos contornos de grão. Esse fato gera um empobrecimento (decréscimo na concentração) do cromo nas zonas adjacentes aos contornos de grão, tornando tais regiões anódicas em relação ao restante do grão. A extensão desse empobrecimento (ou grau de sensitização) é função do tempo, da temperatura e do conteúdo de carbono e o efeito destes sobre a reação de precipitação pode ser observado em uma curva TTT (transformação/tempo/temperatura), como mostrado na Figura 2, abaixo, para a Liga 600.



Observa-se que, independentemente da temperatura, à medida que o tempo aumenta, o volume da região empobrecida também aumenta, podendo envolver parte do interior dos grãos, e os carbonetos presentes nessa região sofrem uma reestruturação, formando partículas discretas.

Considerando-se a temperatura de 700 °C, constata-se que, após 100 horas, o processo de precipitação está completo e, então, somente uma redistribuição (homogeneização) irá ocorrer, até a concentração do cromo se tornar uniforme (abaixo da concentração original) através de cada grão. Esse processo é conhecido por dessensitização. O empobrecimento e a subsequente homogeneização do cromo, na temperatura de 700 °C, podem transcorrer ao longo de um dia, enquanto que em temperaturas menores o processo pode ser substancialmente mais demorado.

A temperatura de operação da Liga 600 em reatores nucleares é de aproximadamente 315 °C. Embora essa temperatura seja inferior em relação à faixa de temperatura em que se dá a sensibilização, o longo tempo de serviço (~ 50 anos) origina a dúvida se a liga sofre este tipo de corrosão, ao longo do seu tempo de serviço. Existem respostas contraditórias para esta questão na literatura<sup>(3)</sup>. Alguns estudos mostram poucas evidências da ocorrência desse processo até tempos de 15.000 horas (~ 2 anos). Por outro lado, outros trabalhos têm mostrado que um pré-tratamento térmico da liga é suficiente para induzir a nucleação de carbonetos e que sua posterior aplicação (mesmo em temperaturas menores) resulta em um adicional empobrecimento do cromo.

## **Corrosão - Fadiga**

A corrosão - fadiga das ligas a base de níquel, em sistemas aquosos, é relativamente menos estudada do que a corrosão sob tensão e a fragilização por hidrogênio. No entanto, devido ao incentivo dado pela indústria nuclear, o interesse por essa forma de corrosão vem se intensificando. As condições às quais os tubos confeccionados com a Liga 600 estão sujeitos, nos geradores de vapor, tais como fluxo de fluídos, tensão térmica e flutuações de pressão, combinadas com um meio agressivo e uma microestrutura susceptível acentuam grandemente as chances de ocorrência da corrosão - fadiga.

No interior dos geradores de vapor, os tubos da Liga 600 passam através de chapas suporte, de aço carbono, e desta junção formam-se células galvânicas, nas quais a Liga 600 se comporta como cátodo, em relação ao aço carbono, sendo a reação de redução de prótons a reação mais provável, particularmente em meio deaerado. O hidrogênio atômico adsorvido formado pode, então, combinar-se com outro hidrogênio, para formar hidrogênio molecular, ou não combinar-se e ser absorvido para dentro da liga, tornando-se uma possível causa de fragilização.

Alguns autores <sup>(3)</sup>, estudando o comportamento de fadiga na liga 600, em solução aquosa de  $H_2SO_4$ , à temperatura e pressão ambientes, em função do potencial aplicado, da frequência dos ensaios e tratamentos térmicos prévios, observaram que a sensibilização exerce muito pouco efeito (se é que exerce algum) sobre a fadiga desse material. No entanto, a grande maioria de dados existentes sobre a corrosão - fadiga é referente a sistemas em água do mar e água pura.

Na seleção de um material resistente à corrosão - fadiga, a propriedade mais importante é sua resistência ao meio corrosivo. Uma das características das ligas à base de níquel é que, quanto maior o conteúdo de níquel, melhor é sua resistência à corrosão - fadiga.

## **Fragilização por Hidrogênio**

Ligas recozidas à base de níquel, com poucas exceções, são essencialmente imunes à fragilização por hidrogênio. Somente quando o grau de tensão interna da liga é aumentado, por uma deformação a frio ou por um tratamento térmico, é que tal forma de corrosão se torna significativa. Da mesma forma, ligas com menos de 10% de ferro são significativamente atacadas <sup>(2)</sup>. Ligas à base de níquel exibem tal resistência, pois as correntes de

corrosão envolvidas não geram suficiente hidrogênio para causar a fragilização. Entretanto, a aplicação de correntes catódicas externas, como na proteção catódica, ou a geração de hidrogênio através do acoplamento com um metal mais ativo, podem causar a fragilização por hidrogênio dessa liga.

Acredita-se que a segregação de impurezas em interfaces internas, particularmente em contornos de grão, desempenha um importante papel no processo de fragilização produzido por hidrogênio, especialmente se as espécies segregadas são metalóides. Tais elementos atuam como “venenos” catalíticos da reação de combinação de átomos de hidrogênio formados pela descarga de prótons provenientes do eletrólito. Latanision e Oppenheimer<sup>(4)</sup> sugeriram que a segregação de metalóides em contornos de grão atuam como sítios preferenciais para a absorção de hidrogênio catodicamente reduzido no níquel policristalino. No entanto, experimentos indicam que a fragilização do níquel não é consequência apenas da segregação de metalóides. De fato, o processo da fragilização está relacionado com a interação das espécies segregadas com o meio na qual o material se encontra. Assim, o acúmulo de impurezas pode ser responsável pela presença de hidrogênio nos contornos de grão, mas tal fato não garante a ocorrência da fragilização.

Mais recentemente, técnicas de análise de superfície, tal como o Auger, têm tornado possível investigar tais propostas. Contudo, até o momento, nenhuma conclusão definitiva sobre o mecanismo da fragilização por hidrogênio, em ligas à base de níquel, foi obtida.

### **Corrosão sob Tensão**

A ocorrência da corrosão sob tensão requer a combinação simultânea de três fatores: tensão superficial, meio corrosivo e composição da liga. A alteração ou eliminação de qualquer um desses pode prevenir esse tipo de ataque.

Ligas à base de níquel têm sido geralmente empregadas, com sucesso considerável, para combater a corrosão sob tensão, em situações onde o aço inoxidável não tem obtido êxito. A corrosão sob tensão em ligas à base de níquel pode ser encontrada em três tipos de sistemas: em soluções contendo íons haleto ( $\text{Cl}^-$ , basicamente), em águas e em meios alcalinos, ambos sob condições de temperaturas elevadas.

Embora as ligas à base de níquel sejam empregadas basicamente em casos onde se deseja resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloreto e sob temperaturas elevadas, o que se constata é que qualquer uma

delas é susceptível a esse tipo de ataque, desde que condições adequadas se façam presentes. Em função disso, um grande número de trabalhos foi desenvolvido, principalmente na década de 80, com o objetivo de aumentar o conhecimento sobre a aplicabilidade dessas ligas nas mais diversas condições. Além disso, devido à importância comercial da energia nuclear, a corrosão sob tensão da Liga 600 em água pressurizada, sob altas temperaturas, tem sido extensivamente investigada. Embora seja susceptível a esse tipo de ataque, a Liga 600 é consideravelmente mais resistente do que o aço 304. No entanto, a despeito do imenso volume de pesquisas realizadas com essa liga, o mecanismo através do qual dá-se a corrosão sob tensão permanece ainda um assunto de muita discussão.

### 2.3 MICROESTRUTURA

Uma liga é um material metálico composto de vários elementos, em geral metálicos, constituído em uma ou mais fases que podem estar sob a forma de soluções sólidas, compostos intermetálicos ou compostos metal/não-metal. Em geral, as ligas possuem um elemento em concentração relativamente maior do que a dos demais.

Superligas são materiais complexos capazes de manter, em elevadas temperaturas, propriedades físicas, mecânicas e químicas exibidas à temperatura ambiente. O níquel constitui uma base ideal para tais ligas, devido ao seu elevado ponto de fusão (1543 °C), excelente resistência à corrosão e habilidade em dissolver, em alguma extensão, um grande número de outros elementos metálicos, os quais contribuem para a melhoria do seu desempenho. O efeito causado pelos principais elementos ligantes <sup>(2)</sup> sobre uma liga de níquel é resumido abaixo.

Cobre – em geral, adições de Cu melhoram a resistência a ácidos não oxidantes.

Cromo – adições, geralmente na ordem de 15 % a 30 % conferem uma resistência melhor a meios oxidantes, tais como HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a quente. A adição de cromo também melhora a resistência à oxidação e à sulfetação, sob elevadas temperaturas.

Ferro – é empregado basicamente para reduzir custos. Entretanto, em concentrações acima de 50 % é capaz de melhorar a resistência à corrosão do níquel, em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Além disso, adições de Fe aumentam a solubilidade do C no Ni, aumentando a resistência à “carbonetação” sob altas temperaturas.

Molibdênio – adições em até 28 %, fundamentalmente, aumentam a resistência a meios não oxidantes. Além disso, o Mo melhora a resistência a altas temperaturas e à corrosão por pites e frestas.

Tungstênio – adições de W tem efeitos semelhantes aos do Mo, aumentando a resistência a meios não oxidantes e à corrosão localizada.

Silício – está presente normalmente em pequenas quantidades, como um elemento residual ou intencionalmente adicionado, com o objetivo de melhorar a resistência à oxidação sob altas temperaturas. Como principal elemento de liga, o silício aumenta grandemente a resistência à corrosão em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a quente.

Cobalto – A resistência à corrosão oferecida pelo Co é semelhante à resistência apresentada pelo níquel. Devido a esse fato, ao seu maior custo e menor disponibilidade, o Co não é geralmente empregado como principal elemento de liga. Por outro lado, adições de Co conferem maior resistência à oxidação e sulfetação.

Nióbio e Tântalo – ambos os elementos conferem maior resistência mecânica às ligas que operam sob elevadas temperaturas, através dos processos de endurecimento por precipitação e de formação de uma solução sólida.

Alumínio e Titânio – são empregados freqüentemente em pequenas quantidades, juntos ou separadamente, em ligas resistentes à corrosão. A formação de filmes de óxidos bastante aderentes aumenta consideravelmente a resistência à oxidação, cloração e carbonetação, sob elevadas temperaturas. Assim como o Nb e o Ti, conferem à liga uma resistência maior ao calor.

A microestrutura de uma liga à base de níquel consiste essencialmente de uma fase matriz ( $\gamma$ ) e carbonetos do tipo MC e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , onde M representa um metal. Sob certas condições de composição e tratamento térmico, carbonetos do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$  podem ser estáveis. Além disso, as fases  $\sigma$ ,  $\mu$  e de Laves, podem ser encontradas se o material for submetido a um longo tempo de exposição a temperaturas elevadas. Um dos mais importantes fatores que determinam a microestrutura é a composição química do material. No entanto, infelizmente, ainda é impossível prever, com precisão, a estrutura e as propriedades apresentadas por uma liga com base no conhecimento prévio de sua composição química e do tratamento térmico realizado.

A metalurgia física das ligas à base de níquel é extremamente complexa, talvez mais desafiante do que a de qualquer outro sistema, uma vez que a composição química das mesmas pode ser bastante complexa também. As

referências (5) e (6) fornecem uma revisão básica sobre a metalografia e a metalurgia física dessas ligas. O Quadro I, a seguir, apresenta, resumidamente, as fases possíveis de serem observadas em tais sistemas.

**Quadro I – Constituintes encontrados em ligas à base de níquel.**

<b>Fase</b>	<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Fórmula</b>
<b>g'</b>	Cúbica de Face Centrada	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)
<b>h</b>	Hexagonal	Ni <sub>3</sub> Ti
<b>g''</b>	Tetragonal de Corpo Centrado	Ni <sub>3</sub> Nb
<b>Ni<sub>3</sub>Nb (d)</b>	Ortorômbica	Ni <sub>3</sub> Nb
<b>MC</b>	Cúbica de Face Centrada	TiC NbC HfC
<b>M<sub>23</sub>C<sub>6</sub></b>	Cúbica de Face Centrada	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (Cr,Fe,W,Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
<b>M<sub>6</sub>C</b>	Cúbica de Face Centrada	Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C-Fe <sub>4</sub> W <sub>2</sub> C Fe <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> C Nb <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> C Ta <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> C
<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b>	Hexagonal	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
<b>m</b>	Romboédrica	Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub> (Fe,Co) <sub>7</sub> (Mo,W) <sub>6</sub>
<b>Laves</b>	Hexagonal	Fe <sub>2</sub> Nb Fe <sub>2</sub> Ti Fe <sub>2</sub> Mo Co <sub>2</sub> Ta Co <sub>2</sub> Ti
<b>s</b>	Tetragonal	FeCr FeCrMo CrFeMoNi CrCo CrNiMo

\* extraído de Voort e James <sup>(5)</sup>



## A fase $\gamma$

Em ligas à base de níquel, a fase  $\gamma$  (matriz) é uma solução sólida de elementos ligantes em níquel, pelo menos em temperaturas próximas ao ponto de fusão da liga. Embora seja impossível prever a solubilidade de uma combinação de elementos ligantes no níquel, alguma aproximação pode ser obtida, com base na solubilidade individual de cada ligante. Considerando os ligantes mais comumente encontrados numa liga de níquel (C, Cr, Co, Mo, W, Nb, Fe, Ti, Al, Ta e V), o que se constata é que os elementos substitucionais são consideravelmente mais solúveis do que os intersticiais, como no caso do C.

A adição de elementos ligantes no níquel altera o parâmetro de rede (a) do mesmo. Todos os elementos substitucionais expandem o parâmetro, sendo a taxa de expansão, por adição de soluto, maior para os metais refratários, Nb, W e Mo, e menor para os de transição, Co, Fe e Cr. Assim, os primeiros são considerados endurecedores, extremamente potentes em ligas à base de níquel, e os últimos são elementos com solubilidade elevada, ou completa, em tais ligas.

**Quadro II – Solubilidade máxima de elementos ligantes no níquel.**

Elemento	Solubilidade Máxima		Temperatura Máxima de Solubilização
	% peso	% at.	°C
C	0,55	2,7	1318
Cr	47	50	1345
Co	Completa		-
Mo	37,5	27	1315
W	40	17,5	1500
Nb	20,5	14	1270
Fe	Completa		> 910
Ti	12,5	15	1287
Al	12,5	21	1385
Ta	36	15,4	1360
V	39,6	43	1200

## A Fase $\gamma'$

É uma fase intermetálica cuja composição é basicamente  $Ni_3Al$ . Em algumas situações, pode-se também encontrar  $Ni_3(Al,Ti)$ . Tanto a matriz quanto o composto  $Ni_3Al$  apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada

e a diferença nos parâmetros de rede das duas fases é muito pequena (menos do que 0,5 %), resultando em coerência entre ambas. Tal fato justifica porque a fase  $\gamma'$  é considerada o principal agente endurecedor de ligas à base de níquel contendo Al e Ti como ligantes. A morfologia varia de esférica a cubóide e o tamanho varia com a temperatura e o tempo de exposição.

## Os Carbonetos

Em ligas resistentes à corrosão, muitos tipos de carbonetos são considerados prejudiciais, pois, a precipitação dos mesmos, durante o processo de fabricação (solidificação) ou durante o tratamento térmico, principalmente nos contornos de grão, pode, subseqüentemente, promover a corrosão intergranular ou a corrosão sob tensão intergranular, durante o emprego dessas ligas em operações industriais. No entanto, em ligas resistentes a altas temperaturas (superligas), a presença de carbonetos é geralmente desejável, para controlar o tamanho do grão e melhorar a dutibilidade e a resistência a temperaturas elevadas, estabilizando a estrutura contra possíveis deformações sob o efeito do calor.

Contudo, o efeito dos carbonetos sobre as propriedades das ligas em temperaturas elevadas é função: da natureza química, da morfologia e da distribuição dos mesmos. Como ambos são determinados pela composição da liga e pelo tratamento térmico aplicado, nenhuma afirmação conclusiva pode ser feita quanto ao tipo e morfologia mais desejáveis. Apesar disso, em geral, o carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ , presente sob a forma de partículas discretas, distribuídas uniformemente ao longo dos contornos de grão, é o responsável pelo melhor desempenho das ligas em temperaturas elevadas. Assim, tratamentos térmicos adequados são recomendados, de modo que sejam produzidos o tipo de carboneto e a morfologia desejada, sem que outros fatores sejam afetados, como o tamanho e distribuição da fase  $\gamma'$ , tamanho de grão e precipitação de outros carbonetos.

Quatro tipos básicos de carbonetos podem ser encontrados: MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  e  $M_7C_3$ , onde  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  são os tipos mais ricos em cromo e MC e  $M_6C$ , em metais refratários.

MC – é o carboneto mais estável encontrado em ligas à base de níquel, onde M é geralmente representado pelo Ti, embora, Ta, Nb, Hf, Th e Zr também possam ser encontrados, dependendo da composição da liga. Embora o tamanho, a forma e a distribuição das partículas sejam influenciados pelo tipo de processo de fabricação da liga (por fundição ou conformada mecanicamente), são pouco afetados pelo tratamento térmico. O carboneto MC

é encontrado, normalmente, como partículas cubóides ou arredondadas, distribuído em sítios inter e intragranulares, no caso de ligas trabalhadas. Contudo, a característica mais importante deste carboneto é sua decomposição em  $\gamma'$  e  $M_{23}C_6$  de acordo com a seguinte reação:  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ .

$M_{23}C_6$  – é, provavelmente, o tipo de carboneto mais comumente observado em ligas à base de níquel tratadas termicamente. Nesse carboneto, o radical M é representado geralmente pelo Cr, embora, em ligas complexas, parte do Cr possa ser substituída por Mo, Ni, Fe, Co, Ti, W ou Nb, dependendo da composição da liga e do tratamento térmico aplicado. Geralmente, carbonetos desse tipo são encontrados como partículas discretas e globulares, precipitadas nos contornos de grão durante o tratamento térmico. Embora outras morfologias também possam ser encontradas, essa forma é a mais desejável, por maximizar a dutibilidade e a resistência à ruptura por fluência da liga. A cinética de precipitação deste carboneto é rápida na faixa de temperatura de 760 °C a 980 °C, a qual pode ser verificada durante o tratamento térmico ou durante a sua aplicação industrial.

$M_6C$  – esse é o terceiro maior tipo de carboneto detectado em ligas à base níquel, sendo considerado mais estável do que o  $M_{23}C_6$ , mas menos do que o MC. Esse carboneto é mais comumente encontrado em ligas de níquel com alto conteúdo de Mo e/ou W. Na maioria dessas ligas, o  $M_6C$  contém uma mistura de metais refratários (Mo, W e Nb) e de transição (Fe, Ni e Co). Quando precipitado a partir da matriz  $\gamma$ , a sua morfologia é similar a do  $M_{23}C_6$ , geralmente existindo como partículas discretas, freqüentemente localizadas nos contornos de grão. No caso de ligas do tipo Inconel (com baixo ou nenhum conteúdo de Mo e W) esse tipo de carboneto não é encontrado.

$M_7C_3$  – é encontrado somente em algumas poucas ligas e é relativamente instável. Tem sido encontrado na Liga 600, na Nimonic 80 e na Nimonic 90 (as duas últimas compostas de Ni-Cr-Ti-Al-Co). Acredita-se que o radical M seja representado basicamente pelo Cr. O  $Cr_7C_3$  precipita em torno de 1000 °C mas, em temperaturas inferiores, se decompõe em  $M_{23}C_6$ . Quando precipitado a partir da matriz  $\gamma$ , o  $Cr_7C_3$  é encontrado em sítios inter e intragranulares, como partículas discretas e com forma e tamanho similares aos dos demais carbonetos.

## **A Fase h**

A fase  $\eta$  apresenta uma estrutura hexagonal, com composição de  $Ni_3Ti$ . É encontrada em ligas com uma alta razão Ti/Al submetidas a uma prolongada

exposição a altas temperaturas. Sua formação pode ser intergranular, com uma forma celular, ou intragranular, com formato acicular.

### **A Fase $g''$**

Essa fase apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado e sua composição é dada por  $Ni_3Nb$ , sendo encontrada em ligas contendo nióbio (~5%), nas quais atua como o principal agente endurecedor. É observada sob a forma de discos e não é uma fase estável. A exposição da liga a uma temperatura acima de 700 °C acarreta em sua transformação em uma fase estável ortorrômbica de  $Ni_3Nb$  (Fase  $\delta$ ), com formato acicular.

### **A Fase $m$ - $A_6B_7$**

Normalmente é observada em ligas com altos níveis de Mo e W expostas a altas temperaturas. A fórmula geral é dada por  $(Mo,W)_6(Fe,Co)_7$  e precipita intragranularmente, sob a forma de lâminas irregulares. Apresenta uma estrutura romboédrica e, em geral, tem pouca influência sobre as propriedades das ligas.

### **A Fase de Laves ( $AB_2$ )**

Apresenta uma estrutura hexagonal. Exemplos típicos incluem  $Fe_2Ti$ ,  $Fe_2Nb$  e  $Fe_2Mo$ , mas uma fórmula geral é dada por  $(Fe, Cr, Mn, Si)_2(Mo, Ti, Nb)$ . É geralmente observada, em ligas à base de níquel, como lâminas precipitadas intragranularmente.

### **A Fase S**

É uma fase menos comumente encontrada em ligas à base de níquel. De estrutura tetragonal, sua composição é ainda bastante discutida. Acredita-se que sua composição seja rica em Cr, Mo, Ni e Co e sua representação é dada por  $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$ , onde x e y podem variar de 1 a 7. Várias morfologias podem ser encontradas, algumas das quais prejudiciais às propriedades. Sob a forma de lâminas ou como um filme nos contornos de grãos, é danosa, mas, como um precipitado globular intragranular, pode melhorar as propriedades de resistência da liga.

## 2.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS

A resistência à corrosão apresentada por um material metálico é controlada, fundamentalmente, pela natureza protetora do filme passivo formado em sua superfície. Assim, torna-se importante examinar a natureza desses filmes para melhor compreender o comportamento eletroquímico apresentado por um sistema.

A composição e propriedades de filmes produzidos termicamente (por oxidação) ou eletroquimicamente (em solução) têm sido extensivamente investigados nos casos de metais puros, aços inoxidáveis e ligas de FeCr. Comparativamente, pouquíssimos estudos têm sido feitos com a Liga 600. Com relação ao comportamento eletroquímico da liga em meio aquoso, o número de trabalhos existentes é ainda menor. Nenhum estudo detalhado é conhecido.

A dissolução e a passividade do níquel têm sido assuntos de muitos estudos eletroquímicos. Entretanto, muitas questões do comportamento passivo são, ainda hoje, motivos de controvertidas discussões. A natureza e propriedades do filme passivo têm sido investigadas empregando-se métodos variados.

Filmes passivos formados sobre o níquel puro e a liga Fe-53Ni em soluções alcalinas (1M NaOH) e ácidas (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram estudados por Hoppe e Strehblow <sup>(7)</sup>, empregando XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X) e UPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Ultravioleta). Os resultados foram interpretados considerando uma estrutura duplex para os filmes passivos formados, com uma camada interna densa, constituída por NiO, e uma externa, com pobres propriedades protetoras, de Ni(OH)<sub>2</sub>. Os autores observaram que em meio ácido a espessura da camada interna aumenta com o potencial aplicado dentro da zona passiva (de 0,2 nm a 0,6 V para 2,5 nm a 1,6 V), de acordo com o esperado para um filme tipo barreira, responsável pelo processo de passivação. Por outro lado, a espessura da camada porosa de Ni(OH)<sub>2</sub> manteve-se praticamente inalterada em torno de 0,3 nm. Com relação à zona transpassiva, as medidas revelaram que a camada de NiO desaparece e que a camada de hidróxido sofre um leve aumento. Medidas com eletrodo rotatório de disco-anel detectaram a formação de íons Ni<sup>+3</sup> nesta região.

Da mesma forma, Marcus e Herbelin <sup>(8)</sup>, investigando a passividade do níquel em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 M) e empregando XPS e medidas nucleares, chegaram à mesma conclusão a respeito da estrutura "bilayer" do filme passivo, ou seja: i) uma camada interna de NiO, com espessura de 0,6 nm,

umentando levemente dentro da zona passiva e ii) uma camada externa formada por  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , com espessura constante de 0,6 nm.

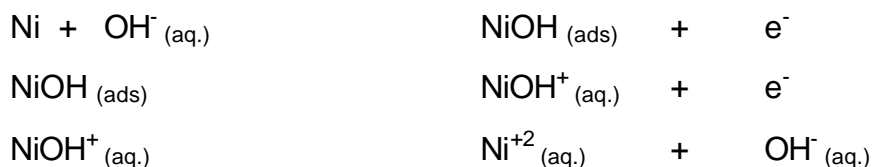
Em um trabalho mais recente, Marcus e col. <sup>(9)</sup>, investigando a estrutura de filmes formados sobre um monocristal de níquel, em meio de sulfato (pH = 3), através de medidas *in situ* de microscopia de tunelamento, obtiveram imagens topográficas sugerindo a existência de dois tipos de estruturas: uma interna e lisa e outra externa com característica granular, cuja rugosidade aumenta com o aumento do potencial aplicado e com o tempo de polarização. Através de medidas de XPS, a estrutura rugosa foi atribuída a uma camada externa de hidróxido e a estrutura lisa a uma camada interna de óxido.

Sato e Kudo <sup>(10)</sup>, estudando a passividade do níquel puro em solução de borato (pH = 8,42), empregaram medidas elipsométricas e eletroquímicas. Esses autores constataram que a espessura do filme anódico, estimado elipsometricamente, varia de 0,4 a 1,0 nm, aumentando linearmente com o potencial, dentro da zona passiva. A espessura estimada coulometricamente foi cerca de 1,3 vezes maior, assumindo-se que o filme seja formado por  $\text{NiO}$ . Por outro lado, em função de um abrupto aumento nos valores das constantes ópticas, não foi possível fazer uma estimativa acurada da espessura do filme na região da passividade secundária e da evolução de oxigênio. Contudo, uma primeira aproximação revela um valor na ordem de 7 nm, consideravelmente maior que o estimado coulometricamente, na faixa de 1 – 3 nm. Além disso, observou-se que o filme passivo formado sobre o níquel é muito mais fino do que o formado sobre o ferro (1 – 5 Å), sob as mesmas condições e na mesma solução.

A literatura mostra <sup>(11-15)</sup> que uma curva de polarização anódica do níquel, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , apresenta quatro distintas regiões: i) uma primeira região, atribuída à dissolução ativa, podendo exibir um ou dois picos; ii) a segunda, correspondente a uma segunda região de dissolução, denominada de zona pré-passiva, por ficar entre a região ativa e passiva; iii) a terceira, correspondente à região passiva e iv) uma quarta região, situada após a passividade e anterior à reação de evolução de oxigênio, devida à dissolução transpassiva, seguida ou não de uma passividade secundária. Apesar da quantidade de trabalhos publicados, detalhes da dissolução ativa do níquel, em meio ácido, não são explicados. Um exemplo disso corresponde ao dos dois picos anódicos, por vezes registrados.

Sato e Okamoto <sup>(11)</sup>, estudando a cinética da dissolução anódica do níquel em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , numa faixa de pH de 0 a 3, através da análise dos valores da constante de Tafel e da dependência da velocidade de dissolução em relação

ao pH, concluíram que o produto final da dissolução ativa corresponde a íons divalentes de níquel ( $\text{Ni}^{+2}$ ), de acordo com o mecanismo abaixo.



Semelhantemente, só que fazendo uso de técnicas mais modernas, como a microbalança de quartzo eletroquímica (*in situ*) e a espectrofotometria de ultravioleta (*ex situ*), Itagaki e col. <sup>(12)</sup> realizaram um estudo sobre o mecanismo de dissolução do níquel em solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1 – 4). Obtiveram dados confirmando que a dissolução ativa do níquel pode ser explicada segundo o mecanismo proposto por Sato e Okamoto. Os resultados obtidos através das técnicas empregadas mostraram que o produto final da dissolução nas regiões ativa, pré-passiva e transpassiva corresponde à espécie divalente ( $\text{Ni}^{+2}$ ).

Em outro trabalho, Sato e Okamoto <sup>(13)</sup>, investigando o mecanismo da passividade anódica do níquel em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0,4 – 1,4), observaram a existência de três potenciais característicos através das curvas de decaimento do potencial com o tempo e de polarização anódica.

O primeiro, expresso por  $E_1 = 0,13 - 0,060 \text{ pH}$  ( $V_{\text{ENH}}$ ), corresponde ao potencial de equilíbrio de formação do NiO ( $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ). Tal óxido é depositado na superfície do metal a partir de uma solução supersaturada de  $\text{NiOH}^+$ , através da reação:  $\text{NiOH}^+ = \text{NiO} + \text{H}^+$ . Por sua característica porosa, o filme não confere uma proteção adequada. O segundo potencial observado experimentalmente,  $E_2 = 0,48 - 0,060 \text{ pH}$  ( $V_{\text{ENH}}$ ), coincide com o que marca o início da passividade exibida na curva de polarização anódica e com o calculado para a reação de transformação entre NiO e  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ , de acordo com o mecanismo proposto pelos autores ( $3 \text{NiO} + \text{OH}^- = \text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ). O  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  possui capacidade autoreparadora, tornando-se, assim, mais eficiente na proteção da superfície metálica. Por fim, o terceiro potencial observado,  $E_3 = 1,60 - 0,075 \text{ pH}$  ( $V_{\text{ENH}}$ ), corresponde ao potencial que caracteriza a passividade secundária, a qual é atribuída à formação de um óxido trivalente ( $2 \text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Ni}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ).

O mesmo comportamento ativo-passivo, com dois picos bem definidos na região ativa, foi também observado por Sayano e Ken Nobe <sup>(14)</sup>, ao estudarem amostras de níquel, de diferentes purezas, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N (pH = 0,35), através de técnicas de polarização contínua e por pulsos.

Ijzermann <sup>(15)</sup> se deteve em estudar o efeito da velocidade de varredura (dE/dt) sobre o comportamento anódico do níquel em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esse autor constatou que somente as curvas obtidas com velocidades abaixo de 20 mV/s apresentaram uma “volta”, situada em torno de 1,60 V, referente à passividade secundária atribuída à formação de um óxido de níquel de maior número de oxidação. Por outro lado, para maiores valores de velocidade, observou-se que a corrente aumentou continuamente, até 1,80 V, quando teve início a reação de evolução de oxigênio. O mesmo comportamento, em relação à velocidade de varredura, foi também verificado para a corrente na região passiva.

Cortes e col. <sup>(16)</sup>, combinando duas técnicas *in situ* (Espectroscopia Raman e ReflEXAFS) obtiveram dados sobre o ordenamento e a composição do filme crescido durante a passivação do níquel em solução concentrada (1M) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Com base nos resultados para o filme passivo, os autores propuseram um modelo constituído de entidades de NiO separadas por canais contendo OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ou moléculas de H<sub>2</sub>O perpendiculares à superfície do eletrodo, com um alto grau de desordem. Medidas *ex situ* de ReflEXAFS revelaram a ocorrência de um fenômeno de recristalização, o qual é acompanhado por um afinamento da espessura e por um melhor ordenamento do filme passivo, sem contudo provocar alteração na composição química do filme.

Uma desordem interfacial também foi verificada por Cohen, Marcus e col. <sup>(17)</sup>, ao estudarem filmes passivos formados sobre monocristais de FeCrNi e FeCrNiMo, em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, através da Espectroscopia RBS. Além disso, foi constatado que os filmes são bastante finos (~ 1,2 nm) e fortemente enriquecidos em cromo (0,53).

Bockris e col. <sup>(18)</sup>, com base em medidas elipsométricas, sob condições de controle potencioestático, constataram que o níquel, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 3), se dissolve anodicamente de acordo com o mecanismo estabelecido para o ferro em meio ácido. Por outro lado, com relação ao mecanismo de passivação, concluíram que um filme pré-passivo, espesso (não menos do que 4,5 nm) e tridimensional, de Ni(OH)<sub>2</sub> é formado através do mecanismo de dissolução/precipitação e que tal formação é necessária, mas não suficiente, para o estabelecimento da passividade. A causa essencial da passividade é a conversão do filme precursor em um outro, com características semicondutoras, de composição estimada de NiO<sub>1,5-1,7</sub>. Uma mudança do tipo de condução, de iônica para eletrônica, é a responsável pela redução do transporte de íons (mecanismo de alto-campo) através do filme e, por conseqüência, da dissolução do metal.



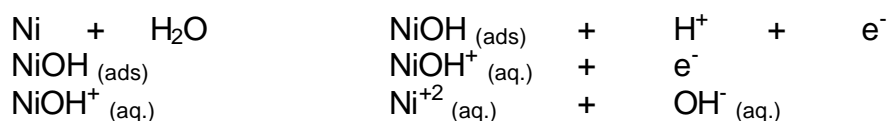
Quando o metal está na região passiva, a formação e a dissolução do filme passivo procedem simultaneamente. No estado estacionário, as velocidades dessas duas reações são exatamente iguais. Sato e Okamoto <sup>(13)</sup> propuseram que a dissolução do filme passivo se dá através do seguinte processo:



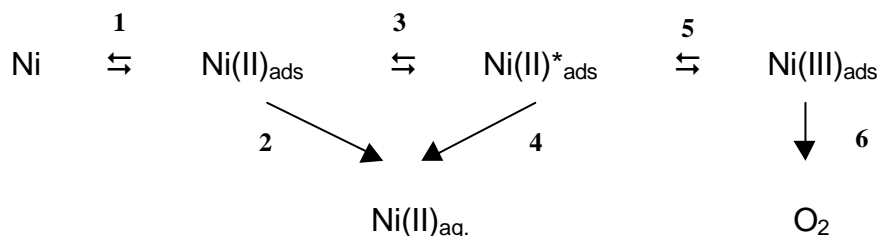
onde (s) representa um íon localizado na camada superficial do óxido.

Com relação ao comportamento transpassivo do níquel, os resultados obtidos pelos autores revelaram que a corrente de dissolução nessa região pode ser considerada uma soma da corrente de dissolução do filme passivo e da corrente de dissolução do próprio metal, exposto através dos poros.

O mecanismo apresentado para a dissolução transpassiva se processa através de duas reações consecutivas:



A dissolução transpassiva do níquel em meio de sulfato ácido foi investigada, por Keddan e col. <sup>(19)</sup>, através da análise de espectros de impedância. Um modelo reacional descrevendo a dissolução do filme passivo foi proposto, sem, no entanto, explicar as reações químicas ou a natureza química das espécies envolvidas, mas somente seus estados de oxidação.



- 1 - formação do filme passivo;
- 2 - dissolução química do filme passivo;
- 3 - transformação do filme passivo em um outro tipo, com espécies mais solúveis;
- 4 - dissolução transpassiva;

- 5 - passividade secundária, com formação de um óxido de valência +3;
- 6 - evolução de oxigênio.

O cromo é um elemento metálico bem conhecido por sua excelente resistência à corrosão. A razão para isso se deve ao seu produto sólido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O metal torna-se protegido em condições oxidantes pela formação do óxido, o qual atua como uma barreira entre o metal e o meio. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é um semicondutor do tipo p e cresce por difusão de cátions a partir do metal para a interface filme/solução, com o transporte se dando através de vacâncias catiônicas. Esse comportamento do cromo frente à corrosão é o principal motivo pelo qual tantas ligas são fabricadas tendo esse metal como um dos principais ligantes.

Marcus e col. <sup>(20)</sup> constataram que o filme passivo formado sobre o cromo em solução aquosa é formado por uma estrutura do tipo “*bilayer*”, com uma camada externa constituída de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e uma interna de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Observaram que, imediatamente após a imersão, a camada de hidróxido é três vezes maior do que a camada de óxido e que, após 20 horas, as espessuras de ambas tornam-se equivalentes. Muitos estudos <sup>(21)</sup> têm mostrado que o filme passivo formado sobre o cromo consiste apenas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , indicando que, com prolongados tempos de exposição, a camada hidratada passa a ser a menor parte do filme passivo.

Epelboin e col. <sup>(22)</sup>, estudando a influência do conteúdo de cromo sobre a dissolução e passivação do ferro e ligas de Fe-Cr, em meio de sulfato ácido, observaram que a região que antecede a passividade pode ser dividida em três grupos: i) 0 – 5 % Cr, onde as curvas são similares às do ferro puro, exibindo apenas um máximo de corrente limitado pela difusão-convectiva; ii) 7 – 17 % Cr, onde as curvas mostram dois máximos de correntes e iii) acima de 22 % Cr, onde as curvas são similares às do cromo puro, exibindo somente um máximo de corrente, a qual não sofre significativa influência do transporte de massa.

Um filme passivo extremamente fino (até 10 nm), fornecendo uma alta resistência à corrosão, é geralmente formado sobre ligas à base de ferro e de níquel, contendo cromo.

Fugimoto e col. <sup>(23)</sup> estudaram a formação de filmes passivos sobre a liga Ni-18Cr em solução quente de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5M). As curvas de polarização obtidas para a liga e seus metais formadores revelaram que a liga apresenta um comportamento intermediário entre ambos. Para a região de potenciais que precede à passividade o comportamento é semelhante ao do níquel, apenas

com valores menores para a corrente, e para as regiões passiva e transpassiva o comportamento é similar ao do cromo. Os filmes obtidos consistiram basicamente de óxido e/ou hidróxido de cromo ( $X_{Cr}$  variando de 0,5 a 0,7), com uma espessura variando de 1 a 2 Å e apresentando uma estrutura porosa, com íons e moléculas de água penetrando através dos mesmos. Os autores observaram que, embora as estruturas dos filmes formados sobre as ligas Fe-Cr e Ni-Cr sejam similares, a espessura e a velocidade de crescimento dos filmes formados sobre a liga Ni-Cr são consideravelmente menores. Essa característica foi relacionada ao fato de que os poros dos filmes formados sobre a liga Ni-Cr seriam menores, dificultando, assim, a penetração de íons e moléculas e, conseqüentemente, reduzindo a velocidade do crescimento dos mesmos. O mecanismo e detalhes da formação das estruturas porosas não foram apresentados.

Empregando a elipsometria na determinação da espessura do filme formado sobre a liga 600 (Ni-16Cr-9Fe), em solução neutra de borato (pH 8,45) a várias temperaturas, Matsuda e col. <sup>(24)</sup> realizaram um trabalho muito semelhante ao de Sato e Kudo <sup>(10)</sup> quando estudaram a passividade anódica do níquel. A curva de polarização anódica obtida nos dois trabalhos é a mesma, em forma e valores, variando apenas a interpretação de algumas características. As curvas experimentais de corrente anódica e de espessura do filme em relação ao potencial evidenciaram três regiões características: i) a região passiva que se estende de -0,3 V a 0,4 V e cuja espessura varia de 0,4 a 1,2 nm; ii) a primeira região transpassiva, de 0,4 a 0,8 V, atribuída à dissolução transpassiva do cromo no filme, ao longo da qual a espessura aumenta para 3,1 nm e iii) a segunda região transpassiva, de 0,8 a 1,4 V, atribuída à dissolução transpassiva do níquel no filme, ao longo da qual se observa um abrupto aumento da corrente e da espessura do filme (10,3 nm).

Um dos primeiros trabalhos realizados com o objetivo de obter informações sobre a composição e a estrutura do filme formado sobre a liga 600 foi realizado no final da década de 1970, por McIntyre e col. <sup>(25)</sup>. Os autores empregaram XPS para avaliar o efeito do tempo e da temperatura de oxidação, da concentração de oxidante e do tratamento da liga, sobre o crescimento de filmes de óxidos. Informações obtidas sobre filmes crescidos termicamente (resultantes de processos difusionais em estado sólido) podem fornecer importantes contribuições para a compreensão de filmes gerados por corrosão (onde tanto a difusão no estado sólido quanto o transporte de massa em solução podem ocorrer). Os resultados mostraram que em todas as temperaturas estudadas (100, 280, 500, 600 e 700 °C) a liga reage com oxigênio originando, inicialmente, uma camada rica em  $Cr_2O_3$ , cuja espessura é

limitada pela difusão do cromo em cada temperatura. Assim, à medida que a difusão do cromo é limitada, tem início a formação do NiO, resultando em uma estrutura *duplex* para os filmes formados, com Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na interface próxima ao metal e NiO na interface próxima à superfície. Observou-se, também, que a difusão do ferro para a camada externa é influenciada pelo método de preparação da liga e que a concentração relativa de NiO é função da concentração de oxigênio no meio reativo. Foi constatado que as condições ótimas para a formação de uma camada pura de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a liga 600 são: alta temperatura, recozimento da liga, alto grau de polimento da superfície e baixa concentração de oxidante.

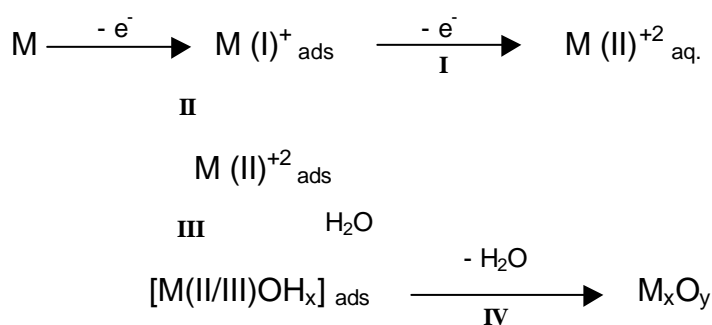
Seo e Sato <sup>(26)</sup> trabalharam com a liga 600, com o objetivo de desenvolver um método diferencial que fornecesse o perfil exato da composição do filme passivo, a cada monocamada, sem sofrer a interferência das camadas inferiores na análise quantitativa dos dados obtidos pela espectroscopia Auger. Através desse método, tornaram-se evidentes os máximos correspondentes às concentrações de cromo e ferro no interior do filme. Além disso, observou-se que o filme formado potenciostaticamente em solução de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (durante 30 minutos, a 0,8 V<sub>ENH</sub>) é bastante fino, com cerca de 5 monocamadas de profundidade.

Alguns anos mais tarde, Asami e col. <sup>(27)</sup> estudaram a composição de filmes formados sobre a liga 600 e o níquel puro, em várias soluções ácidas, empregando medidas de XPS. As curvas de polarização obtidas revelaram que o comportamento anódico apresentado pela liga em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M é idêntico ao do níquel puro nesse mesmo meio, com uma região ativa caracterizada por um máximo de corrente, uma região passiva e outra transpassiva. Observou-se que as densidades de corrente obtidas para a liga em toda a faixa de potenciais estudada é menor do que as do níquel (cerca de uma ordem de grandeza na região ativa e duas na passiva). Os resultados de XPS evidenciaram que o principal constituinte do filme formado sobre o níquel na região passiva é o oxihidróxido de níquel hidratado (NiO<sub>y</sub>(OH)<sub>2-2y</sub>.mH<sub>2</sub>O), formado a partir da desidratação do Ni(OH)<sub>2</sub> formado na região ativa. A espessura do filme aumenta, de 2nm na região ativa para 4nm na passiva. No entanto, com relação à liga, os resultados mostraram que não há uma diferença significativa na espessura do filme formado ao longo da faixa de potenciais estudada. O valor da espessura permaneceu aproximadamente constante em 3 nm. Além disso, constatou-se que ao longo da região passiva ocorre um considerável enriquecimento de cromo, com um conseqüente empobrecimento de níquel na composição do filme, e que esse enriquecimento

se deve à dissolução seletiva do níquel e do ferro. Os autores não se detiveram em explicar a estrutura dos filmes formados em cada potencial.

Por outro lado, Marcus e Grimal <sup>(28)</sup> verificaram, através do XPS, que a liga, quando polarizada em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M (30 minutos em 0,3V), apresenta uma estrutura bilayer, com uma camada interna de óxido contendo 96% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, coberta por uma camada externa constituída essencialmente de Cr(OH)<sub>3</sub>. A espessura total do filme foi estimada em 1,1 nm, com 0,6 – 0,7 nm, para a camada interna, e 0,4 – 0,5 nm, para a externa.

Kvastek, Pravidic e col. <sup>(29)</sup> investigaram a formação de filmes passivos sobre a liga 600, em solução diluída de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10<sup>-2</sup> M). Filmes crescidos termicamente (em água bidestilada, por 24h a 150 °C e 480 kPa) foram também produzidos, a fim de se comparar as características apresentadas por ambos. Os estudos foram realizados empregando a voltametria cíclica com eletrodo de disco rotatório e a impedância eletroquímica. Os autores apresentaram as curvas voltamétricas do 1º e do 2º ciclos obtidas para a liga, após eletro-redução em -0,45V, e a curva do 1º ciclo obtida para a liga após tratamento térmico. O que se observa para o 1º ciclo, após eletro-redução, é um pico a -0,20V, dois ombros a -0,10V e 0,05V e uma região passiva se estendendo de 0,20 a 0,80 V. No 2º ciclo ocorre o desaparecimento do pico a -0,20V e do ombro a -0,10 V, restando apenas o ombro a 0,05V, com seu valor de corrente reduzido em três vezes. Além disso, observou-se que a faixa da zona passiva manteve-se inalterada e o valor da corrente foi reduzido pela metade. Por outro lado, a curva obtida para a liga tratada termicamente não exhibe qualquer característica em toda a faixa de potenciais, com um valor de corrente próximo a zero. Os resultados de impedância indicam a ocorrência de dois processos, em paralelo, na região de transição ativo-passiva, um faradáico e outro de adsorção, ambos sendo inibidos progressivamente pela formação de um filme eletroquimicamente inativo. Esta análise está de acordo com o modelo mais aceito na literatura.



Os processos III e IV de passivação são responsáveis pela redução da superfície metálica disponível para os processos I (faradáico) e II (de adsorção). No esquema acima, M pode representar tanto o níquel, quanto o cromo, ou o ferro. Para a identificação química das espécies, torna-se necessário o emprego de medidas espectroscópicas.

Lorang, Jallerat e col. <sup>(30)</sup> realizaram um estudo sobre filmes passivos formados sobre várias ligas à base de níquel em solução de NaCl empregando a espectroscopia Auger acoplada ao “*sputtering*”. Os resultados mostram a obtenção de filmes bastante finos para a liga 600 (5 – 11 monocamadas), a exemplo do observado por Seo e Sato <sup>(26)</sup>, constituídos, em sua maior parte, pelo óxido de cromo, localizado na interface metal-filme, enquanto que os óxidos de ferro e níquel permaneceram concentrados na parte externa. O trabalho mostrou, ainda, que, com o aumento do potencial de passivação, a quantidade de óxido de níquel também aumenta no filme formado.

Cunha Belo, Ferreira e col. <sup>(31)</sup> estudaram largamente as propriedades eletrônicas e a composição química de filmes passivos e crescidos termicamente sobre os aços inoxidáveis 304 e 316, nas mais diferentes condições. Mais recentemente, os autores realizaram um estudo com a liga 600 e seus metais constituintes, em meio de borato (pH=9,2), empregando medidas espectroscópicas (Auger) e medidas de capacitância (Mott-Schottky). Os resultados obtidos neste estudo permitiram descrever uma complexa relação existente entre a composição química e as propriedades semicondutoras dos filmes passivos formados. Constatou-se um comportamento qualitativamente similar ao já observado para os aços inoxidáveis. A investigação apresentou os filmes passivos formados sobre a liga 600 constituídos por uma camada interna de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com características semicondutoras do tipo p, uma camada intermediária composta por uma mistura de óxidos de ferro, níquel e cromo, com características do tipo n, devido à influência preponderantemente do óxido de ferro, e uma camada externa de óxido de níquel, considerado um capacitor. Assim, o comportamento capacitivo do filme passivo é similar ao de uma heterojunção p-n, ao qual o efeito barreira do NiO se soma. Segundo os autores, o NiO parece conferir propriedades bloqueantes na região de potenciais onde os outros dois óxidos tornam-se condutores.

Mais recentemente, pesquisadores do grupo vêm empregando a espectroscopia de impedância eletroquímica na investigação do mecanismo de passivação do ferro em soluções alcalinas de silicato <sup>(32)</sup> e de borato <sup>(33)</sup>. Amaral e Muller <sup>(32)</sup> observaram que o silicato aumenta a resistência do filme passivo formado, diminui sua capacitância e afeta a cinética das reações

interfaciais, levando a um aumento na resistência de transferência de carga. Martini e Muller <sup>(33)</sup> constataram que o filme passivo formado sobre o ferro, em solução de borato, comporta como um semiconductor do tipo n, com uma alta concentração de doadores, caracterizando o filme como um condutor eletrônico e um pobre condutor iônico.

A partir da presente revisão, pode-se constatar o reduzido número de trabalhos publicados sobre a passividade da Liga 600, tanto em relação à caracterização do filme passivo formado, no que diz respeito à composição, estrutura e propriedades eletrônicas, quanto em relação aos processos eletroquímicos de dissolução e passivação envolvidos. Tal fato pode ser atribuído a muitos fatores, entre os quais a espessura extremamente fina dos filmes formados, a natureza complexa dos mesmos e as limitações inerentes às técnicas empregadas. Em um campo tão complexo quanto o da passivação eletroquímica, o estudo do comportamento eletroquímico da Liga 600 em um determinado meio e a caracterização dos filmes passivos formados, tornam-se importantes para uma melhor e sempre crescente compreensão dos fenômenos envolvidos.

### **3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS**

Até 1950, os métodos empregados no estudo da passividade foram, quase que exclusivamente, eletroquímicos. No entanto, com a disponibilidade dos métodos não-eletroquímicos, um considerável progresso tem sido alcançado, nas últimas décadas, a respeito do melhor entendimento do caráter protetor dos filmes passivos.

Como nenhuma técnica isolada pode superar todas as dificuldades existentes no estudo de sistemas complexos, como é o caso de filmes passivos, torna-se necessário o emprego de um certo número de técnicas para se obter uma compreensão melhor da natureza desses sistemas e de suas propriedades. Atualmente, métodos eletroquímicos são empregados como uma poderosa ferramenta no estudo da passividade, juntamente com os métodos não eletroquímicos (espectroscópicos, microgravimétricos, etc.).

Assim, com o objetivo de caracterizar a passividade da Liga 600, em meio de sulfato ácido, fez-se uso de algumas técnicas, tais como a Voltametria Cíclica com Eletrodo Rotatório de Disco, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a Fotoeletroquímica, a Espectroscopia Eletrônica Auger e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.

#### **3.1 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Considerando-se que as reações eletródicas são por natureza heterogêneas, o transporte de massa desempenha um papel sempre importante, senão dominante, no processo global da maioria dos sistemas conhecidos. Conseqüentemente, o emprego de uma técnica estacionária, no estudo de um sistema com tais características, não fornece informação a respeito da cinética ou do mecanismo da reação de transferência de carga. Dessa forma, a obtenção de parâmetros cinéticos torna-se somente possível se o equilíbrio nernstiano do sistema for perturbado pelo aumento da velocidade do transporte de massa, tornando, assim, o seu valor comparável ao da velocidade de transferência de carga.

Uma das maneiras de se fazer isso, conforme mostra Greef <sup>(34)</sup>, é através do emprego de técnicas transientes (não estacionárias), as quais podem ser de dois tipos distintos. No primeiro, é aplicada uma perturbação instantânea no potencial, ou na corrente, e o sistema resultante é acompanhado ao longo do tempo, até atingir um novo estado de equilíbrio. A cronoamperometria e a cronopotenciometria são típicos exemplos de tais técnicas.



O segundo tipo consiste em aplicar ao sistema uma perturbação no potencial, ou na corrente, que varia periodicamente com o tempo. Nesse caso, a resposta é medida em função da freqüência da perturbação. A voltametria cíclica é um exemplo deste tipo de técnica.

### 3.1.1 Voltametria Cíclica (VC)

Na voltametria cíclica, um espectro eletroquímico (voltamograma), mostrando os potenciais nos quais os diferentes processos ocorrem, pode ser rapidamente obtido. Através dessa técnica, o potencial do eletrodo de trabalho é variado, linearmente com o tempo em uma dada velocidade ( $v = dE/dt$ ), a partir de um valor  $E_1$ , onde nenhuma reação ocorre, até um valor  $E_2$ . Após atravessar uma região de potenciais, onde uma ou mais reações tomam parte, o sentido da varredura é invertido (geralmente com a mesma velocidade), até alcançar novamente o valor inicial  $E_1$ . A partir daí, existem três possibilidades: i) a varredura pode ser interrompida; ii) a varredura pode ser novamente invertida e iii) a varredura pode ser prolongada até um potencial  $E_3$ . A corrente resultante do sistema é registrada em função do potencial aplicado e o voltamograma, assim obtido, normalmente exibe picos de corrente. Pela observação de como esses picos aparecem e desaparecem, em função da velocidade de varredura e dos limites de potencial estabelecidos, e pelas diferenças entre o primeiro e os demais ciclos, é possível determinar como os processos representados por eles estão relacionados, além da própria identificação de alguns desses processos.

No estudo de filmes passivos, a análise das informações contidas nos voltamogramas obtidos pode ajudar a elucidar o mecanismo de formação dos mesmos. Uma curva anódica de um material ativo (metal ou liga) em um meio suficientemente agressivo mostra que, quando o potencial aplicado se encontra acima do valor correspondente ao potencial de equilíbrio do metal com seu aquo-íon ( $E_{MM}^{+n}$ ), a corrente aumenta exponencialmente (obedecendo a lei de Tafel). Em tal situação, tem-se a dissolução ativa do material. No entanto, à medida que o potencial se aproxima do valor correspondente ao do equilíbrio do metal com um dos seus óxidos ( $E_{MMxOy}$ ), a corrente começa a se desviar do comportamento linear de Tafel, passa por um máximo e, então, cai abruptamente. Esse comportamento é devido à formação de um filme de óxido ou hidróxido na superfície do metal (ou liga), conferindo proteção à mesma, reduzindo a velocidade de dissolução do metal. Nessa situação o material é dito estar passivo. Então, a partir da curva, se constata a existência de um potencial crítico, abaixo do qual o material se dissolve ativamente e acima do qual o material se encontra protegido por algum tipo de filme que separa a superfície metálica do meio agressivo. Um eventual aumento na corrente, a

partir desse ponto, em geral, se atribuí à formação anódica de oxigênio e/ou à dissolução transpassiva do material. Ao ser invertido o sentido da varredura, o filme passivo pode ser totalmente, parcialmente ou não ser removido da superfície do metal. Tal comportamento é função da reversibilidade do sistema.

Contudo, apesar da passividade em metais ser um fenômeno conhecido há quase dois séculos, o mecanismo da transição ativo-passivo não parece totalmente compreendido. Basicamente, conforme foi revisto por Martini <sup>(35)</sup>, existem duas propostas de explicação para o fenômeno: i) o modelo da dissolução/precipitação e ii) o modelo de uma reação em estado sólido, o qual considera separadamente a formação de filmes descontínuos e contínuos. As teorias que consideram o caso de filmes descontínuos podem ser, ainda, divididas em teorias da nucleação e teorias do crescimento (ou teoria do grau de recobrimento variável). Por outro lado, para a formação de filmes contínuos, são considerados os modelos de baixo <sup>(36,37)</sup> e de alto campo <sup>(38,39)</sup>.

O crescimento e as propriedades do filme formado dependem, em grande parte, de sua condutividade elétrica e do mecanismo de condução. O filme pode ser um condutor preponderantemente iônico ou eletrônico ou, ainda, não ser condutor.

### **3.1.2 Eletrodo Rotatório de Disco (ERD)**

Uma outra maneira de perturbar o equilíbrio nernstiano, segundo Greef <sup>(34)</sup> é através do emprego de métodos hidrodinâmicos (agitação da solução ou rotação do eletrodo). No estudo cinético e mecanístico de reações eletroquímicas, torna-se importante estabelecer um regime de transporte de massa, onde o transporte de espécies para e da superfície possa ser controlado e variado de forma conhecida. No caso da formação de filmes passivos, a forma e a magnitude do(s) pico(s) de corrente, na região da transição ativo-passivo, podem ser consideravelmente afetadas pelo sobrepotencial de concentração, originado pelo acúmulo de material dissolvido na região próxima à superfície do eletrodo <sup>(40)</sup>. Assim, o tratamento teórico para sistemas hidrodinâmicos (convectivos) está baseado no modelo da camada de difusão de Nernst e assume que, a partir de uma certa distância ( $\delta$ ) da superfície do eletrodo, o transporte de massa se dá por convecção, a qual mantém as concentrações de todas as espécies uniformes e iguais aos valores do seio da solução. Já dentro da camada, ( $0 \leq x \leq \delta$ ) não ocorre movimento da solução e o transporte de material é devido ao processo de difusão <sup>(41)</sup>. De acordo com esse tratamento, tais sistemas são representados por uma equação convectivo-difusional, a qual, uma vez aplicada ao eletrodo rotatório de disco, em condições de

contorno adequadas, pode ser solucionada, produzindo a equação conhecida como equação de Levich:

$$i_L = 0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* \omega^{1/2} \quad (1)$$

onde,  $i_L$  é a corrente limite,  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  é a carga de um mol de elétrons (constante de Faraday),  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\nu$  é a viscosidade cinemática da solução (aproximadamente  $0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ , para a água),  $C^*$  é a concentração da espécie envolvida no seio da solução e  $\omega$  é a velocidade de rotação do eletrodo.

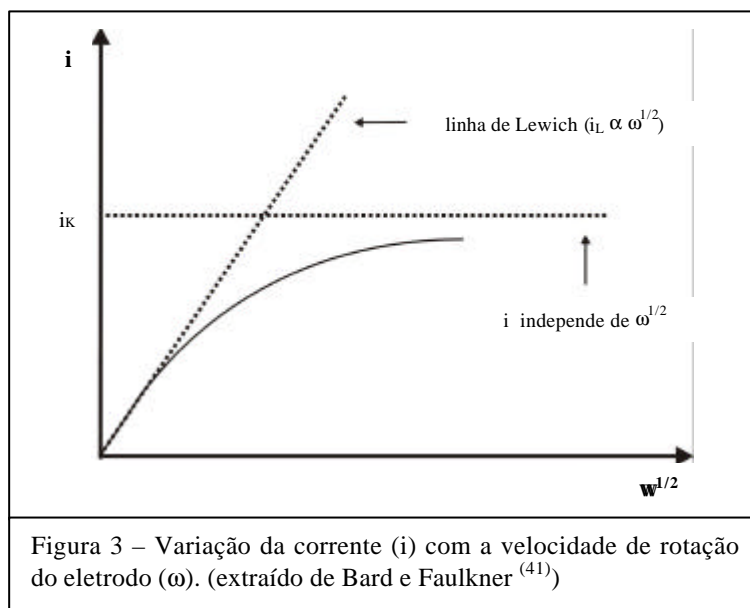
Essa equação se aplica a uma condição no eletrodo de disco controlada totalmente pelo transporte de massa. Observa-se que, um aumento na velocidade de rotação do eletrodo acarreta um aumento na corrente limite e, conseqüentemente, na taxa do transporte de massa das espécies, para ou da superfície do eletrodo. A reação eletródica pode, então, entrar em um regime de controle misto.

A corrente ( $i$ ), em qualquer potencial, na região de controle misto, é função de duas parcelas: i) a corrente puramente cinética ( $i_K$ ), devida ao processo de transferência de carga e ii) a corrente devida ao transporte de massa convectivo-difusional ( $i_{TM}$ ).

Assim, temos:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{TM}} \quad (2) \quad \frac{1}{0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* \omega^{1/2}}$$

Um gráfico de  $i \times \omega^{1/2}$  (Figura 3) mostra que para a condição de transporte de massa infinito ( $\omega \rightarrow \infty$ ), a corrente obtida é puramente cinética ( $i_K$ ), possibilitando a determinação dos parâmetros cinéticos,  $k^0$  (constante de velocidade padrão) e  $\alpha$  (coeficiente de transferência), para o sistema  $O + ne \xrightleftharpoons[k_f]{k_b} R$ , uma vez que  $i_K = nFAk^0C^*$  e  $k_f = k^0 e^{-n\alpha(E-E_0)}$



O eletrodo rotatório de disco é, atualmente, o sistema mais adequado para o estudo cinético-mecanístico, pois, além de ser de fácil construção e uso, oferece um excelente modo de estabelecer condições bem definidas e reproduzíveis de transporte de massa, sem haver necessidade de uma rápida variação no potencial aplicado, o qual acarreta o surgimento de uma corrente com contribuição capacitiva. Dessa forma, com o uso do ERD, a corrente medida pode ser equacionada unicamente com a corrente faradáica.

### 3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa no estudo da corrosão e de processos eletroquímicos, fornecendo informações cinéticas e mecanísticas precisas e detalhadas. A grande vantagem da técnica reside no fato de a mesma ser essencialmente estacionária. Quando o equilíbrio do sistema é perturbado por um sinal de excitação de pequena amplitude (entre 5 - 20 mV, pico a pico), geralmente, a relaxação dos processos elementares pode ser analisada. Como cada processo relaxa exponencialmente com o tempo, em diferentes velocidades, os vários mecanismos envolvidos podem ser separados e suas constantes de tempo determinadas. Sinais de excitação com valores de amplitude tão pequenos causam uma perturbação mínima ao sistema, reduzindo grandemente os erros causados pela própria técnica de medida. Em um circuito elétrico de corrente contínua somente resistores são responsáveis pela oposição à passagem de corrente e seu valor é dado pela Lei de Ohm ( $R = E/I$ ). Entretanto, no caso de um circuito de corrente alternada, dois outros elementos de circuito, capacitores e indutores, também são responsáveis por impedir o fluxo de

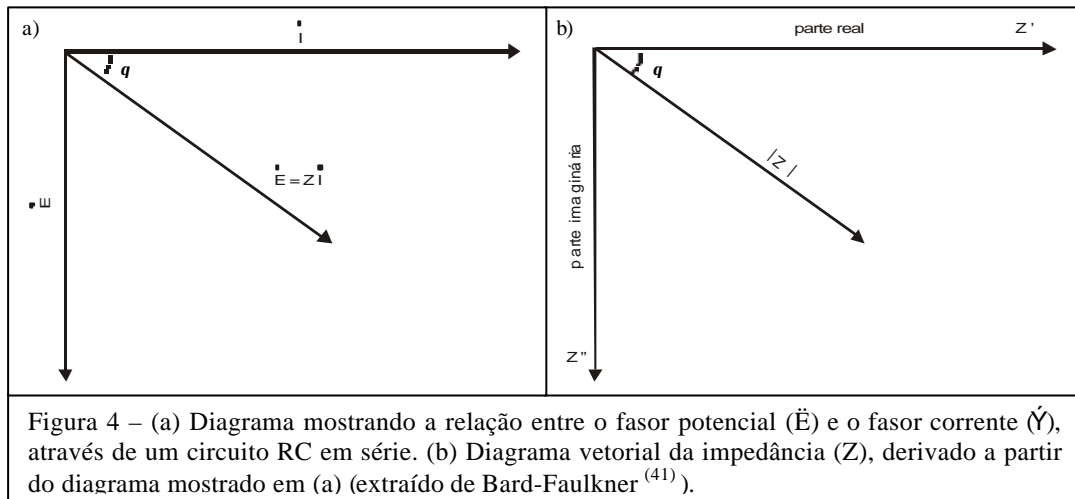
elétrons. Assim, a impedância de um circuito é um tipo generalizado de resistência que representa a oposição combinada de resistores (R), capacitores (C) e indutores (L), à passagem de corrente e pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência corresponde à parte real e a capacitância e a indutância, combinadas, correspondem à parte imaginária.

Pelo método da impedância <sup>(42)</sup>, se uma onda senoidal de potencial, definida por  $E = A \sin \omega t$ , é sobreposta à polarização de um sistema em um ponto dado pelas coordenadas (E,I), então, uma corrente resultante também terá a forma senoidal, com valor dado por  $I = A (\sin \omega t + \varphi)$ , onde A é a amplitude da onda,  $\omega$  é a frequência angular, dada por  $2\pi f$ , sendo f a frequência convencional em Hertz (Hz) e  $\varphi$  é o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente.

Torna-se conveniente pensar no potencial e na corrente como fasores <sup>(41)</sup> (vetores rotacionais), representados separadamente um do outro. A relação entre ambos, considerando a mesma frequência, permanece constante à medida que rotam, e, desse modo, o ângulo de fase permanece constante. Em função disso, pode-se, geralmente, abandonar a referência à rotação nos diagramas e estudar as relações entre potencial e corrente, simplesmente tratando-os como vetores, apresentando uma mesma origem e separados por um ângulo apropriado.

A relação entre o potencial aplicado e a corrente resultante é denominada impedância, cujo valor é definido por  $Z = E / I$ . A impedância pode ser descrita como um vetor e, como tal, permite ser caracterizada por muitas formas. Uma grandeza vetorial pode ser expressa em termos de suas coordenadas cartesianas (x,y) ou em função de sua magnitude ( $|Z|$ ) e ângulo ( $\varphi$ ), ou, ainda, em função de suas componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''j$ ).

O diagrama da Figura 4a mostra a relação entre o fasor potencial ( $\ddot{E}$ ) e o fasor corrente ( $\acute{Y}$ ), através de um circuito RC em série. Na análise de circuitos, é conveniente representar o fasor corrente na abscissa, apesar do ângulo de fase ser medido em relação ao potencial. O potencial é aplicado através do circuito, e, em qualquer instante, seu valor é igual à soma da queda de potencial através do resistor e do capacitor. A Figura 4b exibe um diagrama vetorial para a impedância (Z) derivado do diagrama fasorial da Figura 4a.



Assim, pela definição:

$$Z_{\text{TOTAL}} = \frac{E_{\text{TOTAL}}}{I_{\text{TOTAL}}} \quad (3)$$

E, expressando  $E_{\text{TOTAL}}$  e  $I_{\text{TOTAL}}$  em função de suas componentes real e imaginária:

$$Z_{\text{TOTAL}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (4)$$

onde  $j$  é o número complexo de valor igual  $\sqrt{-1}$ , chega-se à expressão vetorial para a impedância :

$$Z_{\text{TOTAL}} = Z' + Z'' j \quad (5)$$

A magnitude absoluta da impedância (comprimento do vetor) e o ângulo de fase são definidos, respectivamente, por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (6a)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_c^2} \quad (6b)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (7a)$$

$$\tan \phi = \frac{X_c}{R} \quad (7b)$$

O ângulo de fase expressa a diferença entre a parte imaginária e a parte real. Para um sistema puramente resistivo  $q = 0$ , ou seja, a corrente está em fase com o potencial. Já, para um sistema puramente capacitivo  $q = \pi/2$ , ou seja, a corrente que passa pelo capacitor está  $90^\circ$  fora de fase em relação ao potencial aplicado. Para um sistema constituído por uma combinação de capacitores e resistores  $0 \leq q \leq \pi/2$ .

Um sistema eletroquímico pode ser representado por um circuito equivalente, o qual vem a ser uma combinação adequada de elementos de circuito elétrico, cujo significado físico é correlacionado com os diferentes processos químicos, físicos e eletroquímicos que ocorrem, numa célula eletroquímica, durante a realização de uma medida <sup>(41)</sup>. Para determinar qual, ou quais, circuito(s) equivalente(s) melhor descreve o comportamento do sistema, faz-se a medida de impedância ao longo de uma ampla faixa de frequência ( $10^6$  a  $10^{-4}$  Hz, por exemplo), ou seja, aplica-se uma onda de potencial e obtém-se como resposta uma onda de corrente. Assim, no final do experimento, para cada valor de frequência, obtém-se um conjunto de dados formados por  $E' + E''j$  e  $I' + I''j$ , a partir dos quais pode-se, então, calcular os valores da magnitude da impedância ( $|Z|$ ), do ângulo de fase ( $q$ ) e de uma série de outros parâmetros.

Existem diferentes formas de representar graficamente a impedância determinada experimentalmente <sup>(42)</sup>. Cada uma delas oferece vantagens específicas em determinar certos parâmetros do sistema. Uma completa compreensão do comportamento do sistema, no entanto, somente é alcançada após a análise de todas as formas de representação. O objetivo dessas representações é, além de predizer qual o melhor circuito equivalente que descreve o sistema, fornecer os valores individuais de cada um dos componentes do circuito. As duas formas de representação mais usuais são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode.

O diagrama de Nyquist apresenta a componente imaginária da impedância ( $Z''j$ ), representada em função da componente real ( $Z'$ ) para cada frequência de excitação. Normalmente, para sistemas simples, um semicírculo é obtido e os pontos de sua intersecção com o eixo real fornecem, respectivamente, os valores da resistência ôhmica ( $R_\Omega$ ) e da resistência de polarização ( $R_p$ ), pois:

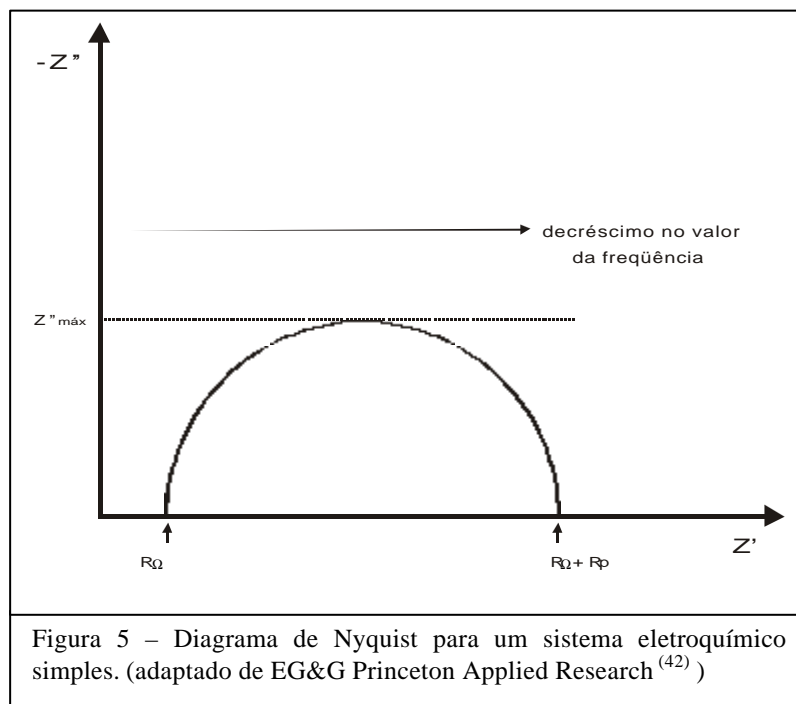
$$R_\Omega = \lim |Z|, f \rightarrow \infty \quad (8)$$

$$R_{\Omega} + R_p = \lim |Z|, f \rightarrow 0 \quad (9)$$

onde  $R_{\Omega}$  representa todas as resistências ôhmicas do sistema, tal como a resistência da solução e a dos cabos elétricos e contatos e  $R_p$  corresponde à resistência de polarização que, para os casos mais simples (sistemas controlados por ativação), é igual à resistência de transferência de carga.

Na região de freqüências intermediárias, desenvolve-se um arco capacitivo cujo máximo valor do eixo imaginário permite o cálculo da capacitância da dupla camada ( $C_{DL}$ ), a partir da equação apresentada a seguir.

$$f_{z''\text{máx}} = \frac{1}{2pR_p C_{DL}} \quad (10)$$



A grande vantagem do gráfico de Nyquist é a fácil avaliação de  $R_p$  e  $R_{\Omega}$ , contudo, o fato de que a dependência da impedância em relação à freqüência não ser explicitamente mostrada no gráfico constitui a maior desvantagem do método.

Assim, uma outra forma de representar os dados experimentais de impedância é através do diagrama de Bode. Nele, os valores da magnitude da



impedância, sob a forma de  $\log |Z|$  e do ângulo de fase ( $\varphi$ ) são plotados em relação à frequência ( $\log f$ ). A curva de  $\log |Z|$  x  $\log f$  apresenta duas regiões sem inclinação e, portanto, independentes da frequência. Duas linhas horizontais são observadas, uma na zona de baixas frequências e outra na zona de altas frequências. Tais linhas possibilitam a leitura de  $R_p$  e de  $R_\Omega$ , respectivamente. Na zona de frequências intermediárias observa-se uma reta com inclinação tendendo a  $-1$ , causada pelo elemento capacitivo (a impedância diminui com o aumento da frequência). A extrapolação desta reta ao eixo de  $\log |Z|$ , para  $\log \omega = 0$ , produz o valor da capacitância da dupla camada, através da seguinte equação:

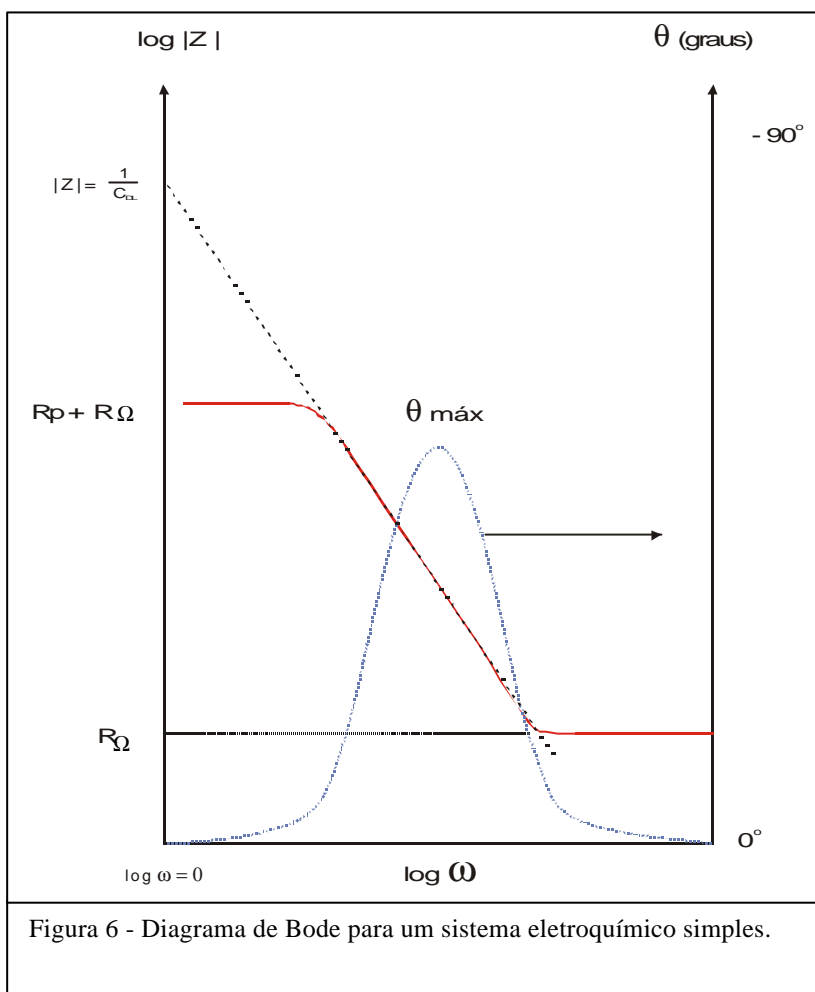
$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \quad (11)$$

Por outro lado, o gráfico mostra que o valor da variação do ângulo de fase ( $\varphi$ ) com a frequência tende a zero nas regiões de altas e baixas frequências, evidenciando um comportamento resistivo do sistema nessas regiões. Para a zona intermediária de frequências, o valor tende a  $90^\circ$ , indicando um comportamento capacitivo. A curva do gráfico apresenta um único pico, cujo ponto máximo permite a obtenção do valor da capacitância da dupla camada, através da equação:

$$W_{e_{MÁX}} = \sqrt{(1/C_{DL} R_p)(1 + R_p/R_U)} \quad (12)$$

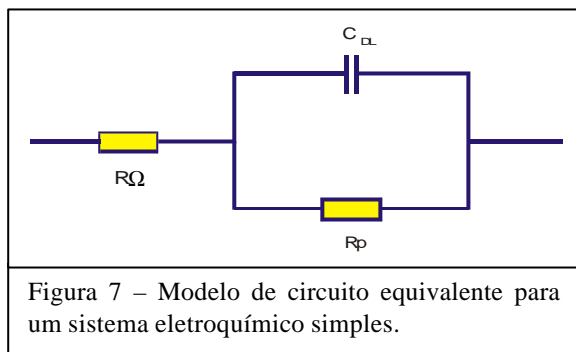
O diagrama de Bode apresenta como vantagem, além da rápida identificação de regiões controladas por elementos capacitivos e de regiões controladas por elementos resistivos, a determinação do valor de  $R_p$ , mesmo quando um limite nítido não é observado durante o tempo transcorrido na realização da medida. Além disto, esta representação é aconselhável quando uma grande dispersão nos valores medidos impossibilita a obtenção de um diagrama de Nyquist satisfatório, como é comum acontecer em sistemas passivos.

A Figura 6 apresenta um diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.



Felizmente, nos dias atuais, a determinação dos valores dos diferentes componentes de um sistema eletroquímico, tais como  $R_\Omega$ ,  $R_p$  e  $C_{DL}$ , tornou-se grandemente facilitada, através do emprego de softwares, especificamente desenvolvidos para esta finalidade <sup>(43)</sup>. As vantagens de tais programas se tornam evidentes quando, por exemplo, um semicírculo não pode ser obtido na faixa de frequência empregada na medida, quando os dados experimentais apresentam um alto grau de dispersão, ou quando ocorrem desvios em relação ao comportamento ideal (os semicírculos apresentam-se achatados, com o seu centro situado abaixo do eixo real), ou, ainda, quando o sistema não se mantém estável durante o tempo de medida, devido às alterações no processo cinético.

O circuito equivalente de Randles, mostrado na Figura 7 abaixo, pode ser empregado na descrição de sistemas eletroquímicos simples, como os representados pelos diagramas de impedância mostrados anteriormente.

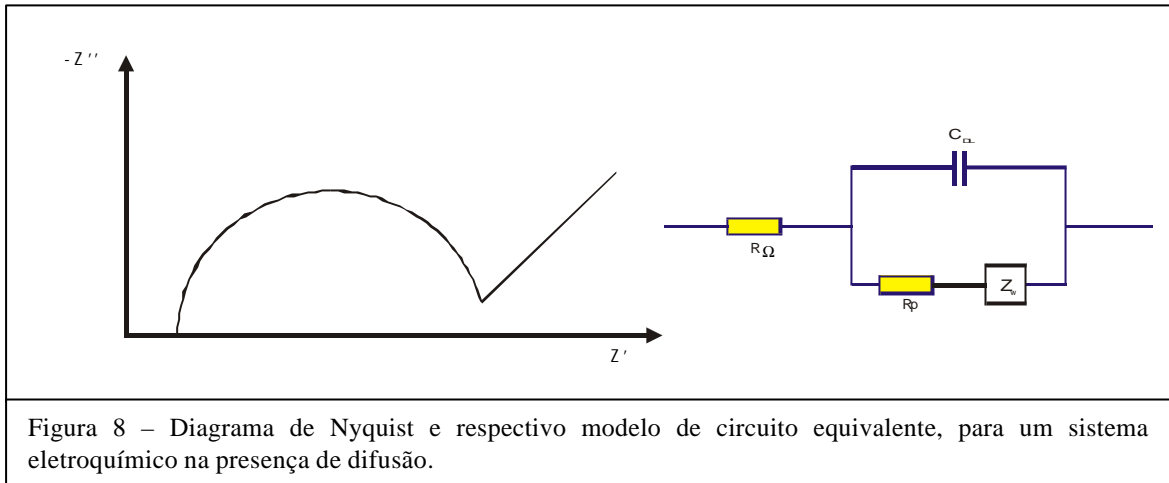


Embora o circuito acima represente satisfatoriamente bem muitos sistemas eletroquímicos, modelos mais elaborados tornam-se necessários na descrição de sistemas mais complexos, nos quais efeitos de adsorção e/ou difusão, formação de filmes, heterogeneidade na superfície, entre outros, podem estar presentes.

Sempre que a velocidade de uma reação eletroquímica for fortemente influenciada pela difusão de uma espécie química para ou da superfície eletródica, torna-se necessária a inclusão de um novo elemento no circuito equivalente proposto, denominado impedância de Warburg ( $Z_w$ ).

Tal situação pode ocorrer quando a superfície do eletrodo encontra-se revestida por algum tipo de filme. Nestes casos, o potencial e a corrente encontram-se defasados por  $45^\circ$ , fazendo com que os componentes real e imaginário da impedância tenham os mesmos valores ao longo de uma faixa de frequências. A extensão dessa faixa pode ser maior ou menor, dependendo das características do sistema.

A Figura 8 apresenta um típico espectro de impedância (diagrama de Nyquist) e o seu respectivo circuito equivalente, para um sistema no qual os processos de difusão e de transferência de carga ocorrem acoplados.



## 3.2 TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS

### 3.2.1 Introdução

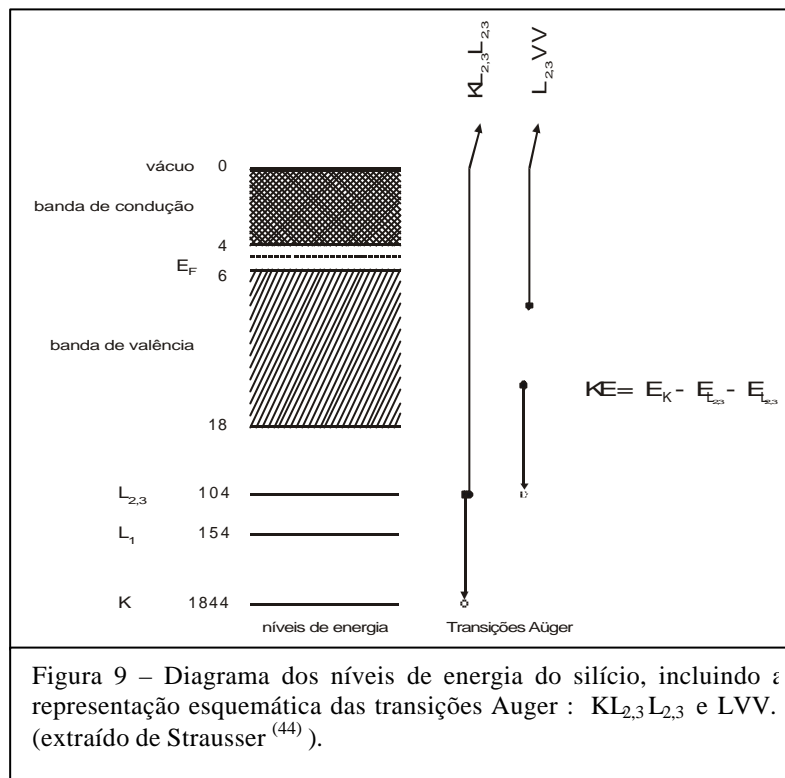
A resistência à corrosão da maioria dos materiais metálicos é função da composição química dos filmes formados na superfície.

Durante os últimos anos, a Espectroscopia Eletrônica Auger (AES) <sup>(44)</sup> e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) <sup>(45)</sup> têm se tornado técnicas eficientes na caracterização de filmes passivos, cada uma apresentando suas próprias vantagens e desvantagens. Ambas medem a energia dos elétrons ejetados, possibilitando a obtenção de dados sobre a composição elementar e/ou do estado químico dos elementos presentes no material estudado.

### 3.2.2 Espectroscopia Eletrônica Auger (AES) – Princípios Básicos

O princípio do processo Auger envolve, inicialmente, a produção de um “buraco” na camada interna de um átomo, geralmente obtida através de um bombardeio eletrônico, seguida pelo decaimento do átomo excitado, para o seu estado fundamental, através de uma transição eletrônica e da emissão de um elétron energético secundário (chamado elétron Auger). A Figura 9, a seguir, ilustra o processo, considerando um átomo de silício.

Se uma superfície de silício é bombardeada por elétrons energéticos (~ 5 keV), alguns de seus átomos irão perder elétrons da camada K, cuja energia de ligação é ~ 1,8 keV. Em seguida, o “buraco” produzido irá ser preenchido, graças ao decaimento de um elétron oriundo de um dos subníveis da camada L, por exemplo da camada L<sub>2,3</sub>, cuja energia de ligação é 104 eV. Tal efeito deixa, ainda, um excesso de energia para o átomo, de ~ 1,7 keV.



O átomo excitado pode, então, retornar ao seu estado fundamental através de dois mecanismos: i) através da emissão de raios X de ~1,7 keV (que é base do EDS e WDS), ou através da emissão de outro elétron  $L_{2,3}$ , que supera sua barreira energética de 0,1 keV e se solta do átomo levando ~1,6 keV de energia. Essa energia característica é a base para a identificação deste elétron como oriundo de um átomo de silício. Esse elétron é chamado elétron Auger Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$  e o processo é chamado de transição Auger KLL. Esse processo, por sua vez, deixa o átomo com duas lacunas na camada L, o que pode gerar outra transição Auger, agora envolvendo elétrons da camada M, a qual é também a camada de valência. Assim, essa segunda transição é denominada transição Auger LVV.

A emissão de um elétron Auger é o mecanismo dominante de decaimento para os elementos de baixo número atômico ( $Z \cong 20$ ), quando se gera um “buraco” na camada K, e para todos os elementos, quando se trata de “buracos” nas camadas L e M.

A probabilidade de um feixe de elétrons incidente arrancar um elétron próximo do núcleo de um determinado átomo é função da razão entre a energia incidente e a energia de ligação do elétron. Em geral, observa-se que a probabilidade aumenta de zero, quando a razão é igual a um, para um valor máximo, quando a razão varia de 3 a 6, diminuindo a partir desse valor, gradualmente, com o aumento da razão. Assim, exemplificando para o caso do

átomo de silício, cuja energia de ligação de um elétron da camada K é da ordem de 1,8 keV, a máxima probabilidade de se produzir um “buraco” na camada K e, assim, uma transição KLL, é obtida empregando-se um feixe de elétrons com energia que varia entre 5,4 e 11,0 keV. Por outro lado, quando se deseja tornar a análise mais superficial (para aumentar a sensibilidade à superfície), deve-se escolher uma transição que envolva valores mais baixos de energia como, por exemplo, a transição LVV, para o caso do silício. Desse modo, como os valores de energia da camada L são 154 e 104 eV, o emprego de um feixe de elétrons com energia entre 0,3 e 0,9 keV é suficiente para arrancar um elétron da camada L e produzir a transição desejada.

Elétrons Auger são produzidos durante o decaimento de um átomo excitado para o seu estado fundamental, não importando qual foi o processo que originou o “buraco” na camada interna. Picos referentes à transição Auger são, desta forma, igualmente observados em espectros gerados por excitação eletrônica, ou de raios X, ou iônica. A técnica Auger emprega, normalmente, um feixe de elétrons como fonte de excitação da amostra. No entanto, um espectro produzido por excitação de raios X, no caso do XPS, normalmente, inclui picos Auger juntamente com os picos fotoeletrônicos.

### **3.2.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) ou Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) – Princípios Básicos**

Quando um fóton, de energia suficientemente elevada, ioniza um átomo, ocorre a emissão de um elétron (fotoelétron), cuja energia cinética (KE) depende da energia do fóton incidente ( $h\nu$ ), conforme expressa a Lei Fotoeletrônica de Einstein.

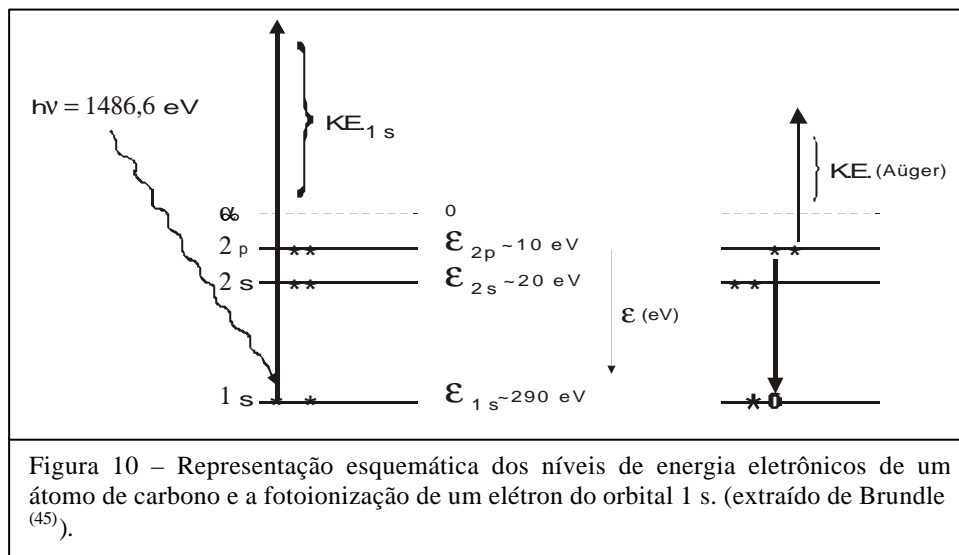
$$KE = h\nu - BE \quad (13)$$

onde, BE é a energia de ligação de um determinado elétron ao seu átomo de origem.

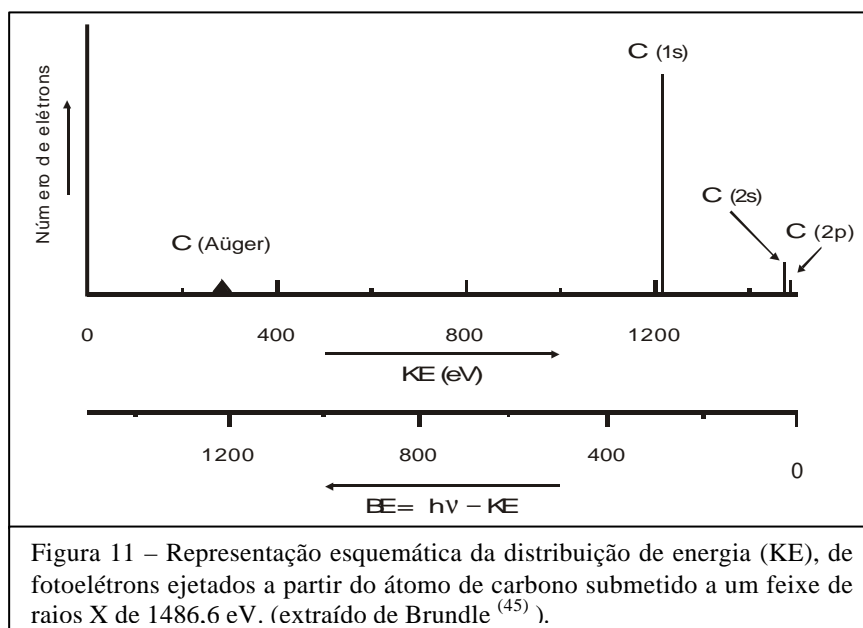
Toda a espectroscopia fotoeletrônica está baseada nesta equação. O valor de  $h\nu$  sendo conhecido, a medida de KE possibilita a determinação do valor de BE. Os valores de energia (ou autovalores,  $\epsilon$ ) de cada orbital de um átomo são valores discretos e diferentes. Para um mesmo orbital, em diferentes átomos, os valores também diferem, uma vez que a atração dos elétrons, em relação aos núcleos, com diferentes números de prótons, é diferente. Como uma primeira aproximação, considera-se que o valor da

energia de ligação de um elétron, definida como a quantidade de energia necessária para remover um elétron do seu átomo, é igual ao valor de  $\epsilon$ . Trata-se de uma aproximação, uma vez que os elétrons de um átomo não se comportam de forma independente. Ao se remover um elétron, os demais também apresentam algum tipo de resposta.

Para entender o processo fotoeletrônico, pode-se considerar a emissão de um feixe de raios X, com energia de 1486,6 eV (ânodo de Al, fonte usual para análise de XPS), incidindo sobre uma amostra constituída apenas por átomos de carbono, cuja distribuição eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A representação esquemática abaixo, Figura 10, ilustra o processo fotoeletrônico de remoção de um elétron do orbital 1s, o mais fortemente ligado ao núcleo.



Paralelamente, em cada átomo de carbono, ocorre também a remoção de um elétron dos orbitais 2s e 2p. Assim, o espectro fotoeletrônico produzido (número de fotoelétrons ejetados, em função da energia cinética) apresenta três tipos de fotoelétrons, com três valores diferentes de energia cinética (portanto, diferentes energias de ligação) (Figura 11).



Observa-se que as intensidades de cada pico não são iguais, pois a probabilidade de emissão de um elétron, em diferentes orbitais para um mesmo átomo é diferente. Essa probabilidade também varia para um mesmo orbital, em átomos com diferentes números atômicos, pois varia a atração eletrostática, e depende da energia dos raios X incidente. No caso do átomo de carbono, usando-se uma fonte de raios X, de energia 1486,6 eV, a probabilidade de emissão de um elétron do orbital 1s é maior do que dos orbitais 2s e 2p e, assim, a intensidade do pico correspondente é maior. Assim, o número de picos no espectro corresponde ao número de orbitais ocupados em um átomo, cujos valores da energia de ligação são menores do que o valor da energia do fóton incidente.

A posição dos picos, por sua vez, fornece diretamente os valores das energias de ligação dos elétrons de cada orbital, em cada átomo, tornando possível, dessa forma, a identificação dos diferentes elementos químicos. Por outro lado, a intensidade de um pico depende da quantidade de átomos presentes e da probabilidade de emissão de cada elétron.

Os elétrons de um átomo podem ser divididos em dois grupos: i) os elétrons do cerne, os quais estão fortemente ligados ao núcleo (elétrons do orbital 1s, no caso do carbono) e ii) os elétrons de valência, os quais estão fracamente ligados ao núcleo e que interagem com os elétrons de valência de outros átomos, estabelecendo ligações e, por conseqüência, originando novos compostos (elétrons dos orbitais 2s e 2p, para o carbono)



O estudo dos elétrons de valência constitui a base da Espectroscopia Fotoeletrônica de Ultravioleta (UPS). Por sua vez, os elétrons do cerne não estão envolvidos em qualquer processo de ligação e os seus valores de energia (BE) são praticamente independentes das espécies químicas, com as quais o átomo está ligado. Assim, a determinação dos valores das energias de ligação dos elétrons do cerne possibilita a identificação do elemento químico (análise elementar). Todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados, exceto o H e o He, uma vez que ambos não possuem elétrons do cerne. O problema da proximidade dos valores das energias de ligação dos elétrons do cerne, de elementos químicos com números atômicos próximos, pode ser resolvido observando-se o valor da BE de outro elétron do elemento investigado.

A análise quantitativa, a qual fornece a concentração atômica relativa de cada elemento, requer, por sua vez, a medida da intensidade relativa de cada pico, combinada com o conhecimento do valor da probabilidade de emissão do elétron do cerne, de cada átomo. Esse último valor pode ser conhecido através de cálculos ou ser determinado experimentalmente, através de padrões.

Embora os valores das energias de ligação dos elétrons do cerne de cada átomo sejam aproximadamente constantes, as pequenas variações apresentadas em seus valores possibilitam a identificação do estado químico (número de oxidação, no caso dos metais) do(s) elemento(s) presente(s) no material investigado. Assim, a técnica do XPS fornece a identificação elementar e do estado químico dos elementos presentes na superfície do material investigado.

A Figura 12, a seguir, mostra um espectro de XPS, na região correspondente ao pico devido a eletros  $2p^{3/2}$  do níquel, para o sistema formado por Ni (metal)/Ni<sup>+2</sup> (óxido).

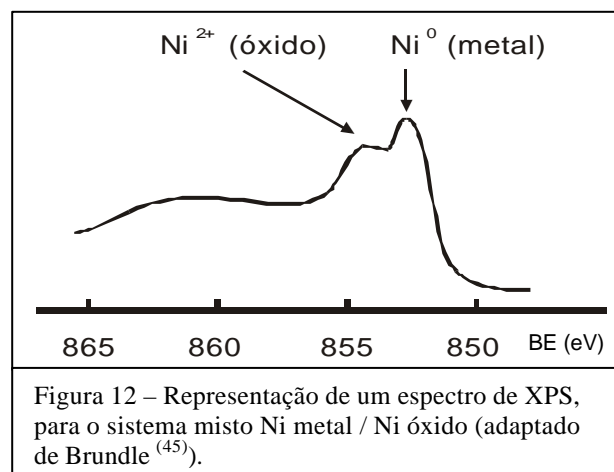


Figura 12 – Representação de um espectro de XPS, para o sistema misto Ni metal / Ni óxido (adaptado de Brundle<sup>(45)</sup>).

Observa-se que o pico do átomo carregado positivamente tem maior valor de energia de ligação, o que está de acordo com o modelo clássico da atração eletrostática ( $q/r$ ). Além disso, constata-se que o valor do deslocamento químico (distância entre os picos,  $\Delta BE$ ), para o sistema Ni / Ni<sup>+2</sup> é bastante pequeno (2,2 eV). Em geral, os valores de deslocamentos químicos para metais e semicondutores variam entre 1,0 e 6,0 eV, sendo que em alguns casos (Zn/Zn<sup>+2</sup> e Cu/Cu<sup>+1</sup>) chegam a zero. Esses valores são muito pequenos, se comparados com a largura dos picos e com o alto ruído de fundo, observado especialmente no caso dos sólidos, tornando a identificação do estado químico, a partir da análise dos espectros de XPS, um processo bastante delicado.

### 3.2.4 Aspectos Especiais do XPS e do Auger para o Estudo da Corrosão

Uma das características que torna essas técnicas muito úteis no estudo de filmes finos é a **sensibilidade superficial**, possibilitando a caracterização química de camadas superficiais do material analisado. Os elétrons livres, oriundos dos elementos constituintes do material estudado, propagam-se através do mesmo, em direção à sua superfície e, ao longo do caminho percorrido, sofrem sucessivas colisões inelásticas, através das quais a energia cinética original dos mesmos é degradada (Figura 13). Somente os elétrons de átomos situados muito próximos à superfície é que emergem do material com suas energias características (valor original de energia) e que são úteis na identificação dos elementos constituintes do material. Esse processo explica o motivo pelo qual AES e XPS são consideradas técnicas de superfície.

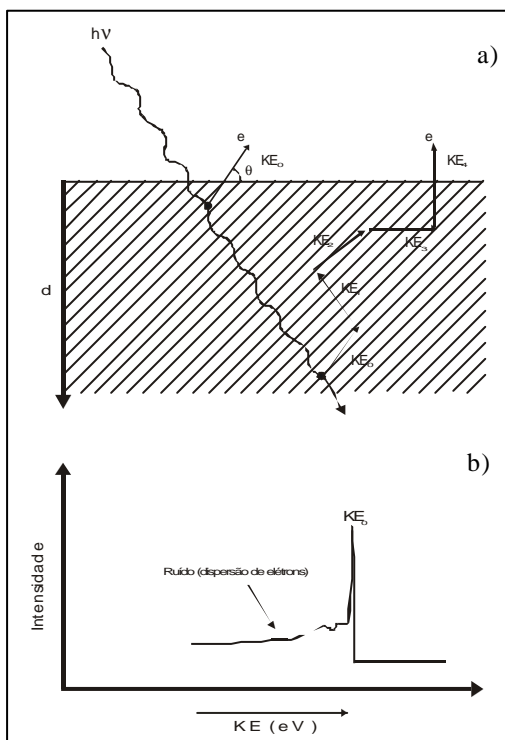


Figura 13 – (a) Representação esquemática da dispersão inelástica de um elétron com energia inicial ( $KE_0$ ) através de um sólido, em diferentes profundidades; (b) Espectro da distribuição de energia ( $KE$ ). (extraído de Brundle<sup>(45)</sup>.)

Elétrons ejetados a partir de átomos próximos à superfície escapam sem perder energia e contribuem para o aparecimento de picos característicos no espectro, enquanto que, elétrons oriundos de átomos do interior têm poucas chances de escapar do material. No entanto, aqueles que conseguem apresentam menor valor de energia e são responsáveis pelo aparecimento de um intenso ruído de fundo (“*loss tail*”), que se inicia no lado de menor energia dos picos e se estendem ao longo de todo o espectro medido. Assim, pode-se dizer que os picos observados em um espectro são originados por átomos localizados na superfície e que o ruído de fundo se deve aos átomos que se situam no interior do material.

Através da equação de Lambert-Beer:

$$I_d = I_0 e^{-d/\lambda_e \sin \theta} \quad , \quad (14)$$

observa-se que a intensidade do fluxo de elétrons que emergem sem sofrer dispersão ( $I_d$ ) diminui com a profundidade do material ( $d$ ), onde  $\theta$  é o ângulo entre a superfície do material analisado e o feixe de elétrons emitidos,  $I_0$  é a intensidade de elétrons emitidos, a partir de uma profundidade  $d$ , e  $\lambda_e$  é o caminho livre médio inelástico, o qual representa a distância percorrida, após a qual somente 1/e dos elétrons mantém a sua energia inicial.

O valor de  $\lambda_e$  determina o quão superficial é uma medida. Seu valor é função da energia cinética do elétron arrancado e do material através do qual o elétron se desloca. Pode-se encontrar relações empíricas entre  $\lambda_e$  e KE para diferentes metais e compostos e, em geral, no caso de metais, o valor de  $\lambda_e$  varia entre 1 e 3 nm, para energias na faixa de 100 a 1000 eV, respectivamente.

Pela equação acima, observa-se que a profundidade analisada também varia com o valor do ângulo de medida ( $\theta$ ). Valores baixos de  $\theta$  (p.ex.  $10^\circ$ ) tornam a análise mais superficial.

Em geral, a profundidade a partir da qual os elétrons escapam varia entre 0,5 – 10 nm para o Auger, dependendo do material, da energia dos elétrons Auger medidos e da razão sinal/ruído, e entre 0,5 – 5 nm, no caso do XPS, dependendo do material, da energia cinética dos elétrons ejetados e do ângulo de medida.

McIntyre e Chan <sup>(46)</sup> afirmam que, devido à excelente sensibilidade superficial de ambas as técnicas, é possível identificar a presença de um filme passivo constituído por uma única monocamada, sobre um substrato de composição química diferente. No caso de filmes finos, formados por monocamadas de diferente composição química, medidas de XPS, com diferentes ângulos de medida podem ser deconvoluídas matematicamente, produzindo um modelo quantitativo da composição das camadas. No entanto, a determinação de diferenças na composição em filmes com espessuras menores do que uma monocamada é bastante difícil por tais técnicas. Nestes casos, o emprego de técnicas como a espectroscopia de dispersão iônica de baixa energia (LEIS) pode ser útil. Um exemplo de tal situação é o estudo da oxidação da Liga 600, utilizando o XPS <sup>(25)</sup>. A análise mostrou a presença dos óxidos de níquel e ferro, na superfície do filme, e do óxido de cromo, próximo à interface com o metal. Contudo, através da espectroscopia LEIS, constatou-se que a monocamada mais externa é unicamente constituída pelo óxido de ferro.

Ambas as técnicas apresentam uma sensível **detecção elementar**, identificando todos os elementos importantes para análise da corrosão, exceto o hidrogênio. A incapacidade em detectar hidrogênio constitui um fator limitante no emprego de tais técnicas em estudos de corrosão, uma vez que este elemento é um importante constituinte de filmes passivos, na forma de hidretos e hidróxidos.

Apesar do Auger ter uma maior sensibilidade (~ 100 ppm para a maioria dos elementos, dependendo da matriz) do que o XPS, ambas as técnicas não são indicadas para análise de elementos-traço. No caso do XPS, a sensibilidade de detecção é limitada, basicamente, pelo ruído de fundo, entre outros fatores de menor importância. Os limites de detecção elementar em superfícies de óxidos variam desde 0,02 % , para elementos pesados, tipo o chumbo, até 2 % do peso atômico, para elementos leves, como o lítio e o boro. Com algumas exceções, os limites de detecção para o AES tendem a ser um pouco inferiores, devido, entre outros fatores, a um alargamento dos picos mostrados nos espectros de muitos óxidos não condutores.

A habilidade em analisar microrregiões na superfície de materiais é a principal vantagem do Auger, a qual se deve ao fato de que essa técnica emprega um feixe de elétrons como fonte de excitação. Sua **resolução espacial** (lateral) é da ordem de 30 nm, ou ainda menor, dependendo do canhão de elétrons empregado e das características do material analisado. A baixa resolução lateral do XPS, por sua vez, compreende a sua maior desvantagem, isto porque ele emprega um feixe de raios X, como fonte de

excitação, o qual não pode ser focado e nem deslocado ao longo da superfície da mesma forma que um feixe de elétrons.

A corrosão é, por natureza, um processo localizado que tem início, preferencialmente, em certos sítios na superfície (irregularidades, descontinuidades, contornos de grão e outros). O tamanho da área analisada pelo XPS pode variar de 1 cm x 1 cm a 70  $\mu\text{m}$  x 70  $\mu\text{m}$ , o que é consideravelmente grande, considerando a área em que os diferentes processos de corrosão se desenvolvem. Áreas menores, com resolução lateral de 10  $\mu\text{m}$ , podem ser obtidas empregando-se equipamentos mais sofisticados. Muitos aperfeiçoamentos na construção de espectrofotômetros têm surgido na tentativa de tornar o feixe de raios X mais finamente focado <sup>(46)</sup>.

Um **perfil da composição** do material analisado ao longo de sua profundidade pode ser obtido por ambas as técnicas, através do uso de métodos destrutivos ou não destrutivos. Um perfil de composição empregando um método não destrutivo pode ser obtido fazendo-se variar o ângulo de medida ( $\theta$ ), em relação à superfície, uma vez que a profundidade amostrada depende do valor de  $\theta$ . Esse procedimento é utilizado no XPS, cuja profundidade analisada, dada pela equação  $d = 3 \lambda_e \sin \theta$  varia aproximadamente entre 0,5 e 5 nm <sup>(45)</sup>. A obtenção de dados, para profundidades maiores do que 5 nm, pode ser feita empregando-se outros métodos, como, por exemplo, o “*sputtering*”. Apesar do método da variação de  $\theta$  ser igualmente aplicável à análise por Auger, ele não costuma ser empregado, em virtude da alta energia do feixe de elétrons incidente, o qual conduz a erros experimentais.

A outra maneira de se obter um perfil de composição é empregando um procedimento destrutivo. O mais largamente usado na caracterização de filmes finos é o “*sputtering*”, o qual emprega um feixe de íons de alta energia (normalmente  $\text{Ar}^+$ ) para bombardear a superfície, removendo parte do material e deixando exposta uma nova superfície para ser analisada. No entanto, o bombardeio de um feixe de íons de alta energia pode se constituir em uma fonte de erros, pois o mesmo pode induzir distorções nos gradientes de concentração pré-existentes no material. A amostra pode ser homogeneizada, isto é, podem ocorrer misturas interfaciais causadas pelo movimento dos elementos constituintes sob o fluxo dos íons de argônio e/ou, ainda, ocorrer um “*sputtering*” preferencial, onde um componente é removido mais rapidamente do que o outro. No presente trabalho não foi observado tal efeito entre os componentes formadores da liga (Ni, Cr e Fe) pois, após um “*sputtering*” prolongado de uma amostra passivada, obteve-se a correta composição da liga. Além disso, de acordo com Cunha Belo <sup>(47)</sup> e Mischler <sup>(48)</sup>, as velocidades

de “*sputtering*” do Fe, Ni e Cr são aproximadamente iguais. O problema maior é com relação ao oxigênio, um elemento mais leve, o qual pode ser mais facilmente removido. Além desses efeitos, existe também a possibilidade de alterações no estado químico dos elementos presentes. Os metais oxidados tendem a ser reduzidos a estados de menor oxidação. A técnica do “*sputtering*” pode ser empregada até profundidades da ordem de  $\mu\text{m}$ , mas, em função dos possíveis erros introduzidos, que se tornam mais intensos à medida que a profundidade aumenta, ela é mais eficaz e mais utilizada no estudo de espessuras menores (da ordem de dezenas de nm).

Auger e XPS são importantes técnicas de análise de superfície, largamente empregadas no estudo de uma ampla variedade de materiais e nas mais diversas aplicações tecnológicas e industriais. Entretanto, muita controvérsia existe a respeito das limitações apresentadas por ambas.

A fonte de raios X, do XPS, causa muito menos danos à superfície analisada do que um feixe equivalente de elétrons. Entretanto, tem-se constatado <sup>(46)</sup> a ocorrência de reduções parciais de óxidos metálicos (CuO – Cu<sub>2</sub>O, CoOOH – CoO) induzidas pelo efeito dos raios X. No caso do Auger, o problema é muito acentuado, uma vez que evidências de decomposição química, desorção de água e adsorção de íons, tal como o cloreto, e reduções de óxidos tem sido observadas, sob condições de intenso bombardeio de elétrons.

Outro fator muito discutido é o efeito do vácuo. No estudo de filmes finos, muitos grupos de pesquisa consideram que o conhecimento adquirido, através das análises de Auger e XPS, não é válido, uma vez que o emprego de ultra-alto vácuo gera distorções na natureza real dos filmes. A razão para o emprego do ultra-alto vácuo (pressões  $> 10^{-9}$  torr) se deve ao fato de que superfícies reativas (por exemplos, superfícies metálicas limpas) contaminam muito rapidamente em sistemas de baixo vácuo (sob pressão igual a  $10^{-6}$  torr, tem-se a formação de uma mono-camada em apenas 1 s <sup>(44)</sup>). Além disso, o vácuo é necessário nessas técnicas, pois deseja-se que os elétrons arrancados da amostra alcancem o detector sem sofrer colisões com possíveis moléculas presentes na atmosfera, as quais diminuiriam a intensidade dos picos e aumentariam a intensidade do ruído, inviabilizando a medida.

Contudo, essa condição acarreta danos ao material analisado, por vezes mais intensos, por vezes menos. A desorção de água ligada fisicamente ou quimicamente e a decomposição total ou parcial de hidróxidos tornam a quantificação de óxidos e hidróxidos uma séria e controvertida questão.

### 3.2.5 Equipamentos e Operação

Um espectrômetro eletrônico com acessórios para Auger e XPS consiste em um sistema para produção de vácuo, uma fonte geradora de íons (para o “*sputtering*”), um canhão de elétrons (no caso do Auger) e uma fonte de raios X (no caso do XPS), ambos para a excitação da amostra, um porta-amostras, um conjunto de lentes, um analisador e, por fim, um detector <sup>(44)</sup>.

No caso do XPS, os elétrons emitidos a partir de um emissor termiônico (filamento de tungstênio) são acelerados contra um ânodo de Mg, produzindo os raios X, os quais são, então, dirigidos para a amostra. A energia e a largura da linha do raio X produzido a partir de um ânodo de magnésio são 1253,6 eV (Mg K $\alpha$ ) e 0,85 eV, respectivamente.

Para o Auger, a corrente aplicada sobre um emissor termiônico causa um aumento na temperatura do mesmo, gerando elétrons com energia suficiente para se soltarem e atingirem a amostra (alvo).

O processo de “*sputtering*” consiste em gerar íons através de colisões entre elétrons gerados a partir do aquecimento de um filamento (com energia em torno de 100 keV) e moléculas de um gás inerte e puro (geralmente argônio). Os íons formados (Ar<sup>+</sup>) são, então, acelerados (energia entre 0,5 e 5 keV aproximadamente) e focados em direção à amostra, criando uma cratera com diâmetro entre 0,1 e 5 mm.

O analisador de emprego mais comum é o de secção hemisférica (HSA), conforme apresentado na figura abaixo, ao longo do qual se dá o processo de desaceleração dos elétrons arrancados da amostra, promovendo, desse modo, a resolução de energia necessária para a interpretação dos espectros obtidos (principalmente no caso do XPS).

Dois modos de operação podem ser empregados para a análise: o modo da energia do analisador constante (CAE) e o modo da razão de refreamento constante (CRR).

No modo CAE, mais empregado no XPS, uma diferença de potencial constante é aplicada entre os dois hemisférios do analisador, permitindo somente a passagem de elétrons com um determinado valor de energia. Esses elétrons, então, são transmitidos, detectados e contados em um detector. Um gráfico de pulsos (de elétrons), contados em função do potencial aplicado no analisador, produz o espectro fotoeletrônico.

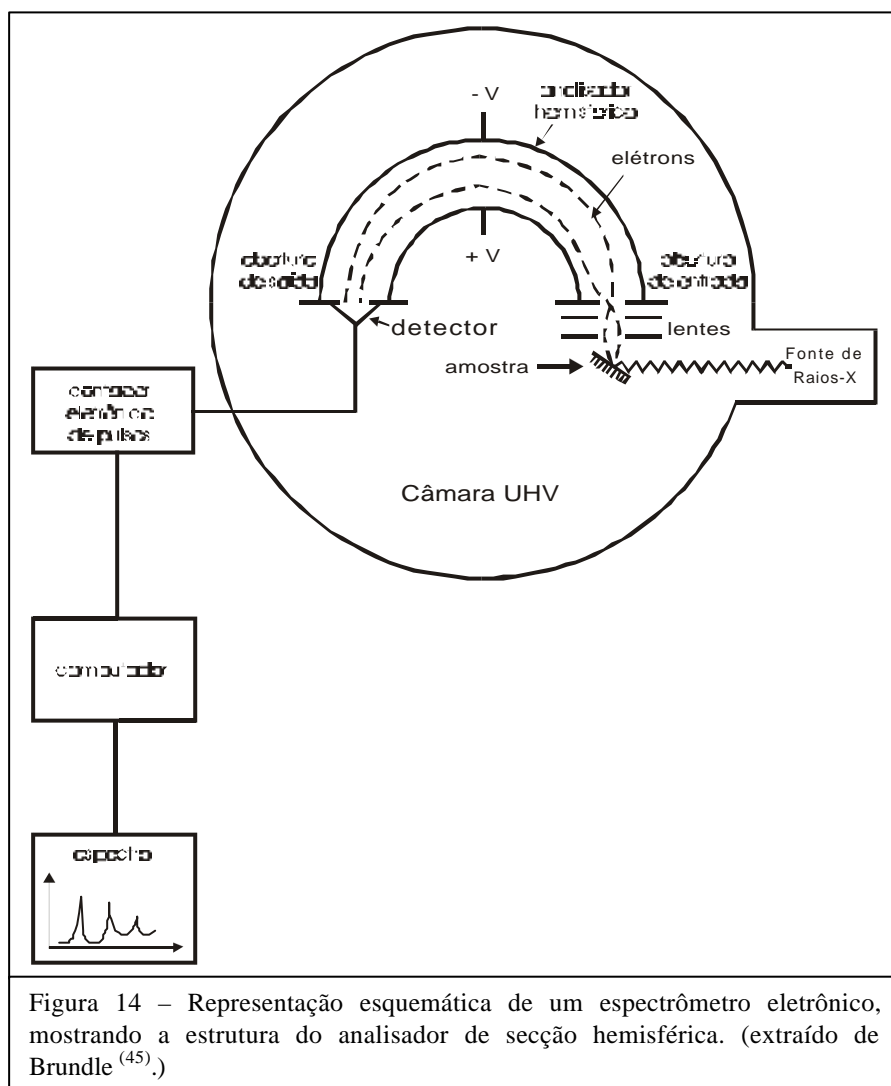


Figura 14 – Representação esquemática de um espectrômetro eletrônico, mostrando a estrutura do analisador de secção hemisférica. (extraído de Brundle <sup>(45)</sup>.)

Por sua vez, o modo CRR, mais empregado no Auger, consiste em varrer o potencial do analisador, de modo que a razão entre a energia cinética dos elétrons e a energia de saída do analisador seja constante.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ELETRODO DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho consistiu de um disco da liga 600, fornecido por Goodfellow, com uma área exposta de 0,07 cm<sup>2</sup>, embutido em uma base de teflon e rosqueado a uma haste de aço inoxidável adaptada a um rotor analítico. A composição química da liga, segundo o fabricante, é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1- Composição química da Liga 600.**

	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C	S	P
% massa	74,92	16,00	8,15	0,48	0,28	0,033	0,003	0,007

Foram também utilizados três eletrodos específicos, para cada um dos elementos majoritários constituintes da liga 600: para o níquel, empregou-se uma amostra de níquel eletrolítico, fornecida pela Prof. Dra. Jane Z. Ferreira do LACOR/UFRGS, com pureza de 99,9 %; para o cromo, utilizou-se uma amostra fornecida pelo Prof. Dr. H. Takenouti, do CNRS/França, com pureza de 99,7 % e para o ferro foi empregada uma amostra fornecida por Gallard-Schlesinger, com pureza de 99,999 %, todas as amostras com áreas iguais a do eletrodo da liga.

### 4.2 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

A preparação de um estado reprodutível da superfície, antes de cada experimento, é de particular importância para o estudo de superfícies metálicas e de filmes passivos (finos).

McIntyre e Chan <sup>(46)</sup> afirmam que os métodos pelos quais uma superfície é preparada antes do experimento têm efeito sobre a estrutura e a composição do óxido inicialmente formado. Superfícies preparadas através de polimento mecânico apresentam diferentes níveis de tensão e isso afeta a densidade e distribuição dos defeitos presentes na superfície, durante o início da formação de um filme. Além disso, Rousselet e colaboradores <sup>(49)</sup> constataram que diferentes graus de rugosidade da superfície da liga 600 influenciam a composição do filme de óxido formado.

Então, levando-se em consideração a influência do pré-tratamento sobre a reprodutibilidade dos experimentos, fez-se um estudo inicial para determinar

uma sistemática única de preparação do eletrodo de trabalho. Diferentes graus de polimento foram avaliados, empregando-se lixas de SiC com diferentes granulometrias (180, 320, 400, 600 e 1200) e pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ . A eletroredução, por sua vez, foi testada em diferentes potenciais (-1,2; -1,4; -1,6 e -2,0 V) e durante diferentes intervalos de tempo (10, 20, 30 e 60 min).

Observou-se que as curvas voltamétricas, obtidas a partir do tratamento catódico, nos potenciais de -1,2 e -1,4 V, durante qualquer um dos intervalos de tempo testados e no potencial de -1,6 V, para os intervalos inferiores a 30 minutos, apresentaram apenas um único pico anódico na região em torno de -0,3 V, com um grau de reprodutibilidade muito baixo. Por outro lado, as curvas obtidas a partir de 30 minutos de redução catódica a -1,6 V, apresentaram dois picos anódicos distintos, com uma reprodutibilidade melhor entre as curvas. Já no potencial de -2,0 V observou-se um comportamento semelhante ao obtido em -1,6 V, porém com uma grande formação de hidrogênio. Com relação ao polimento mecânico e visando obter uma reprodutibilidade satisfatória dos voltamogramas, constatou-se a necessidade de prosseguir até a lixa 1200, não sendo observada diferença significativa com relação ao emprego da pasta de diamante.

Assim, levando-se em consideração as informações obtidas e o seu grau de reprodutibilidade e a viabilidade prática de cada experimento, optou-se pela metodologia descrita a seguir. Antes de cada experimento o eletrodo foi polido em politriz com lixas de 180, 320, 400, 600 e 1200. A cada polimento o eletrodo foi girado 45°, prosseguindo-se o polimento até a obtenção de uma superfície que apresentasse apenas linhas paralelas. Ao final, o eletrodo foi lavado com acetona p.a. por 5 min, em ultra-som e enxaguado com H<sub>2</sub>O bidestilada. Após, o eletrodo recebeu um tratamento catódico, aplicando-se um potencial de -1,6 V, durante 30 minutos, na própria solução de trabalho, sob rotação de 2000 rpm e desarejamento, a fim de reduzir os filmes previamente formados ao ar. Constatou-se, também, que a reprodutibilidade das curvas foi melhor quando as medidas voltamétricas foram intercaladas com o polimento mecânico e o tratamento catódico.

### **4.3 SOLUÇÃO DE TRABALHO**

Em todos os ensaios, empregou-se uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M, acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até pH 2, preparada a partir de reagentes de pureza analítica e água bidestilada. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera desarejada com N<sub>2</sub> ultrapuro e à temperatura ambiente.

#### **4.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA**

A célula eletroquímica empregada consistiu de um balão cilíndrico de vidro tipo pyrex de 250 ml, com quatro entradas, sendo uma entrada para cada um dos eletrodos: de trabalho, de referência e auxiliar e uma entrada para o sistema de desarejamento. O eletrodo de referência empregado foi o eletrodo de calomelano saturado, cujo potencial, em relação à escala de hidrogênio, é de 0,241 V (a 25°C). No texto, todos os potenciais são referidos em relação ao eletrodo saturado de calomelano. O eletrodo auxiliar foi um fio de platina, de área suficientemente grande.

#### **4.5 MEDIDAS POTENCIODINÂMICAS**

As medidas potenciodinâmicas realizadas permitiram obter informações sobre o comportamento eletroquímico apresentado pela liga 600 e pelos elementos que a constituem individualmente, em meio de sulfato ácido. Verificou-se a influência do tratamento catódico prévio, da rotação do eletrodo, da velocidade de varredura, do potencial de reversão anódico e da ciclagem, sobre o comportamento apresentado por cada um dos sistemas estudados. Para os ensaios, fez-se uso de um bipotenciostato PINE, modelo AFRDE 4, acoplado a um rotor analítico da PINE e a um registrador XY BBC, modelo SE 780 para aquisição dos resultados.

#### **4.6 MEDIDAS POTENCIOSTÁTICAS**

Nas medidas potencioestáticas, após tratamento catódico (conforme item 4.2), o potencial foi varrido de um valor inicial até o potencial desejado e, então, mantido constante durante um intervalo de tempo (60 min), registrando-se a variação da densidade de corrente ao longo desse período de tempo. Os potenciais, retirados da curva de polarização experimental, foram aplicados a intervalos de 100 mV, ao longo de uma ampla faixa de potencial (-1,0 a 1,0 V). Através do conhecimento da variação da corrente, pôde-se avaliar o comportamento ativo-passivo da Liga 600 no meio escolhido, em diferentes sobrepotenciais.

#### **4.7 MEDIDAS DO POTENCIAL DE CORROSÃO**

Foi realizada a avaliação do potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), ao longo de um intervalo de tempo (2 horas) para a Liga 600 e para os seus principais constituintes, individualmente. Esse experimento permite avaliar a tendência dos materiais testados à passivação ou à dissolução, na ausência de uma polarização externa. Verificou-se a influência do tratamento catódico prévio e da rotação do eletrodo para cada um dos sistemas estudados.

## 4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de impedância foi empregada com dois objetivos:

- 1) Descrever o comportamento do sistema liga/filme/solução e suas transformações, ao longo de uma ampla faixa de potencial (-1,0 e 1,0  $V_{SCE}$ ), através da proposição de circuitos equivalentes adequados aos diferentes diagramas de impedância obtidos. Para tanto, as medidas de impedância foram realizadas sob condições estacionárias, em diferentes valores de potenciais, retirados da curva de polarização experimental, e aplicados em intervalos de 100 mV. Para a obtenção dos espectros de impedância, em cada um dos pontos de medida, fez-se, primeiramente, o tratamento catódico da superfície do eletrodo de trabalho (conforme já descrito anteriormente) seguido pela varredura do potencial a 20 mV/s, sob rotação de 1000 rpm e desarejamento, até o potencial de medida desejado, mantendo-se o mesmo constante neste valor por 60 minutos, para estabilização da corrente.

Após esse tempo, observou-se que a corrente continuava a cair, mas com uma velocidade bastante lenta, garantindo, dessa forma, um estado quase estacionário para o sistema e uma boa reprodutibilidade nos diagramas obtidos.

As medidas de impedância, nos diferentes potenciais, foram realizadas numa faixa de frequência de 100 kHz a 1 mHz, com uma amplitude na onda senoidal do potencial de 10 mV, empregando um potenciostato Omnimetra, modelo PG 19, acoplado a um analisador de resposta em frequência HF Schumberger-Solartron, modelo 1250, e a um osciloscópio. Após, os dados obtidos foram digitados em uma planilha no formato *excel* e a interpretação dos diagramas obtidos foi feita com o emprego do programa ZsimpWin, versão 2.00, possibilitando, dessa forma, a proposição do(s) circuito(s) equivalente(s) que melhor simulam os espectros experimentais e a determinação dos valores dos componentes elétricos para cada circuito.

- 2) Estudar as propriedades semicondutoras dos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio de sulfato ácido. Para isso, o eletrodo sofreu inicialmente um tratamento catódico (conforme já descrito) e, então, foi polarizado, por um intervalo de tempo de 60 minutos, no potencial de formação do filme desejado. Como a zona

passiva se estende de aproximadamente 0,2 V a 0,8 V, os filmes passivos estudados foram formados a 0,2 V; 0,4 V e 0,7 V.

As medidas de capacitância foram realizadas na frequência de 1 kHz, ao longo de uma faixa de potencial entre 0,7 e -1,2 V, aplicando-se uma amplitude de 10 mV na onda de perturbação. A polarização foi aplicada em deslocamentos sucessivos, de 50 mV, na direção catódica, iniciando-se a partir do potencial de 0,7 V. Empregou-se um potenciostato da EGG-PAR, modelo 273, acoplado a um detector de dupla fase (Brookdeal 5208), com uma oscilação interna de trabalho ao longo de uma ampla faixa de frequência (100 kHz a 5Hz).

#### 4.9 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA AUGER (AES)/ ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Um estudo analítico dos filmes formados sob diferentes condições (Quadro III) foi realizado empregando-se as técnicas espectroscópicas Auger e XPS. Ambas forneceram informações complementares para a caracterização química dos mesmos.

A espectroscopia Auger, combinada com o processo de “*sputtering*”, permitiu a obtenção do perfil da composição química ao longo da profundidade dos filmes, além da estimativa da espessura dos mesmos. O XPS, por outro lado, possibilitou o conhecimento dos estados químicos das espécies presentes em cada filme.

**Quadro III – Condições de Estudo.**

Amostra	Condição
1	Filme formado ao ar
2	Filme eletroreduzido (-1,6 V / 30 min)
3	Filme formado em solução (- 0,4 V / 60 min)
4	Filme formado em solução ( 0,2 V / 60 min)
5	Filme formado em solução ( 0,4 V / 60 min)
6	Filme formado em solução ( 0,7 V / 60 min)
7	Filme formado em solução ( 1,4 V / 60 min)
8	Filme formado ao ar ( 450 °C / 2 horas)

Ambas as análises espectroscópicas foram realizadas empregando-se um espectrômetro VG Scientific (Microlab – 310F).

As medidas de Auger foram realizadas usando um feixe de elétrons de alta energia (10 keV), sob um ângulo de incidência com a superfície da amostra de 60°. O analisador hemisférico operou com o modo da razão de refreamento constante (CRR = 4 eV) com resolução energética de 0,2 %.

O valor do ângulo entre a superfície da amostra e o feixe de elétrons emitidos (entrada no analisador) foi de 50°. A calibração do analisador foi feita de acordo com os seguintes valores de energia: Cu LMM a 918,62 eV, Ag MNN a 357,802 eV e Au NVV a 70,1 eV.

O “*sputtering*” foi realizado sob pressão de  $10^{-7}$  mbar, usando íons de argônio com energia de 3 keV, sob um ângulo de incidência 50° e uma densidade de corrente de aproximadamente  $0,75 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Sob essas condições, a velocidade calculada do “*sputtering*” foi de aproximadamente 1,8 nm/min. A área usada para análise foi uma cratera com um diâmetro de 0,5 mm e o feixe de elétrons incidente teve uma resolução espacial de aproximadamente 100 nm e foi mantido alinhado com o centro da região a ser analisada. Embora a rugosidade da superfície aumente com a profundidade analisada do filme, a alta resolução espacial do feixe de elétrons limita os efeitos deletérios causados por um longo tempo de “*sputtering*”.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, com boa reprodutibilidade.

O número de elétrons emitidos de um certo elemento, em um dado volume do material analisado, é proporcional ao número de átomos desse elemento no volume amostrado. Contudo, raramente uma relação simples e direta pode ser feita, no cálculo da concentração de uma espécie, a partir do espectro obtido. Do número total de elétrons ejetados, somente uma fração escapa da amostra sem perder energia característica. O restante contribui para a formação do ruído de fundo. Esse processo deve ser levado em consideração na determinação da concentração atômica de cada elemento presente na amostra analisada, tanto por XPS, quanto por Auger. A equação de quantificação é, então, modificada pela inclusão de um termo que relaciona a intensidade espectral de um dado elemento, presente em uma matriz pura (elemento ou composto), onde esse elemento encontra-se homoganeamente distribuído, com a intensidade desse elemento em uma amostra desconhecida. Se o elemento não estiver homoganeamente distribuído no material analisado, a percentagem de elétrons que escapa da amostra sem perder energia varia.

Para garantir que as informações obtidas sejam quantitativas, as medidas com padrões e amostras devem ser realizadas mantendo-se rigorosamente constantes todos os parâmetros experimentais.

Assim, após a subtração do ruído de fundo (através do algoritmo de Shirley), a intensidade de cada pico ( $I_i$ ) obtido no espectro da amostra é relacionada com a concentração atômica desse elemento ( $X_i$ ) expresso em %, através da equação abaixo:

$$[X_i] \% = \frac{F_i I_i / S_i}{\sum_{j=1}^n F_j I_j / S_j} \quad (15)$$

onde  $i$  é o elemento analisado em uma amostra constituída por  $j$  elementos,  $F_i$  é o “fator matriz” do elemento  $i$  na amostra e  $S_i$  é a intensidade normalizada do elemento  $i$  puro.

O “fator matriz” é um termo de correção incluído na equação a fim de se obter uma maior precisão na estimativa da concentração atômica. Ele descreve a diferença entre a intensidade de um dado elemento em uma matriz pura  $M$  desse elemento (padrão) e a intensidade desse mesmo elemento presente em uma amostra desconhecida, liga ( $L$ ).

Os principais picos usados para a determinação do percentual atômico, no presente trabalho, foram: O  $KL_1$  a 513 eV, Fe  $LM_4$  a 647 eV, Ni  $LM_2$  a 842 eV e Cr  $LM_2$  a 527 eV.

A espessura dos filmes formados foi determinada a partir do valor da velocidade do processo de “*sputtering*” usado no Auger. O valor da espessura de uma monocamada de um filme formado sobre a liga 600 foi considerado como sendo  $0,215 \pm 0,03$  nm, assumindo uma mistura de  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e NiO, de acordo com Cunha Belo e colaboradores<sup>(47)</sup>.

As medidas de XPS foram realizadas sobre a superfície de cada amostra, antes do “*sputtering*”, empregando, como fonte de raios X, um ânodo de magnésio (90 % ,  $h\nu = 1256,6$  eV). O analisador operou com o modo da energia constante (CAE = 30 eV), com resolução energética de  $\sim 1$  eV. O valor do ângulo ( $\theta$ ) entre a entrada no analisador e a superfície da amostra foi de  $50^\circ$ . A pressão dentro da câmara foi de  $10^{-7}$  mbar.

Após a aquisição do espectro, fez-se a subtração do ruído de fundo empregando o algoritmo de Shirley, seguida pela deconvolução dos picos, permitindo, assim, a identificação dos picos dos metais e dos óxidos correspondentes a cada elemento. A quantificação relativa de cada um seguiu a mesma metodologia descrita para o Auger.

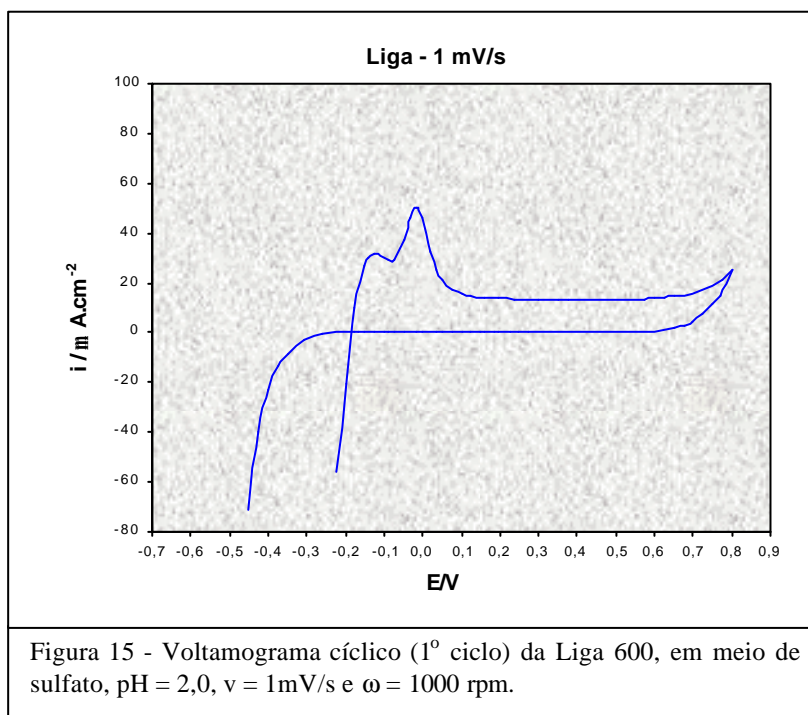


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Figura 15 mostra uma curva voltamétrica (1º ciclo) da Liga 600 em solução ácida de sulfato, pH=2,0, em atmosfera desarejada e à temperatura ambiente. O voltamograma foi obtido entre os limites de -1,6 V a 0,8 V, com uma velocidade de varredura do potencial de 1 mV/s e uma velocidade de rotação do eletrodo de 1000 rpm.

A curva apresenta para a região ativa dois picos anódicos (picos I e II), situados em aproximadamente -125 mV e -15 mV, com uma densidade de corrente associada de 32  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e de 49  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Após o pico II, observa-se uma região passiva que se estende de aproximadamente 100 a 700 mV, com uma densidade de corrente constante, de aproximadamente 14  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Quando o sentido da varredura é invertido, nenhum pico catódico pode ser observado. O aumento da corrente catódica que se observa para a região de potenciais que se estende a partir de -300 mV, na direção catódica, está associado com a reação de evolução de hidrogênio, que se torna mais intensa, a medida que o potencial se torna mais negativo. Outra constatação feita, a partir da curva voltamétrica da Figura 15, é a existência de uma histerese na região catódica de potenciais. Essa histerese é uma importante evidência de que o filme de óxido anodicamente formado não foi totalmente reduzido durante a varredura catódica, fazendo com que a corrente na volta seja menor do que na varredura direta.



A Figura 16 exibe a influência da velocidade de varredura do potencial sobre o comportamento da Liga 600, para o primeiro ciclo de varredura. Três diferentes velocidades foram empregadas: 1 mV/s, 10 mV/s e 100 mV/s. A partir dos voltamogramas obtidos, pode-se observar um aumento na sobreposição dos picos anódicos com o aumento da velocidade de varredura, tornando ainda mais complexa a caracterização das reações anódicas representadas pelos mesmos picos. Além disso, ocorre uma inversão na intensidade dos picos para 10 e 100 mV/s, em relação ao verificado para 1 mV/s. Ao variar a velocidade de varredura, verifica-se que, à medida que a mesma aumenta, as densidades de corrente dos picos anódicos e da região passiva também aumentam. Além disso, os potenciais dos picos anódicos e o potencial que marca o início da região passiva se deslocam para valores mais positivos. Isso ocorre em função de que, com o aumento da velocidade, a superfície reacional da liga permanece menos tempo em um dado potencial, retardando o processo de formação de um filme com características passivas e fazendo com que a queda da corrente ocorra em potenciais mais elevados.

Um exame da variação da carga elétrica dos picos I e II, nas diferentes velocidades de varredura empregadas, revela que há uma diminuição considerável da carga nos processos envolvendo os dois picos, com o aumento da velocidade. Assim, para o pico I, observou-se que a carga diminui de aproximadamente  $3,8 \text{ mC/cm}^2$  ( $v = 1 \text{ mV/s}$ ) para  $0,6 \text{ mC/cm}^2$  ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ) e para o pico II, de  $6,6 \text{ mC/cm}^2$  ( $v = 1 \text{ mV/s}$ ) para  $0,5 \text{ mC/cm}^2$  ( $v = 100 \text{ mV/s}$ ). Com isso, pode-se supor que a carga passada em velocidades de varredura mais elevadas não é o suficiente para formar um filme com propriedades suficientemente protetoras, como também foi observado por Ijzermans <sup>(15)</sup> ao estudar o efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento anódico do níquel em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

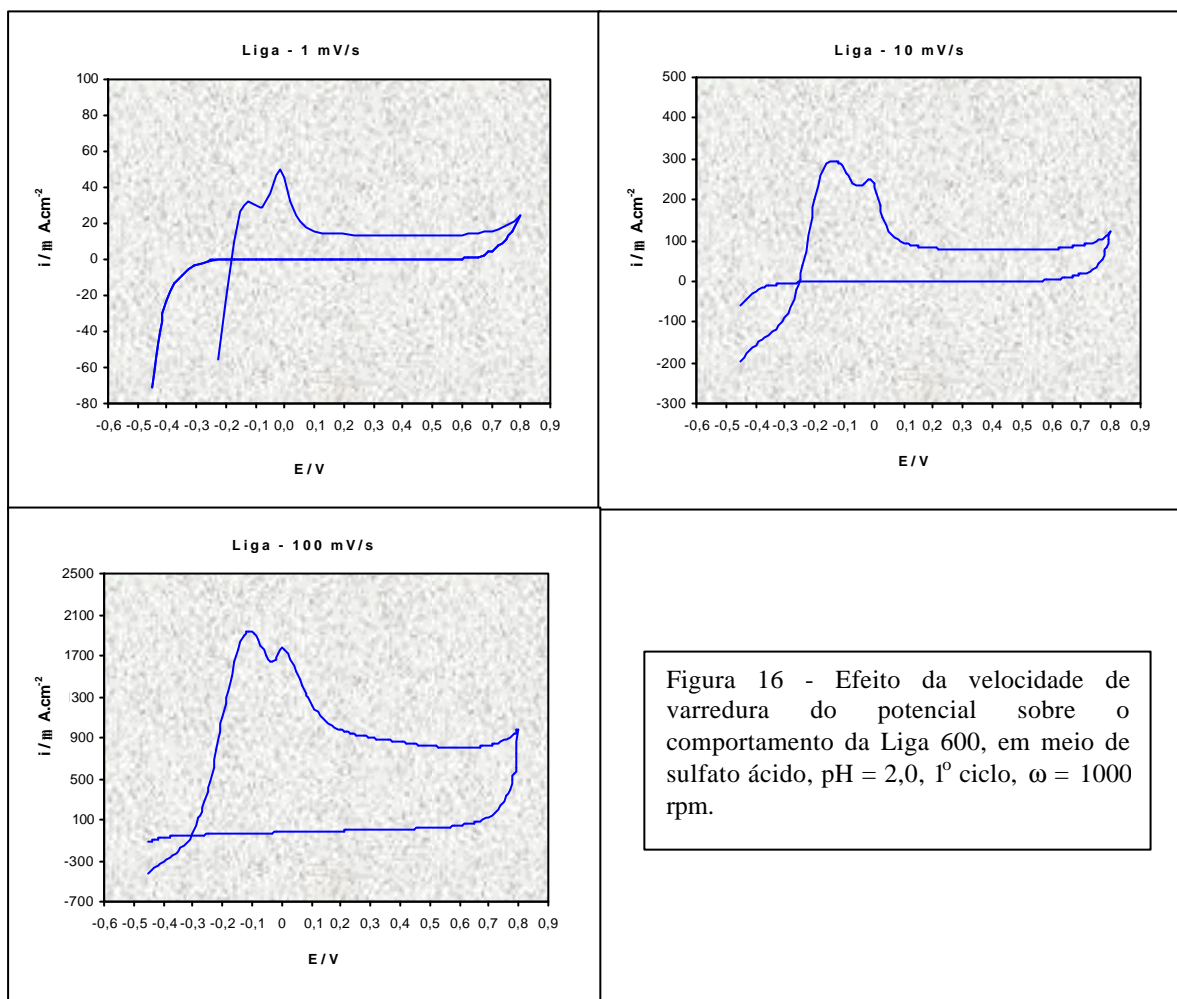


Figura 16 - Efeito da velocidade de varredura do potencial sobre o comportamento da Liga 600, em meio de sulfato ácido, pH = 2,0, 1º ciclo,  $\omega = 1000$  rpm.

A Figura 17 mostra o efeito da ciclagem sobre o perfil voltamétrico apresentado pela Liga 600, em solução ácida de sulfato. Foram empregadas três velocidades de varredura e foram registrados 10 ciclos, para cada velocidade utilizada. A Figura exibe os dois primeiros ciclos para as três velocidades e para as velocidades de 10 e 100 mV/s é apresentado, também, o 5º ciclo. Para todas as velocidades empregadas, pode-se observar um decréscimo nas densidades de corrente anódicas, com a ciclagem contínua de potenciais, tanto para os picos quanto para a região passiva. Por outro lado, nenhuma diferença significativa foi observada para as densidades de corrente catódicas. Esse fato sugere que os produtos formados durante a varredura direta não são totalmente reduzidos na varredura inversa, permanecendo sempre algum tipo de filme residual sobre a superfície da liga, cujo caráter protetor e/ou sua espessura parecem aumentar, uma vez que as densidades de corrente tendem a diminuir com a ciclagem contínua do potencial.

Para a velocidade de 1 mV/s, a partir do 3º ciclo e para toda a região de potenciais estudada, a corrente anódica se manteve constante e em valores muito baixos ( $\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), não sendo possível discernir qualquer pico anódico. Esse comportamento indica a formação de um filme estável na superfície da liga.

Por outro lado, para as velocidades de 10 e 100 mV/s, observou-se um deslocamento dos potenciais dos picos para valores mais negativos, com conseqüente desaparecimento do pico II. Esse comportamento, de não polarização dos processos anódicos, parece contrariar o esperado, com base no comportamento observado para as densidades de corrente. Além disso, observa-se que o 5º ciclo, conforme mostrado para as velocidades de 10 mV/s e 100 mV/s, apresenta um perfil estável e idêntico ao verificado para o 1º ciclo obtido para a liga, sem a realização prévia do tratamento catódico, conforme mostra a Figura 18. Pode-se, então, considerar que, paralelamente ao espessamento do filme passivo e do aumento do seu caráter protetor, com a ciclagem contínua do potencial, ocorrem alterações estruturais e químicas no interior do filme. No entanto, devido à sobreposição dos picos anódicos, em virtude da provável dissolução simultânea, mas possivelmente diferenciada, do ferro, do níquel e do cromo, a interpretação das características de cada filme de óxido formado é um processo bastante complexo, senão inviável.

Foi possível constatar também que os valores dos potenciais dos picos I e II, para o primeiro ciclo, apresentados para a Liga 600 e para o níquel puro são muito próximos (aproximadamente -140 e 20 mV, respectivamente) considerando a mesma velocidade de varredura. Por outro lado, o valor do potencial do único pico apresentado para a Liga 600, quando o voltamograma alcança um perfil estável (a partir do 5º ciclo), está muito próximo do pico anódico (-270 mV) observado para o cromo puro, após a realização de sucessivas ciclagens do potencial. Isto leva a propor a possibilidade de haver um enriquecimento em cromo na superfície da liga, ao longo da ciclagem. Além disso, observou-se que, ao contrário do que foi visto para o níquel, a reprodutibilidade dos primeiros voltamogramas, tanto para a Liga 600, quanto para o cromo, é muito baixa, evidenciando, novamente, a forte influência do cromo sobre o comportamento ativo-passivo exibido pela Liga 600, como já demonstrado em trabalhos realizados com ligas de Fe-Cr<sup>(22,50-53)</sup> e de Ni-Cr<sup>(23,31)</sup>, com uma concentração crítica de cromo, em geral, superior a 13%. Segundo Keddan et. al.<sup>(51)</sup>, estudar o comportamento ativo do cromo não é tarefa fácil e sua curva de polarização não é facilmente reprodutível. Observou-se, também que os resultados dependem da origem (preparação e tratamentos iniciais) do material.

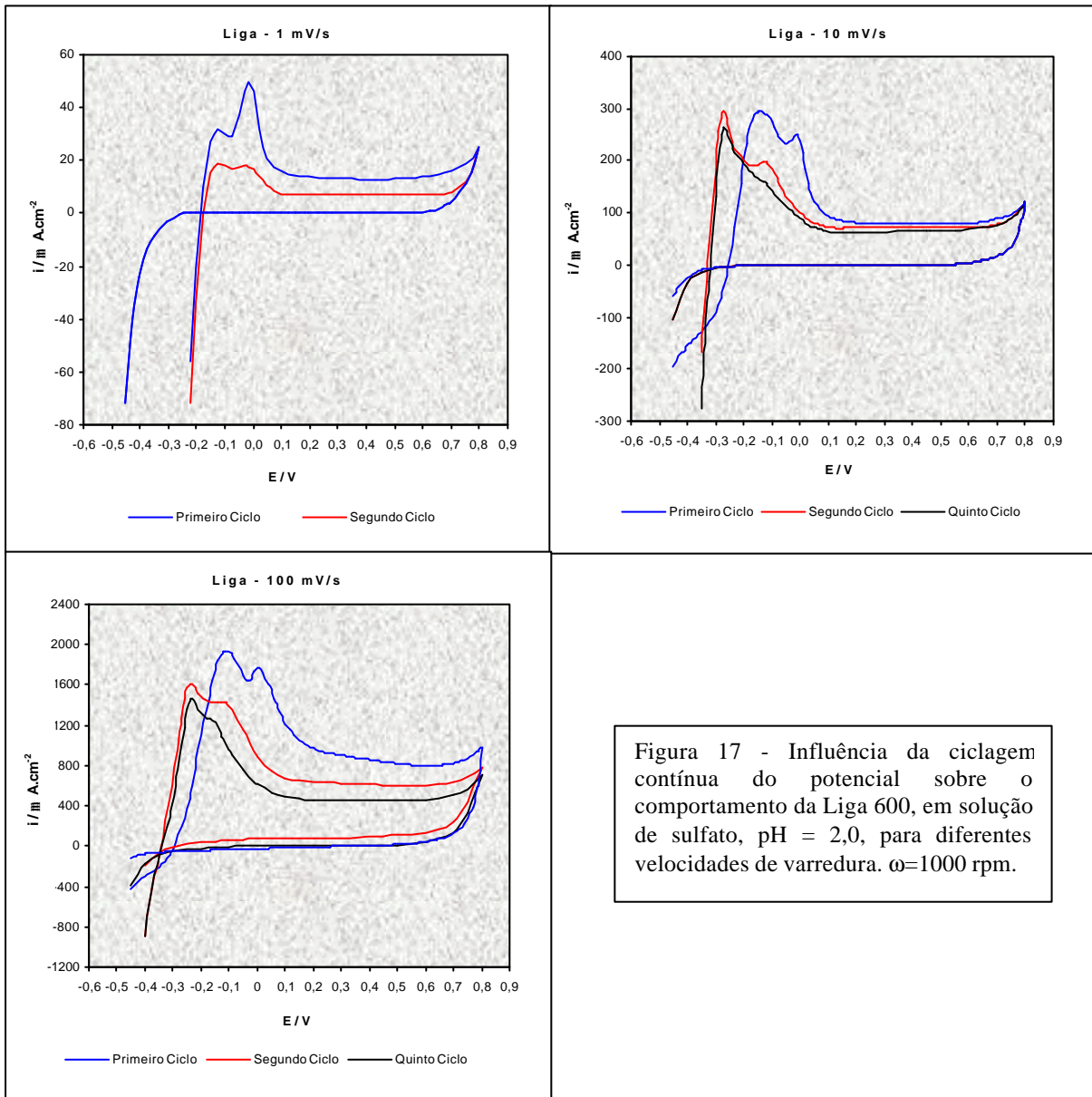
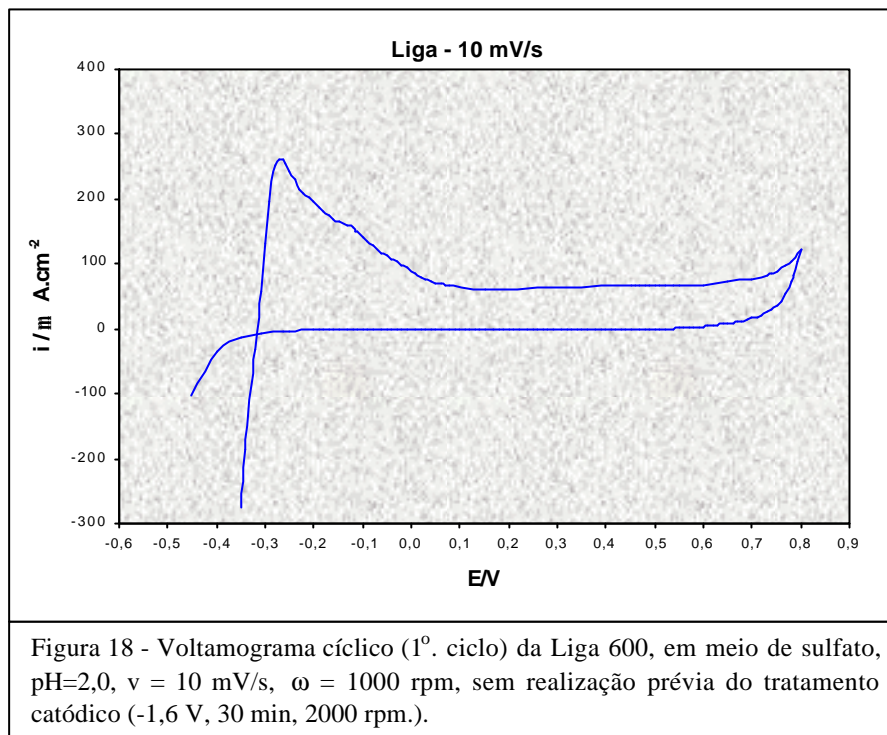


Figura 17 - Influência da ciclagem contínua do potencial sobre o comportamento da Liga 600, em solução de sulfato, pH = 2,0, para diferentes velocidades de varredura.  $\omega=1000$  rpm.

De fato, torna-se necessário empregar outros tipos de técnicas *“in situ”*, tais como elipsometria, microbalança de quartzo, eletrodos de disco e anel e/ou espectroscopias para uma identificação mais precisa das reações e espécies envolvidas na região de cada pico apresentado.



A influência da velocidade de rotação do eletrodo sobre a forma do voltamograma obtido para a Liga 600, a  $10 \text{ mV/s}$ , foi verificada empregando-se diferentes valores (500, 1000, 2000 e 3000 rpm). Como era previsto, não foi observada uma influência significativa da rotação do eletrodo sobre as densidades de corrente e sobre os potenciais dos picos anódicos e da região passiva. Tal comportamento sugere que o transporte de massa na solução não exerce influência ou que, pelo menos, não é um fator importante no comportamento ativo-passivo da Liga 600 em solução ácida de sulfato. Isso se deve, muito provavelmente, ao fato de que as reações envolvidas ocorrem no estado sólido, não havendo uma passagem significativa de material da superfície da liga para a solução, como pode ser constatado pelos baixos valores de densidade de corrente apresentadas pelos picos anódicos ( $\sim 250 \mu\text{A/cm}^2$ ). Assim, a difusão não é um fator limitante na velocidade de dissolução da Liga 600, nas condições de estudo. Apesar disso, optou-se por realizar os experimentos a 1000 rpm, pois a rotação do eletrodo, além de melhorar a definição dos picos e garantir uma homogeneização da solução em contato com a superfície do eletrodo, auxilia na remoção das bolhas de hidrogênio geradas durante a prévia eletroredução da superfície da liga, as quais podem reduzir a área útil do eletrodo.



Para se ter uma melhor compreensão da formação de um filme passivo sobre a superfície de uma liga, é importante conhecer o comportamento eletroquímico apresentado pelos elementos majoritários constituintes da mesma, quando puros e submetidos às mesmas condições experimentais empregadas no estudo da liga. Apesar disso, nem sempre o comportamento apresentado por uma liga pode ser previsto simplesmente a partir do verificado para os seus metais formadores, quando puros. Ao longo dos últimos trinta anos, muita atenção têm sido dedicada ao estudo do ferro e do níquel puros. Por outro lado, poucos estudos sistemáticos têm sido realizados com o cromo puro, sendo pois escassas as informações sobre os mecanismos de dissolução e de passivação desse metal.

A Figura 19 apresenta curvas voltamétricas obtidas para o 1º ciclo (com  $v = 10 \text{ mV/s}$ ), na faixa de potencial de  $-1,6 \text{ V}$  a  $2,0 \text{ V}$ , para a Liga 600 e ainda níquel, cromo e ferro puros.

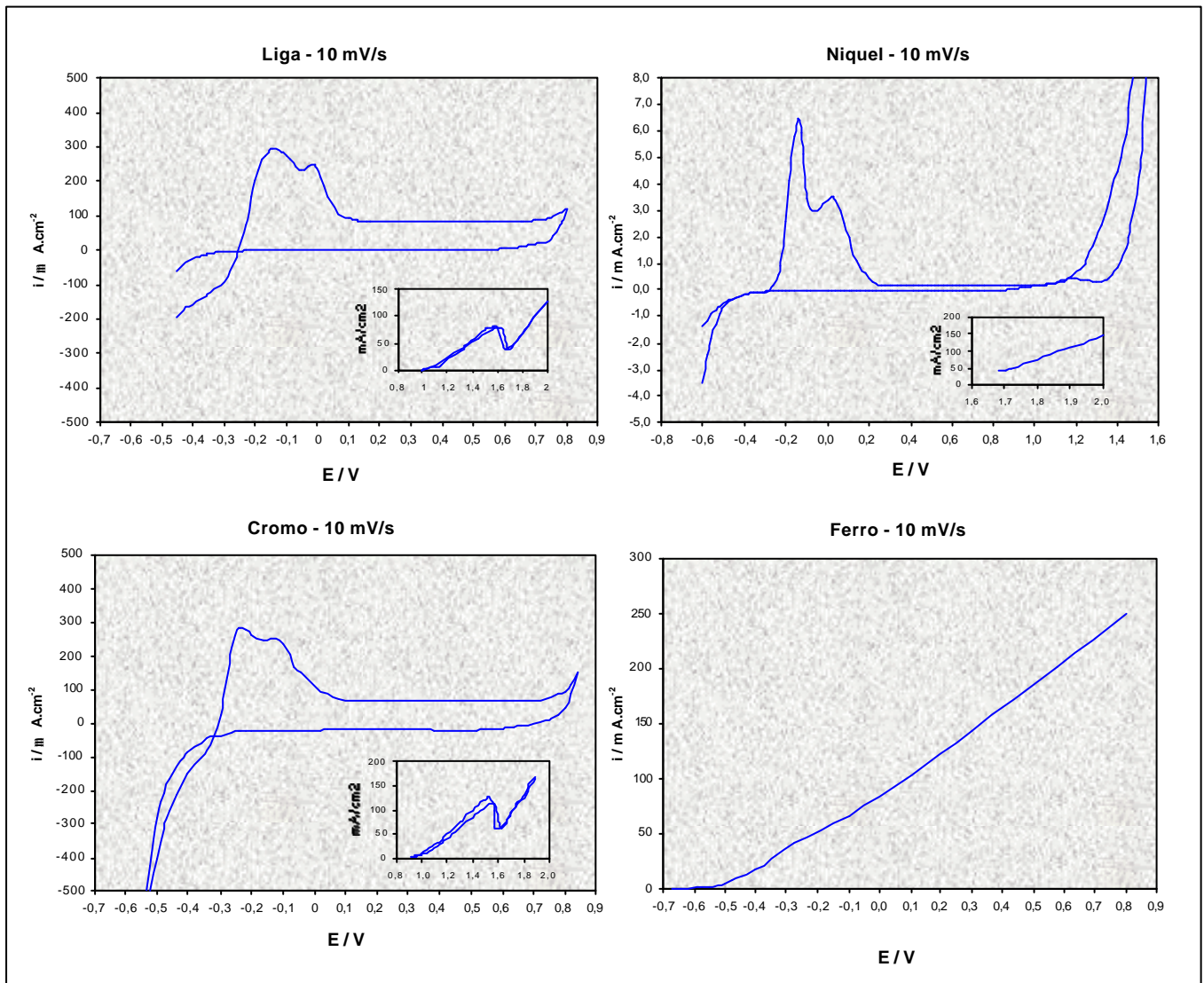


Figura 19 - Curvas voltamétricas obtidas para a Liga 600, níquel, cromo e ferro puros, em solução de sulfato,  $\text{pH}=2,0$ , 1º ciclo,  $v = 10 \text{ mV/s}$ ,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ .

Observa-se que, para as condições empregadas, o ferro apresentou dissolução ativa com queda ôhmica, indicando a formação de um filme não protetor, ou talvez de um controle na solução, pois trabalhos na literatura mostram que a passivação do ferro em ácido sulfúrico se dá pelo mecanismo da dissolução-precipitação<sup>(54)</sup>.

O níquel e o cromo, por outro lado, apresentaram um comportamento típico ativo-passivo, semelhante ao verificado para a Liga 600, e ambos apresentaram dois picos anódicos para o primeiro ciclo. No caso do níquel, os picos situaram-se, aproximadamente, em -140 e 20 mV, com uma densidade de corrente associada de 6,4 mA/cm<sup>2</sup> e de 3,5 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. No caso do cromo, os picos situaram-se em aproximadamente, -230 e -130 mV, com uma densidade de corrente associada de 286 e 257 μA/cm<sup>2</sup>. O domínio da região passiva do níquel está situado entre aproximadamente 0,2 e 1,2 V com uma densidade de corrente de 170 μA/cm<sup>2</sup>, enquanto que, para o cromo, a faixa passiva se estende de aproximadamente 0,1 a 0,8 V, com uma densidade de corrente em torno de 67 μA/cm<sup>2</sup>.

Uma estimativa da constante de Tafel (dE/dlogi) para a região de dissolução ativa da Liga 600, obtida a partir da curva de polarização anódica realizada a 1 mV/s, revelou um valor aproximado de 42 mV/dec. Esse resultado está em bom acordo com os valores encontrados na literatura para o ferro<sup>(54)</sup> e para o níquel<sup>(11,12)</sup>, em meio de ácido sulfúrico, e sugere que a liga, nessa região de potencial, se dissolve anodicamente, gerando cátions divalentes (M<sup>+2</sup>), de acordo com o mecanismo estabelecido para a dissolução ativa do ferro<sup>(54)</sup> e do níquel<sup>(11)</sup>. Kwastek e col.<sup>(29)</sup>, investigando a formação de um filme superficial sobre a Liga 600, em meio de ácido sulfúrico, constataram que, de forma semelhante ao presente estudo, a mesma se dissolve anodicamente, com valores de corrente muito baixos, originando como produto final íons divalentes.

Pode-se observar que a região passiva da liga corresponde à região onde níquel e cromo também estão passivos. Além disso, o comportamento passivo verificado para a liga (em termos de domínio e de densidade de corrente), nas condições estudadas, é muito semelhante ao comportamento apresentado pelo cromo puro. Já na região ativa, constata-se que os potenciais dos picos anódicos, para o 1º ciclo, são semelhantes aos verificados para o níquel puro. No entanto, os valores das densidades de corrente verificados para a liga são consideravelmente menores (cerca de 20 vezes) do que os valores do níquel, mas muito semelhantes aos verificados para o cromo puro.

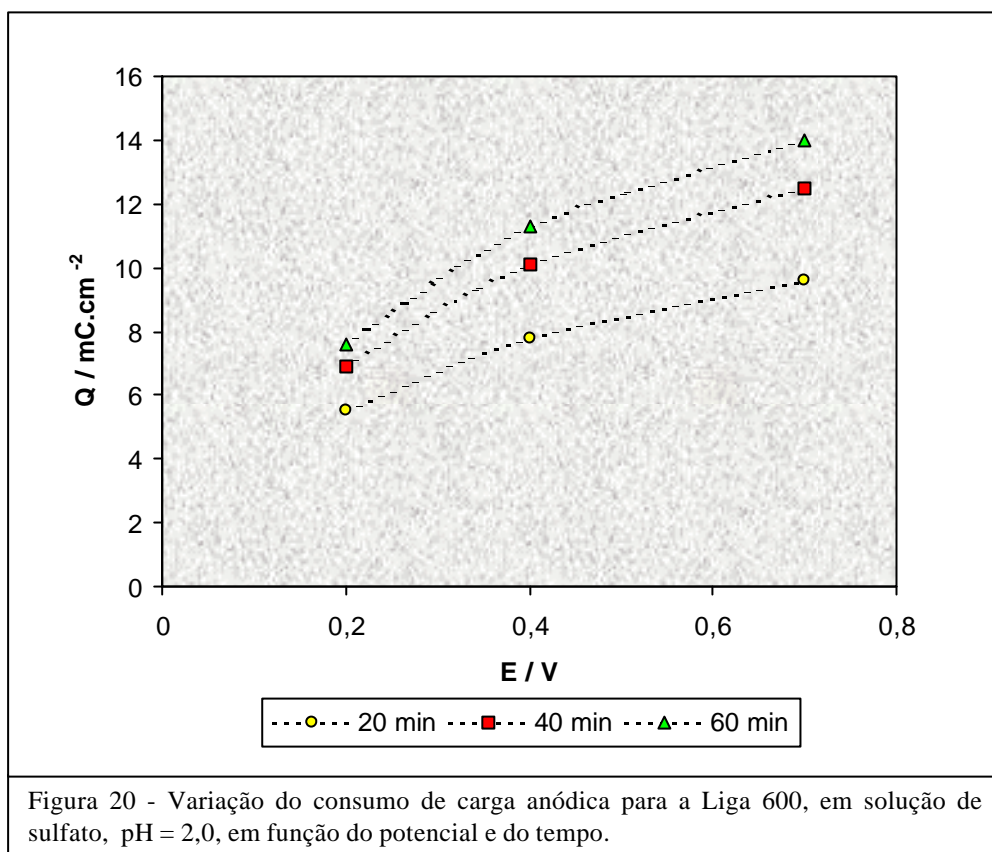


Todas essas observações enfatizam que o comportamento ativo-passivo apresentado pela liga é essencialmente influenciado pelo comportamento do cromo, como já postulado por outros autores <sup>(22,50-53)</sup> para concentrações deste metal na liga superiores a 12 %. Cunha Belo e col. <sup>(31)</sup>, estudando as propriedades apresentadas pelos filmes formados sobre a Liga 600, em meio de borato, verificaram que a região passiva se estende de -0,4 a 0,3V, com o cromo sendo o responsável pela passividade na região de baixos potenciais e o ferro e o níquel na região de altos potenciais.

No presente trabalho, a corrente que se mantém constante na região passiva, passa a aumentar rapidamente com o aumento do potencial (para  $E > 0,8V$ ), evidenciando uma zona de dissolução transpassiva, considerada <sup>(10)</sup> como a soma das correntes de dissolução do filme passivo e do metal, exposto através dos poros criados. Esse aumento no valor da corrente se estende até o potencial de 1,6V (em torno de  $70 \text{ mA/cm}^2$ ), a partir do qual a mesma passa a decrescer, assinalando o estabelecimento de uma segunda passividade, geralmente atribuída <sup>(13,19)</sup> à formação de um óxido de maior valência. Cabe ressaltar que, conforme mostra a Figura 19, níquel e cromo também apresentam uma dissolução transpassiva na região de potenciais acima de 0,8 V em todas as velocidades de varredura empregadas. No entanto, de forma diferente ao observado para a liga, o cromo só apresenta passividade secundária para as velocidades superiores a 10 mV/s e o níquel somente para velocidades inferiores a esse valor. No caso do níquel, esse comportamento foi também observado por Ijzermans <sup>(15)</sup> em seu estudo sobre o efeito da velocidade de varredura sobre as curvas de polarização desse metal em ácido sulfúrico.

A reação de evolução de oxigênio (para a liga) foi observada somente para a região posterior à da passividade secundária, com uma intensa oscilação na corrente sendo registrada. O exame da superfície do eletrodo, após a sua retirada da solução, revelou a presença de um filme (espesso, enegrecido e gelatinoso) aderido à superfície da liga e de uma intensa corrosão localizada, tornando possível a visualização da superfície brilhante da liga. Verificou-se, também, uma orientação cristalográfica dos pites formados.

A Figura 20 apresenta a variação do consumo da carga anódica durante a polarização da Liga 600, em meio ácido, em três diferentes potenciais situados dentro da região passiva (0,2 , 0,4 e 0,7 V), em função do tempo de anodização. Observou-se um aumento na quantidade de carga consumida, em relação ao potencial de formação e ao tempo de anodização, sugerindo que o espessamento do filme passivo ocorre com ambos (potencial e tempo).



Assumindo que 100 % da corrente medida é empregada na formação do filme, torna-se possível estimar a espessura do mesmo, em cada potencial e em cada intervalo de tempo examinados. Para o cálculo, considerou-se que 12,06 mC/cm<sup>2</sup> corresponde à, aproximadamente, uma espessura média de 6,21 nm de um óxido do tipo espinélio, contendo níquel, cromo e ferro <sup>(53)</sup>. A partir da Tabela 2, pode-se verificar que as espessuras estimadas coulometricamente, excedem às estimadas através da espectroscopia Auger.

**Tabela 2 - Espessura do filme passivo, estimada por coulometria, em função do potencial de formação e do tempo de anodização, para a Liga 600, em solução de sulfato, pH=2,0.**

E (V)	Espessura Estimada do Filme (nm)			Auger
	20 min	40 min	60 min	
0,2	2,8	3,5	3,9	1,2
0,4	4,0	5,2	5,8	1,5
0,7	4,9	6,4	7,2	1,8

Esse resultado indica que somente parte da carga medida é empregada na formação e crescimento do filme passivo, o restante devendo corresponder à simultânea dissolução dos constituintes da liga. Reforça-se, porém, a idéia de

que os filmes formados sobre a Liga 600, nas condições estudadas, são consideravelmente finos.

## 5.2 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO

Essa abordagem permite avaliar a tendência da Liga 600 e dos seus principais constituintes (níquel, cromo e ferro) à passivação ou à dissolução, quando imersos em uma solução de sulfato de sódio 0,5 M, pH=2,0, na ausência de uma polarização externa.

As Figuras 21 e 22 apresentam a variação do potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) ao longo do tempo (2 h), medida para a Liga 600, níquel, cromo e ferro, em função da rotação do eletrodo e do prévio tratamento catódico da superfície de cada eletrodo (-1,6 V, 30 min, 2000 rpm).

Com relação ao ferro, observa-se que o potencial de corrosão, inicialmente em torno de -580 mV (para os ensaios sem eletroredução), decaiu lentamente ao longo do tempo avaliado, até o valor aproximado de -620 mV, o qual corresponde ao início da região de dissolução, conforme mostra o voltamograma do ferro em solução de sulfato, pH=2,0 (Figura 19). Nenhuma diferença significativa pode ser constatada com relação à rotação do eletrodo e ao pré-tratamento catódico. Esses resultados sugerem que os filmes formados sobre a superfície do ferro, tanto ao ar quanto em solução, não são muito estáveis no meio estudado e acabam sofrendo alguma dissolução, o que acarreta uma queda no potencial de corrosão. Após a retirada do eletrodo da solução, observou-se que sua superfície apresentava um fino depósito enegrecido, confirmando a hipótese de um ataque da superfície metálica.

O cromo, por outro lado, apresentou um comportamento contrário ao do ferro. Seu potencial de corrosão, inicialmente em torno de -350 mV (nos casos de não eletroredução), aumentou continuamente ao longo do tempo de avaliação, até uma faixa de -110 a -140 mV. Tais valores correspondem, aproximadamente, ao potencial do pico anódico II que leva à passivação, observado para os primeiros voltamogramas obtidos para o cromo em solução de sulfato, pH=2,0 (Figura 19). Nenhuma diferença significativa foi observada com relação à rotação do eletrodo e ao tratamento catódico prévio. Esses resultados evidenciam claramente o caráter protetor do filme formado sobre o cromo, tanto ao ar, quanto em solução, no meio estudado. Ao ser retirada da solução, a superfície do eletrodo apresentou-se tão brilhante quanto no início do ensaio.

Com relação ao níquel, observa-se que o valor do potencial de corrosão, inicialmente em torno de -300 mV (sem eletroredução) aumentou rapidamente

(~ 5 min), se mantendo estável dentro de uma faixa de -200 a -280 mV, durante todo o intervalo de tempo avaliado. Apesar desse valor corresponder à parte ascendente do primeiro pico anódico, que leva à dissolução (Figura 19), tal processo não foi evidenciado através da avaliação do potencial de corrosão. Ao contrário, os resultados mostram que, independentemente da rotação do eletrodo, ambos os filmes, tanto o formado ao ar quanto o formado em solução, conferem estabilidade à superfície metálica, quando imersa em solução de sulfato, pH=2,0, na ausência de uma polarização externa. Além disso, a superfície do eletrodo não apresentou nenhum sinal de dissolução, após ser retirada da solução.

Para o caso da Liga 600, foi constatada uma sensível diferença entre os ensaios realizados com e sem eletroredução prévia do filme formado ao ar. Para o caso em que não houve eletroredução, o valor do potencial de corrosão, inicialmente em torno de -250 mV, aumentou rapidamente (< 10 min), alcançando o valor aproximado de -150 mV e se mantendo constante nesse valor, ao longo de todo o tempo avaliado. Esse valor corresponde, aproximadamente, ao potencial do pico anódico I, observado para os primeiros voltamogramas ( $n < 5$ ) obtidos para a liga, em todas as velocidades de varreduras estudadas (Figura 19) e, também, conforme apresentado na Figura 22, corresponde ao valor do potencial de corrosão apresentado pelo cromo, ao final de 120 min, todos em solução de sulfato, pH = 2,0. Quando, por outro lado, realizou-se a eletroredução, uma vez aberto o circuito, observou-se que o potencial subiu rapidamente (< 10 min) e se manteve constante dentro de uma faixa de -210 a -280 mV, durante todo o intervalo de tempo avaliado. Esses valores correspondem, aproximadamente, ao potencial do pico anódico (único) observado para os voltamogramas obtidos para a liga, sem prévia eletroredução (Figura 18) e com eletroredução, a partir do 5º ciclo, para velocidades de 10 mV/s. Além disso, pode-se observar que os perfis da variação do potencial de corrosão obtidos para a liga e para o níquel são bastante semelhantes, não ocorrendo uma significativa influência da rotação do eletrodo. Esses resultados revelam que, ao longo do período de tempo avaliado, tanto o filme formado ao ar quanto o filme formado na solução são estáveis, não se dissolvendo na solução empregada. Um exame na superfície da liga, após sua retirada da solução, revelou que a mesma encontrava-se tão brilhante quanto no início do experimento, à semelhança do que acontece com o cromo. Assim, pode-se dizer que a Liga 600, quando imersa em solução de sulfato 0,5 M, pH=2,0, é passivada espontaneamente, mesmo na ausência de uma polarização externa.

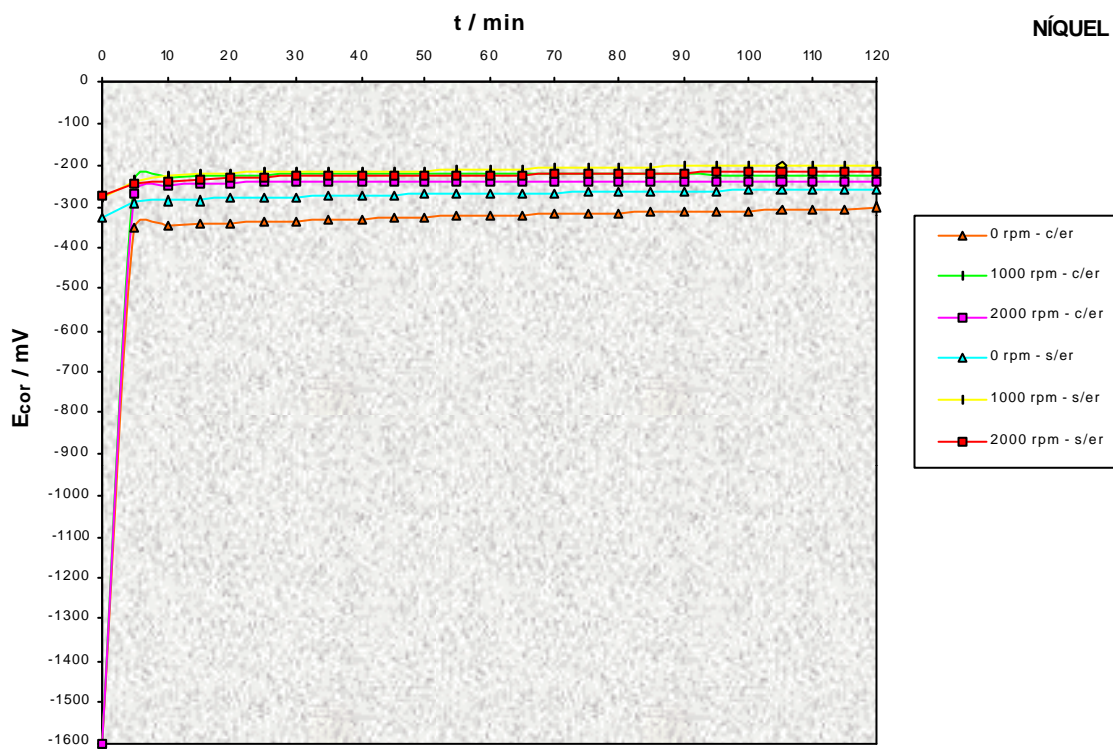
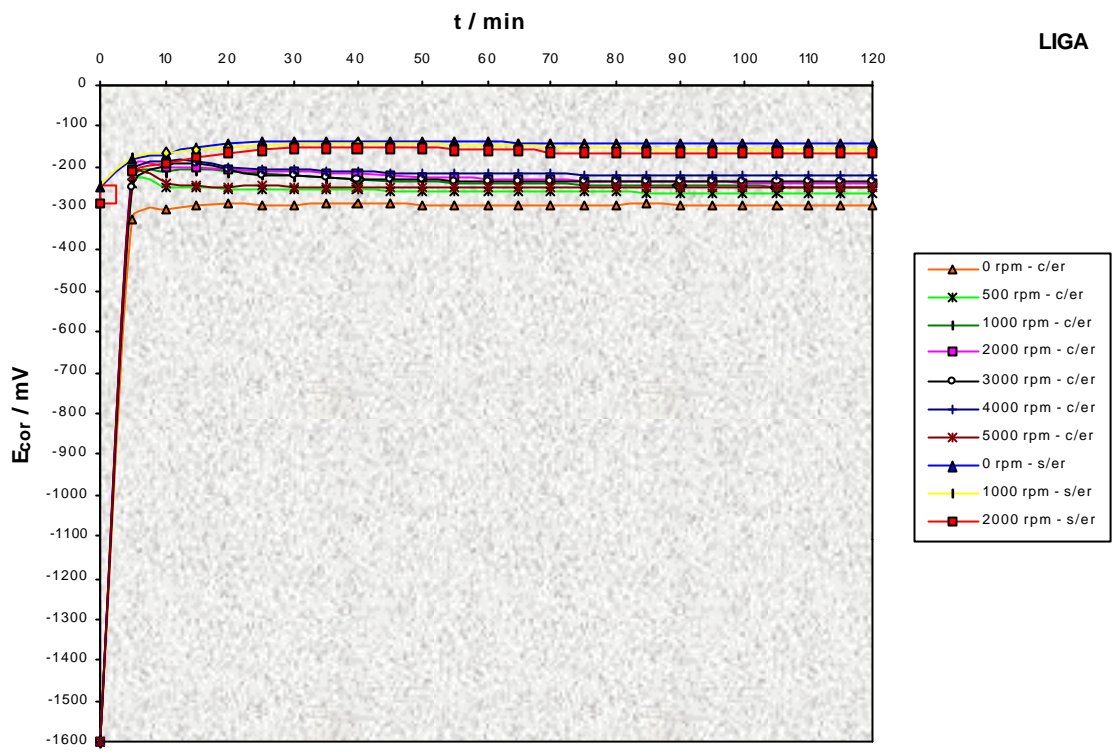
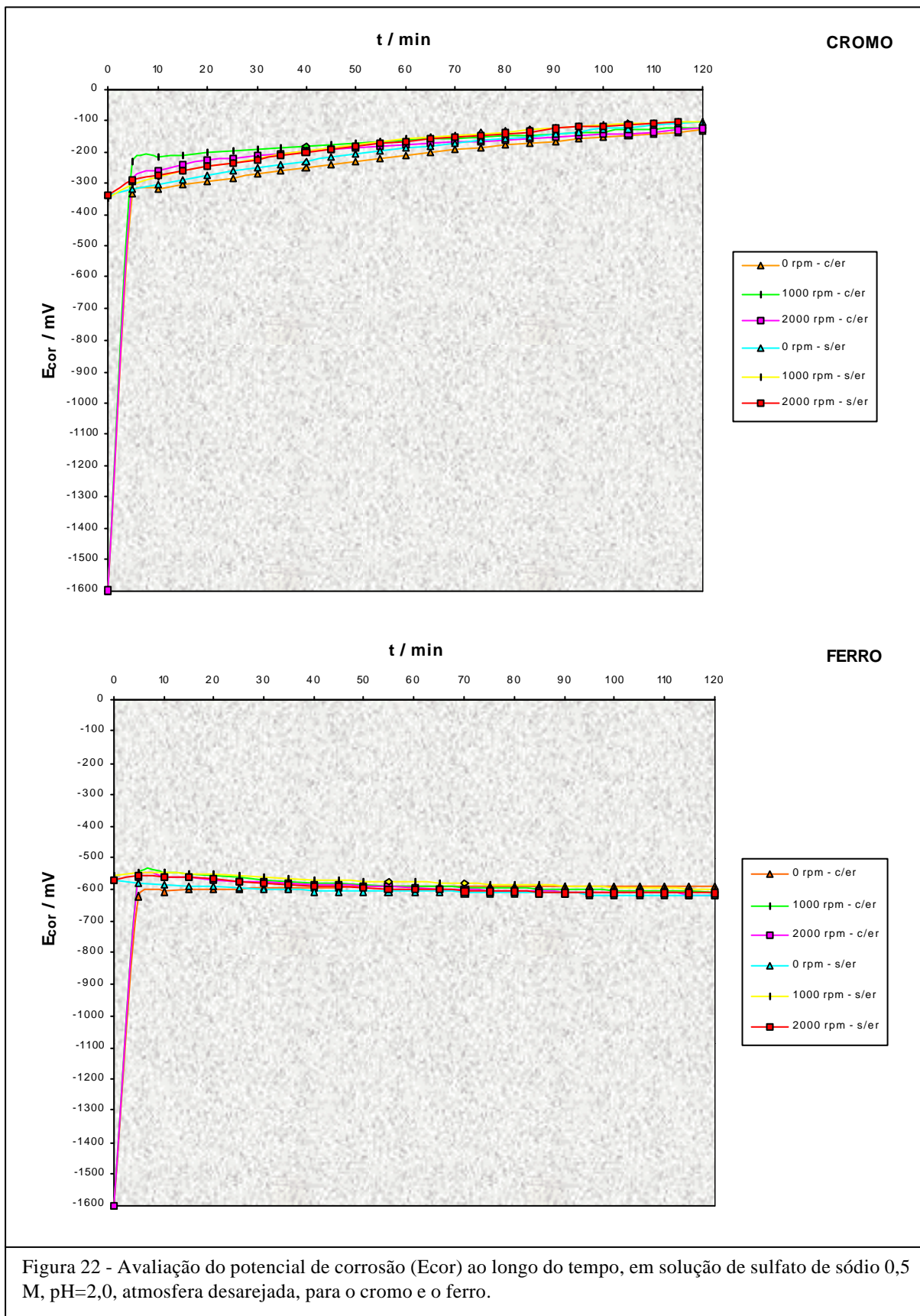


Figura 21 - Avaliação do potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) ao longo do tempo, em solução de sulfato de sódio 0,5 M,  $pH=2,0$ , atmosfera desarejada, para a Liga 600 e o níquel.



### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Esta seção tem por objetivo apresentar o comportamento do sistema liga/filme/solução e suas transformações ao longo de uma ampla faixa de potencial (-1,0 a 1,0 V), através da proposição de circuitos equivalentes aos diferentes diagramas de impedância obtidos, dando ênfase à caracterização do filme passivo formado.

A Figura 23 mostra os diagramas (experimental e simulado) de Nyquist e Bode, obtidos para a Liga 600, em 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2,0, em alguns dos potenciais testados. Observa-se, inicialmente, que os diagramas na faixa de potencial de aproximadamente -400 mV a 700 mV apresentaram características semelhantes e correspondentes a um sistema passivo. Essa observação sugere que a região passiva não tem início em 100 mV, como verificado através da curva potenciodinâmica exibida na Figura 15, mas que a mesma se estende na direção de potenciais negativos, indo até aproximadamente -400 mV. Tal fato pode ser explicado se considerarmos que as medidas de impedância foram realizadas sob condições estacionárias ou quase estacionárias, uma vez que o filme foi crescido durante um intervalo de tempo de 60 minutos, ao fim do qual a corrente atingiu um valor bastante baixo e praticamente constante de 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Figura 44). Assim, os picos exibidos nos voltamogramas cíclicos (para  $v > 1$  mV/s) revelam uma tendência à dissolução, favorecida pelo aumento da velocidade de varredura. Como já constatado, quando o eletrodo de trabalho permanece menos tempo em um determinado potencial, o processo de formação de um filme passivo é retardado. Se diminuirmos a velocidade de varredura, para valores abaixo de 1 mV/s, os picos de corrente desaparecem totalmente e apenas uma região de corrente anódica, constante e com valores bastante baixos, de aproximadamente 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , é observada. Essa região se estende até aproximadamente 700 mV, quando, então, tem início a reação de dissolução transpassiva da liga.

Além disso, pode-se constatar que, ao longo de todo domínio passivo, os semicírculos obtidos nos diagramas de Nyquist são bastante incompletos (com  $R_p$  tendendo ao infinito), apresentando uma acentuada dispersão nos pontos medidos para a região de frequências mais baixas (abaixo de aproximadamente 15 mHz), dificultando a interpretação dos mesmos. Bellanger e Rameau <sup>(55)</sup> encontraram a mesma dificuldade ao estudarem a passividade da Liga 690, dando preferência, assim, à representação dos dados experimentais através apenas dos diagramas de Bode. No presente estudo, contudo, optou-se por apresentar ambos os diagramas, pois fornecem informações úteis para a interpretação do comportamento do sistema.



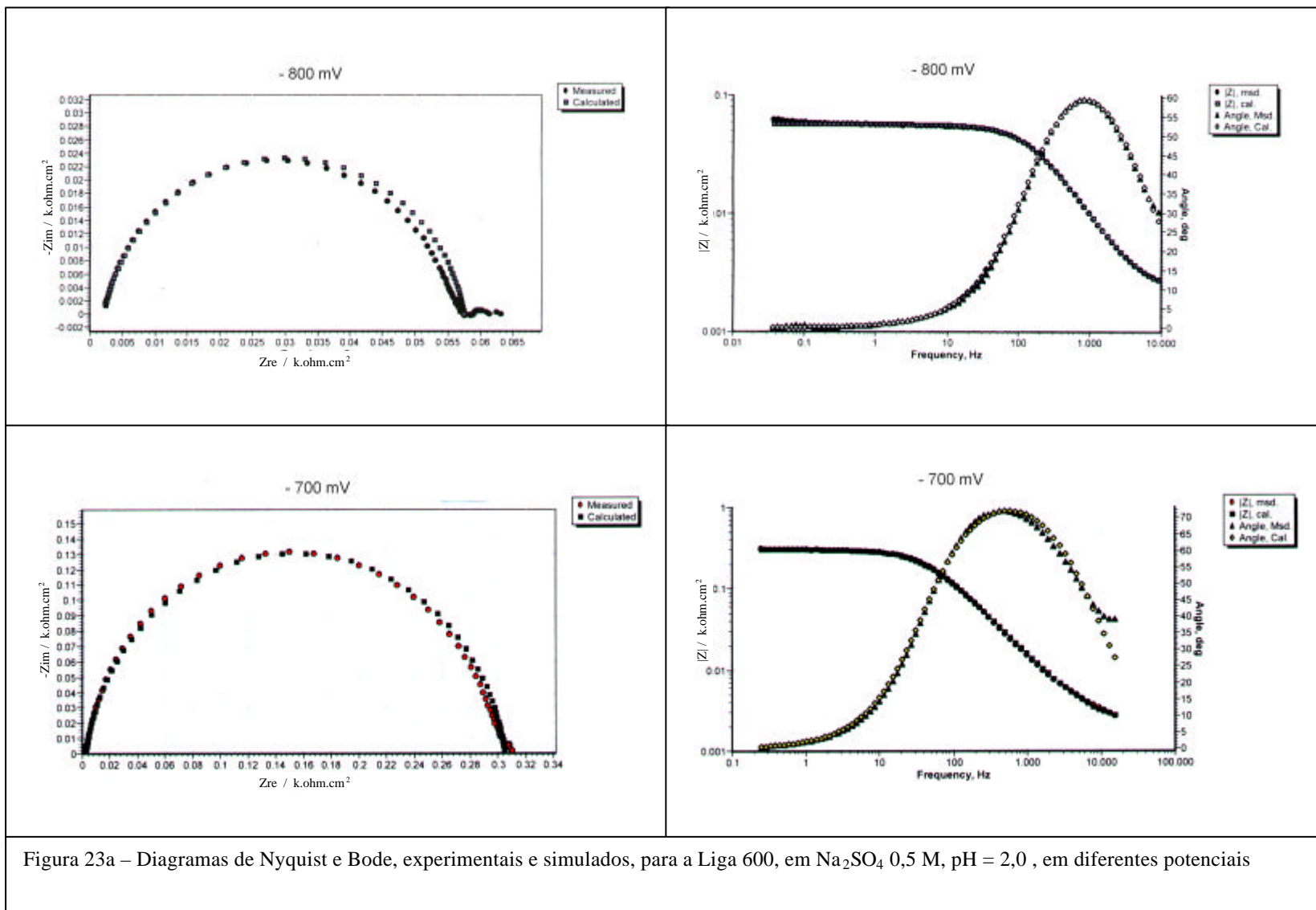
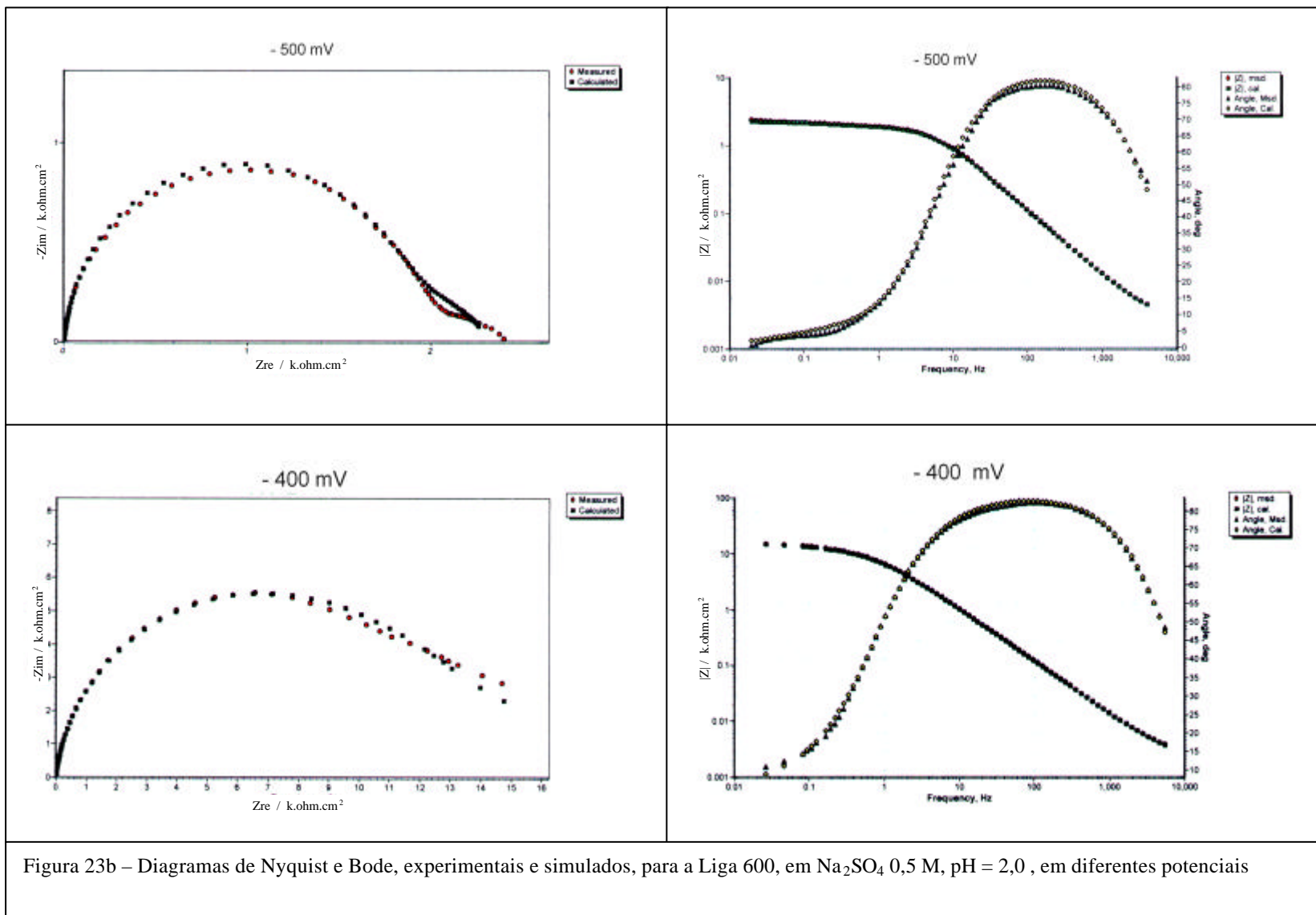
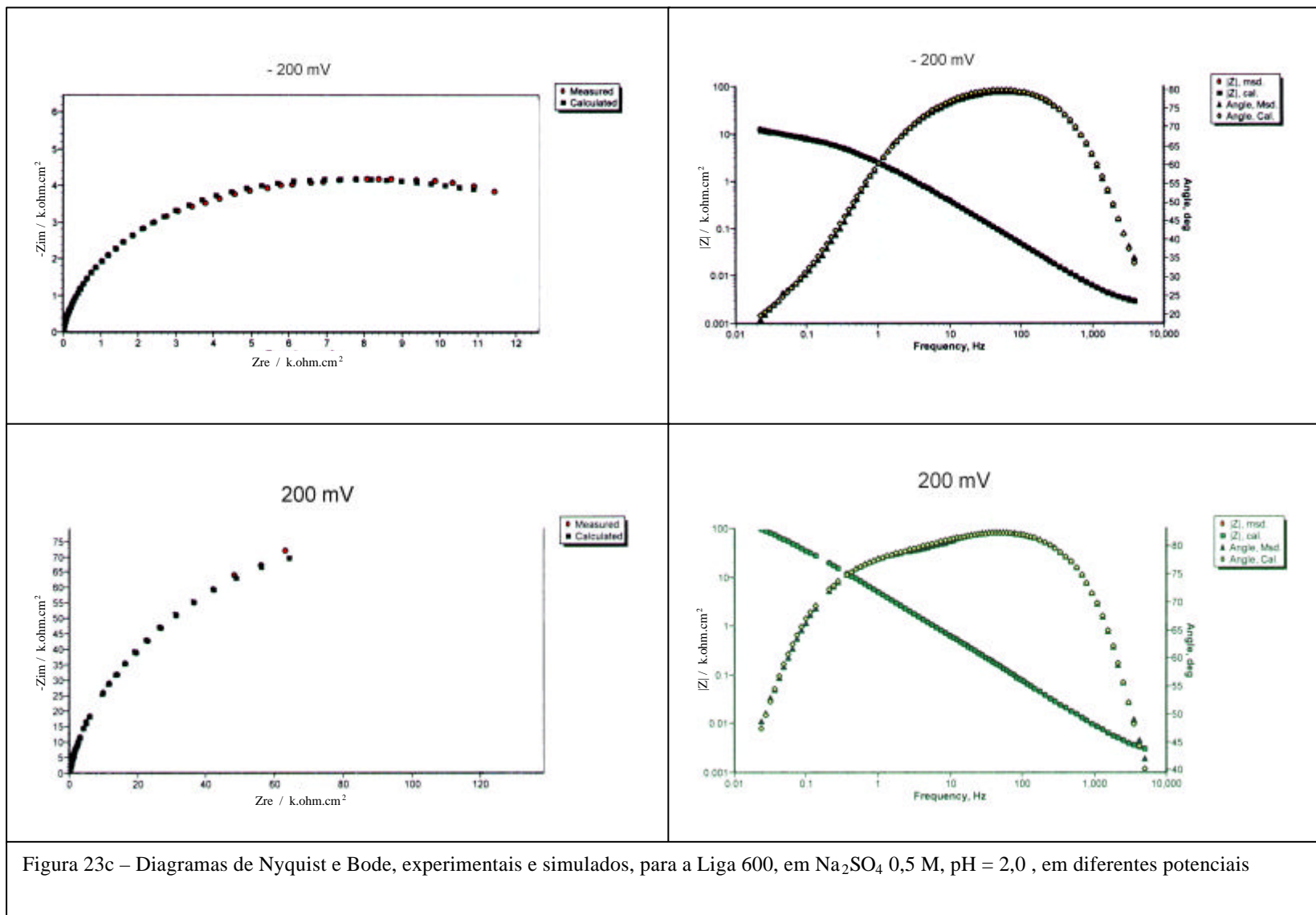
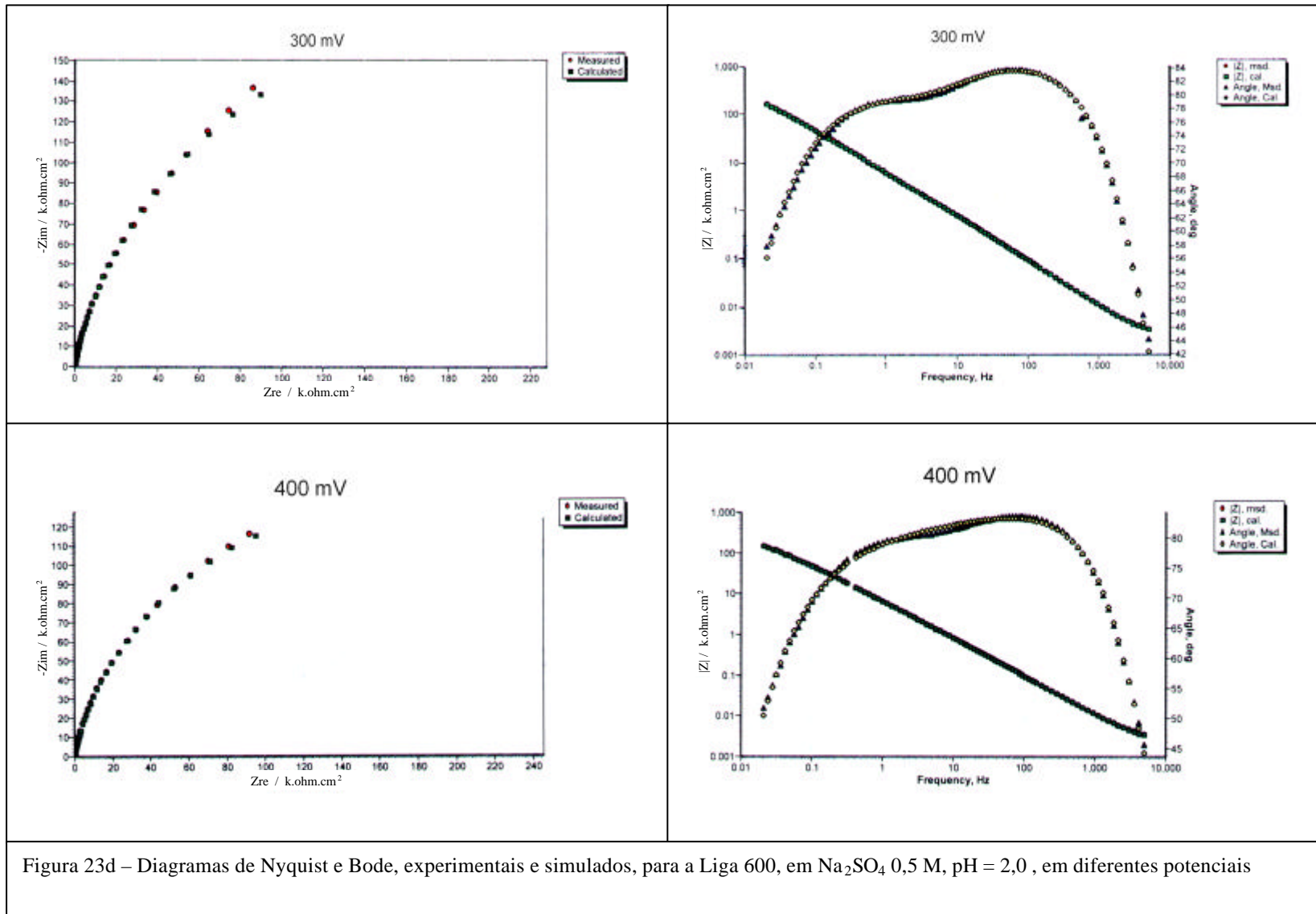


Figura 23a – Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, pH = 2,0 , em diferentes potenciais









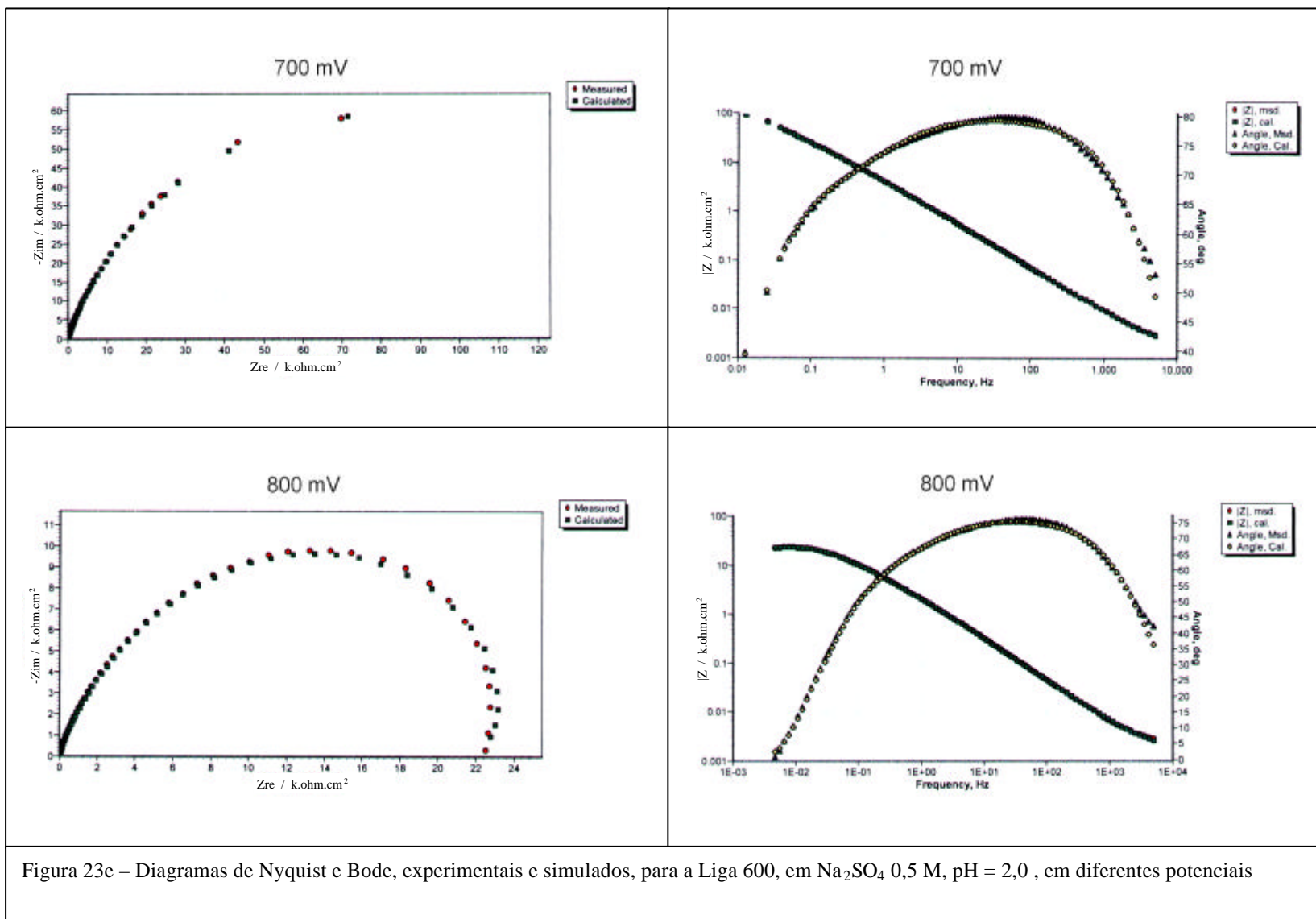


Figura 23e – Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH = 2,0 , em diferentes potenciais

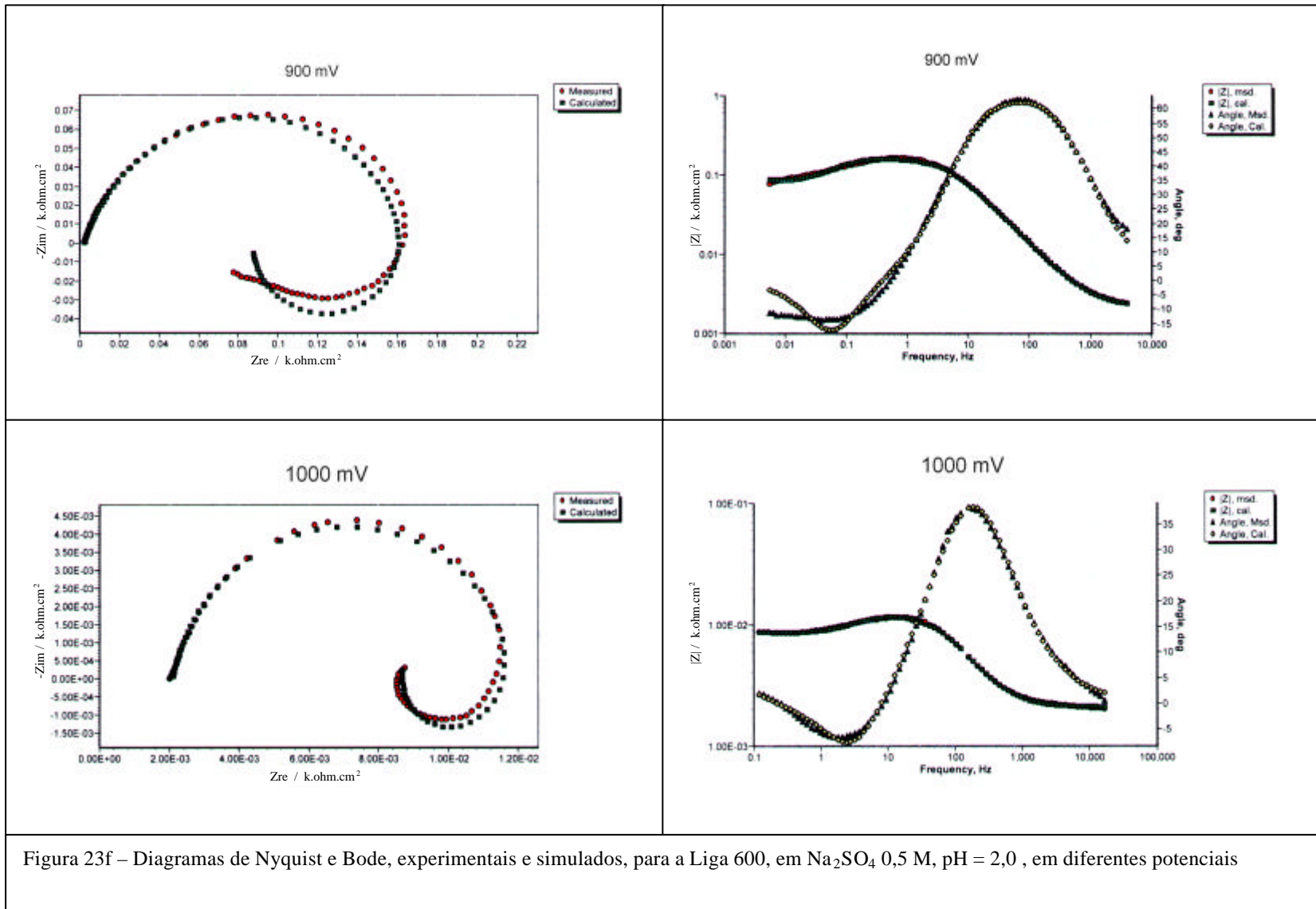


Figura 23f – Diagramas de Nyquist e Bode, experimentais e simulados, para a Liga 600, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M,  $\text{pH} = 2,0$ , em diferentes potenciais

Verifica-se, também, que, apesar da medida de impedância ter sido realizada ao longo de uma ampla faixa de frequência ( $10^5 - 10^{-2}$  Hz), a resposta representativa do comportamento do sistema encontra-se em uma faixa menor (entre aproximadamente 5 kHz e 10 mHz), dependendo do potencial de medida, sendo limitada, na região de mais baixas frequências, pela alta dispersão dos pontos medidos e na região de altas frequências, pela contribuição dos cabos, contatos e de outros fatores não identificados.

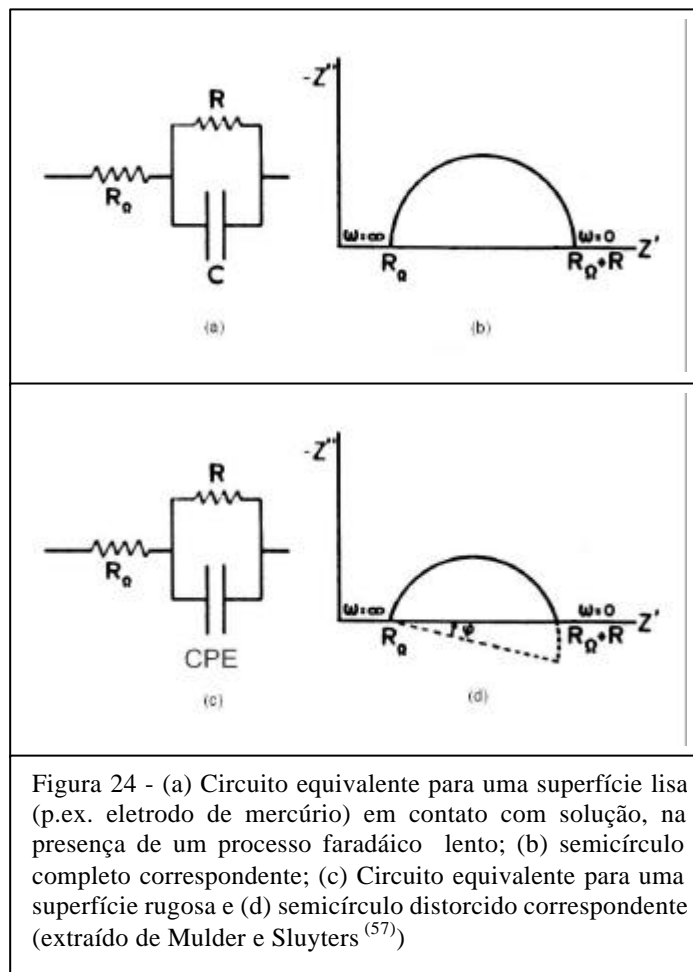
Outra característica apresentada pelos diagramas de Nyquist para o sistema estudado é a distorção (achatamento) dos arcos, ou seja, os semicírculos encontram-se centrados abaixo do eixo real. Muitas explicações têm sido propostas para explicar esse comportamento, tais como o aumento da rugosidade da superfície<sup>(56-58)</sup>, heterogeneidade do filme de óxido dielétrico<sup>(59)</sup>, efeitos de transporte de massa através de poros nos filmes<sup>(60,62)</sup> e efeitos geométricos<sup>(56,61)</sup> que levam a uma distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo. De modo a considerar tais efeitos, um capacitor não ideal é introduzido nos circuitos equivalentes propostos, para melhor reproduzir os resultados experimentais. Assim, os espectros de impedância obtidos são melhor descritos pela seguinte equação:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + (j\omega\hat{O})^{\hat{\alpha}}} \quad (16)$$

Nessa equação o termo fenomenológico  $(j\omega\hat{O})^{\hat{\alpha}}$  substituí o termo  $j\omega R_p C$ , quando  $\hat{\alpha} < 1$ .  $\hat{\alpha}$  é um parâmetro de dispersão, indicando o desvio do modelo proposto em relação a um circuito ideal constituído apenas por resistores e capacitores. Na condição de  $\hat{\alpha} = 1$ ,  $\hat{O} = R_p C$  e a equação acima adquire a forma conhecida:

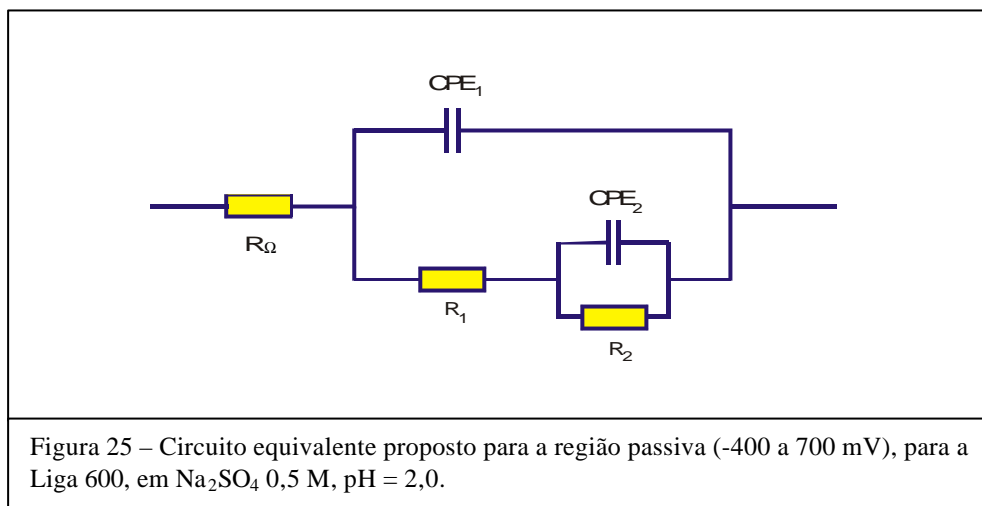
$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C} \quad (17)$$

Assim, a capacitância interfacial é substituída por um novo tipo de elemento passivo linear, denominado Elemento de Fase Constante (CPE), por possuir a peculiar propriedade de fazer com que o ângulo de diferença de fase, entre as ondas do potencial e da corrente, mantenha-se ao longo de uma determinada faixa, independente da frequência (Figura 24).



A Figura 23 mostra que os diagramas de Bode obtidos para a Liga 600, em meio ácido de sulfato, ao longo de aproximadamente -400 mV a 700 mV exibem um comportamento tipicamente capacitivo, ao longo de praticamente toda a faixa de frequências, com uma inclinação da reta  $d\log|Z|/d\log f$  menor do que -1 e um máximo para o ângulo de fase ( $\hat{e}_{\max,}$ ) menor do que  $90^\circ$ . De acordo com Rieder<sup>(63)</sup>, esse comportamento é típico de semicondutores degenerados. Além disso, outra característica exibida pelos diagramas de Bode, para a região passiva (-400 a 700 mV), é o aparecimento de dois máximos na representação do ângulo de fase, bastante visíveis nos potenciais entre 200 mV e 400 mV. Tal comportamento foi também observado por Carranza e Alvarez<sup>(64)</sup>, ao estudarem as propriedades passivas da liga FeCrNi e, segundo esses autores, pode ser relacionado à bem conhecida estrutura duplex apresentada pelos filmes passivos formados sobre a mesma, em meio de sulfato. Os autores observaram que a região externa é cristalina e rica em óxido de ferro, não apresentando características protetoras, enquanto que a região interna é amorfa, rica em óxido de cromo e apresenta características protetoras.

Assim, de acordo com os diagramas experimentais obtidos, o circuito equivalente sugerido para o sistema resultante da passivação da Liga 600, em meio de sulfato ácido, na região de potenciais entre -400 mV e 700 mV, é mostrado na Figura 25.



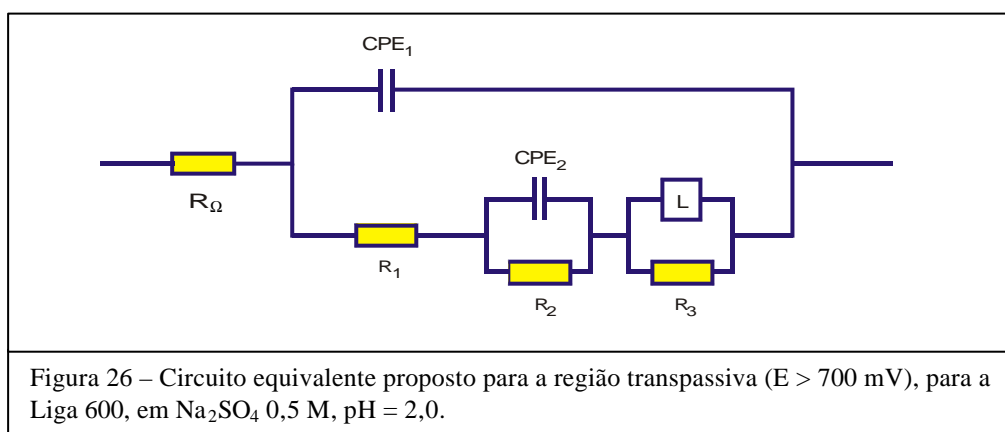
Esse circuito é o mais simples que pode ser proposto para simular adequadamente (com um qui-quadrado de aproximadamente  $10^{-4}$  e um baixo percentual de erro associado aos valores de cada elemento do circuito) os resultados experimentais obtidos. Apesar do circuito proposto não considerar, com exatidão, todas as complexidades envolvidas em um filme constituído por diferentes óxidos metálicos semicondutores, com gradientes de composição e condutividade ao longo de sua espessura e capazes de sofrer vários processos eletroquímicos simultâneos, os seus componentes foram associados às características e transformações apresentadas pelo filme passivo formado sobre a liga na região entre -400 e 700 mV. A atribuição dos elementos passivos desse circuito foi sugerida a partir dos valores obtidos (Figura 28) e de trabalhos realizados <sup>(59,64)</sup> em sistemas com características semelhantes às encontradas no presente estudo. Assim,  $R_{\Omega}$  representa a resistência da solução,  $CPE_1$  representa a capacitância associada à região externa do filme passivo, rica em níquel,  $CPE_2$  representa a soma das capacitâncias associadas à região interna do filme passivo rica em cromo e à dupla camada elétrica e  $R_1$  e  $R_2$  representam as resistências relacionadas aos processos de transferência de espécies carregadas nas interfaces solução/filme e filme/liga, respectivamente.

Retornando à Figura 23, pode-se observar que, para potenciais situados acima de 800 mV ( $E = 0,8$  V), as características apresentadas pelos diagramas de Nyquist e Bode sofrem uma significativa alteração. O arco capacitivo obtido nos diagramas de Nyquist, relacionado ao processo que leva à passivação, torna-se completo, com os valores das impedâncias real e imaginária tornando-



se consideravelmente pequenos, mas ainda com o centro localizado abaixo do eixo real. Além disso, à medida que o potencial se torna mais positivo, um “loop” indutivo pode ser observado para a região de freqüências mais baixas, sugerindo um processo adicional de dissolução para essa região de potenciais, o qual pode ser relacionado à dissolução transpassiva da liga (Figura 19). Os diagramas de Bode revelam que uma contribuição resistiva é gradativamente acrescentada à contribuição capacitiva, sendo que no potencial de 1,0 V a impedância total torna-se predominantemente resistiva, ao longo de praticamente toda faixa de freqüências, indicando que o filme passivo está praticamente ausente, em virtude da dissolução transpassiva que acontece nessa região de potencial.

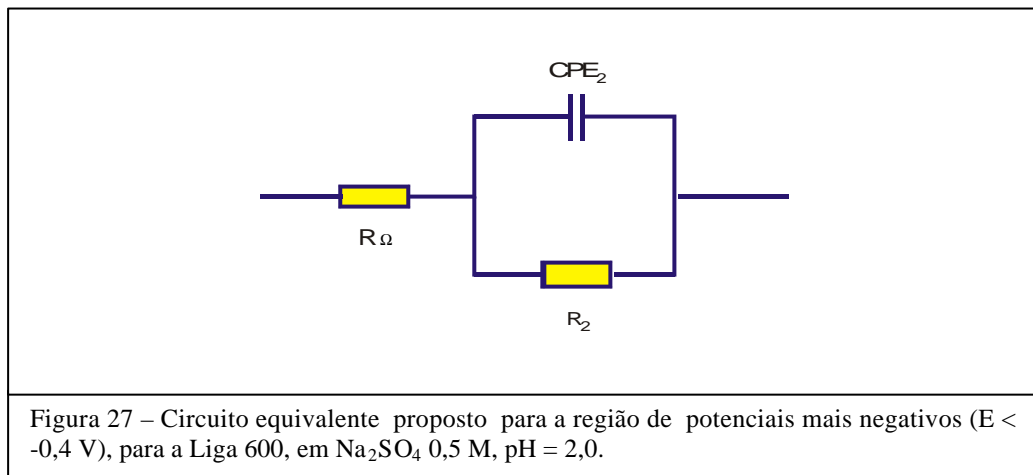
Assim, para a região de potenciais que tem início após a passivação ( $E > 700$  mV), os diagramas experimentais obtidos no presente estudo podem ser descritos pelo circuito equivalente exibido na Figura 26.



Nesse circuito, são adicionados dois novos elementos, L e  $R_3$ , que foram atribuídos, respectivamente, à indutância e à resistência referentes ao processo de dissolução transpassiva da Liga 600. Cabe ressaltar que os processos que se desenvolvem nessa região de potenciais são extremamente complexos e que uma investigação muito mais rigorosa e detalhada torna-se necessária para a análise dos resultados de impedância obtidos, de modo a construir um circuito equivalente mais realístico.

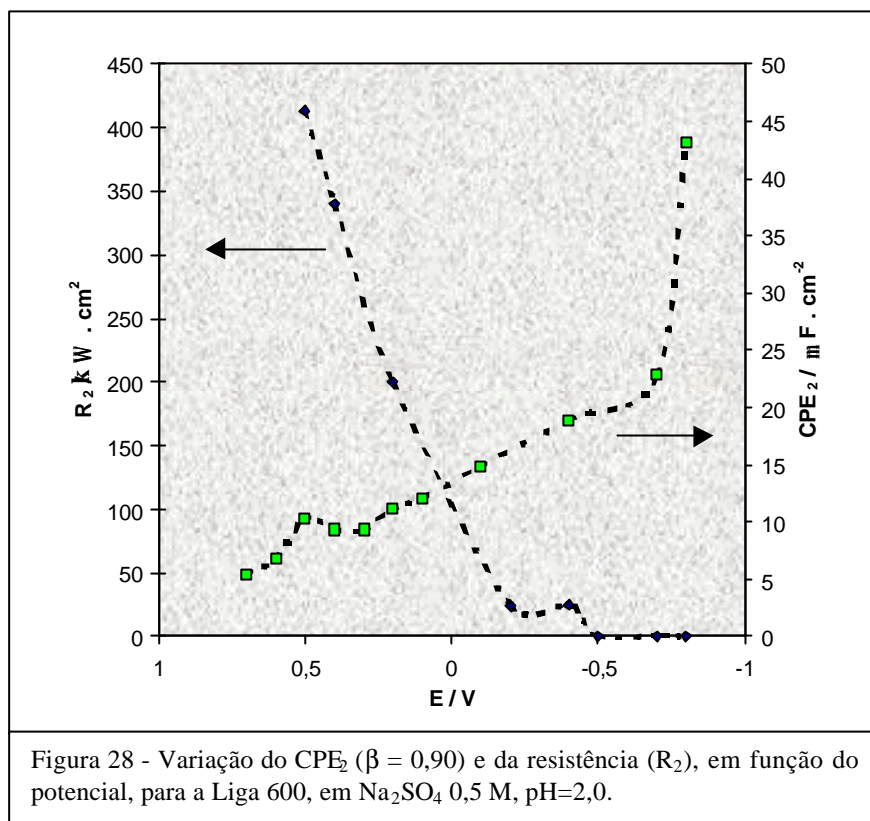
Novamente analisando a Figura 23, observa-se uma alteração significativa nos diagramas de Nyquist e Bode para a região de potenciais abaixo de -400 mV ( $E = -0,4$  V), em relação aos diagramas obtidos para a região passiva. À medida que o potencial torna-se mais negativo, observa-se que o arco capacitivo torna-se gradativamente fechado e praticamente centrado sobre o eixo real, com os valores para as impedâncias (real e imaginária) tornando-se gradativamente menores. Os diagramas de Bode revelam, à semelhança dos obtidos para a região de dissolução transpassiva,

um único máximo para o ângulo de fase e uma crescente contribuição resistiva. Observa-se que a impedância total torna-se predominantemente resistiva, enquanto que a parte capacitiva é predominante somente para a região de mais altas frequências. Esse comportamento sugere uma redução da proteção conferida pelo filme passivo à superfície da liga. No entanto, ainda são observados desvios em relação a um capacitor ideal, pois  $d \log |Z| / d \log f < -1$  e  $\phi_{\max} < 90^\circ$ . Assim, o circuito equivalente mostrado na Figura 27 pode ser proposto para a região de potenciais mais negativos ( $E < -0,4V$ ).



Nesse circuito,  $R_\Omega$  representa a resistência da solução,  $CPE_2$  representa a soma das capacitâncias relacionadas ao filme de óxido de cromo, ainda presente, e à dupla camada de Helmholtz e  $R_2$  é a resistência associada aos processos de transferência de carga na interface filme/solução.

Os elementos de circuito  $CPE_2$  e  $R_2$  estão relacionados com o caráter protetor do filme passivo, isto é, com a região interna do mesmo. A Figura 28 mostra a variação do  $CPE_2$  (com  $\beta \cong 0,90$ ) e da resistência  $R_2$ , para a região de potencial compreendida entre -800 e 700 mV, para a Liga 600, em  $Na_2SO_4$  0,5 M,  $pH=2,0$ . No gráfico não foram plotados os valores para a região pós-passiva de potenciais ( $E > 0,7V$ ), pois os mesmos não apresentaram uma constância em seu comportamento.



Observa-se que, à medida que o potencial torna-se mais negativo, o valor da resistência  $R_2$  diminui e o do CPE aumenta, atingindo um valor de aproximadamente  $40 \mu F/cm^2$ , em  $-0,8$  V. Tal valor é considerado característico para a capacitância da dupla camada de Helmholtz. Essa tendência apresentada pela resistência e pelo CPE pode estar relacionada com a redução do caráter protetor do filme, a qual, segundo Carranza e Alvarez <sup>(64)</sup>, pode ser consequência de um aumento da porosidade do filme, ou de uma diminuição da espessura do filme, ou, ainda, de um aumento na densidade de dopantes. Além disso, constata-se que os valores obtidos para a capacitância ( $CPE_2$ ) dos filmes passivos formados são consideravelmente elevados, se levarmos em conta que os valores típicos para semicondutores clássicos, com uma densidade de dopantes de  $10^{16} cm^{-3}$ , variam entre  $1 - 0,001 \mu F/cm^2$ . No entanto, tais valores podem ser explicados considerando a alta densidade de dopantes ( $\sim 10^{21} cm^{-3}$ ) apresentada pelos filmes passivos formados sobre a Liga 600, nas condições empregadas no presente trabalho, conforme será mostrado no item referente à análise de Mott-Schottky.

## 5.4 ESPECTROSCOPIAS AUGER E FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

Neste item são apresentados os resultados obtidos, através das espectroscopias Auger e fotoeletrônica de raios x, para a composição química dos filmes passivos formados sobre a Liga 600 em solução de sulfato ácido, após uma hora (1 h) de polarização, em três diferentes potenciais situados dentro da zona passiva ( $E_f = 0,2; 0,4$  e  $0,7$  V).

Cabe ressaltar que as análises foram realizadas considerando que a composição química dos filmes é homogênea, não variando lateralmente, isto é, os elementos encontram-se uniformemente distribuídos dentro do volume analisado. Além disso, os perfis de composição apresentados representam a distribuição relativa de cada elemento ao longo da espessura dos filmes formados e não a distribuição absoluta dos mesmos, camada após camada, devido à constante contribuição das camadas inferiores para cada sinal medido.

A Figura 29 exibe os perfis de composição química obtidos através da espectroscopia Auger para os filmes passivos formados. À esquerda, os perfis aparecem expressos em termos do potencial atômico e, à direita, em termos de fração catiônica, desconsiderando-se a contribuição do oxigênio.

Embora não seja fácil definir com rigor onde termina o filme e começa a fase metálica, Seo e Sato <sup>(26)</sup> mostram que a extrapolação do perfil da composição do oxigênio, em relação ao eixo do tempo de “*sputtering*”, como ilustra a Figura 30, assinala a localização aproximada da interface metal-filme. Sendo conhecido o valor da velocidade de “*sputtering*” (normalmente medido através do emprego de um filme com espessura conhecida), torna-se possível estimar o valor da espessura dos filmes formados.

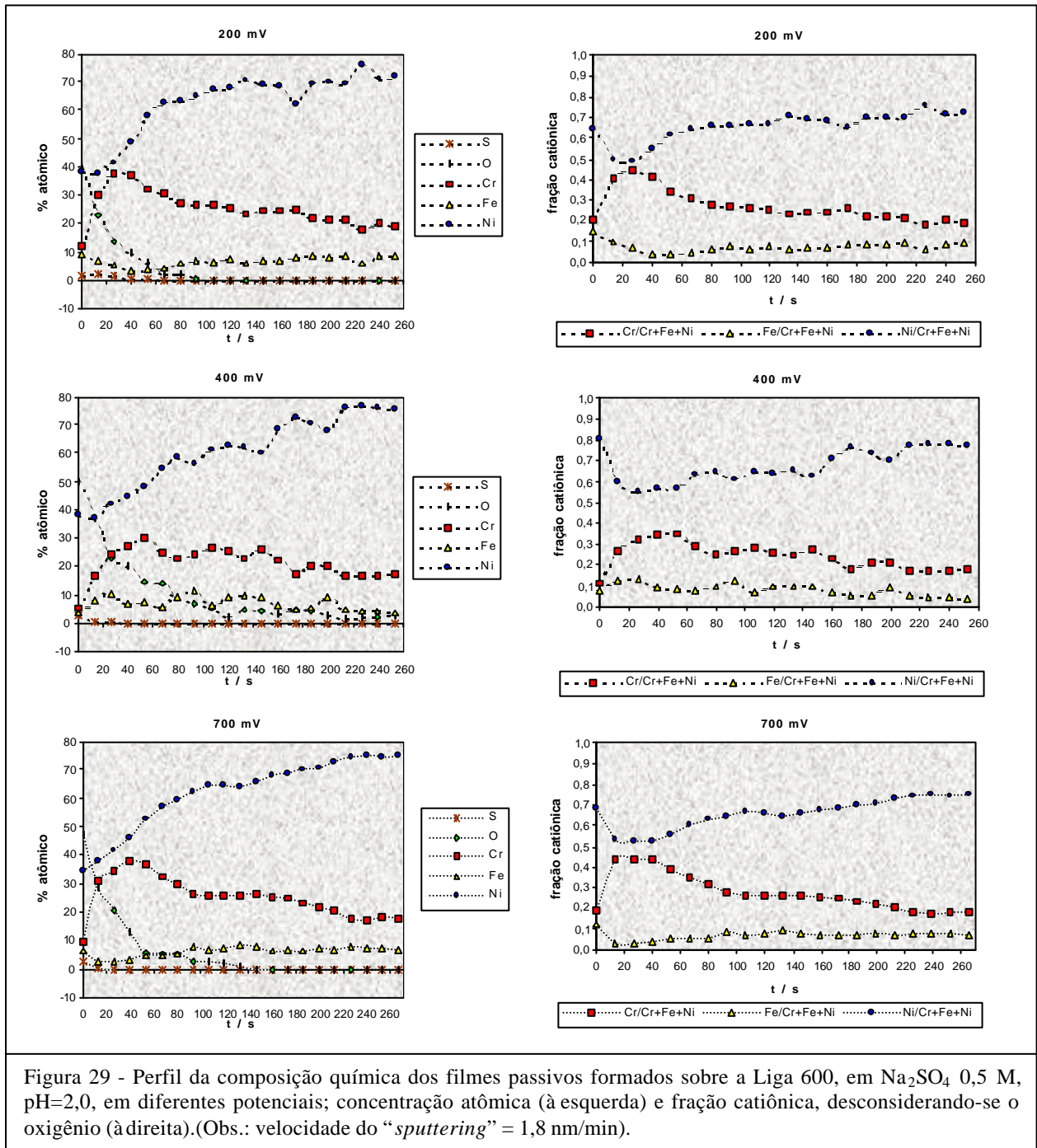


Figura 29 - Perfil da composição química dos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M,  $\text{pH}=2,0$ , em diferentes potenciais; concentração atômica (à esquerda) e fração catiônica, desconsiderando-se o oxigênio (à direita). (Obs.: velocidade do “sputtering” = 1,8 nm/min).

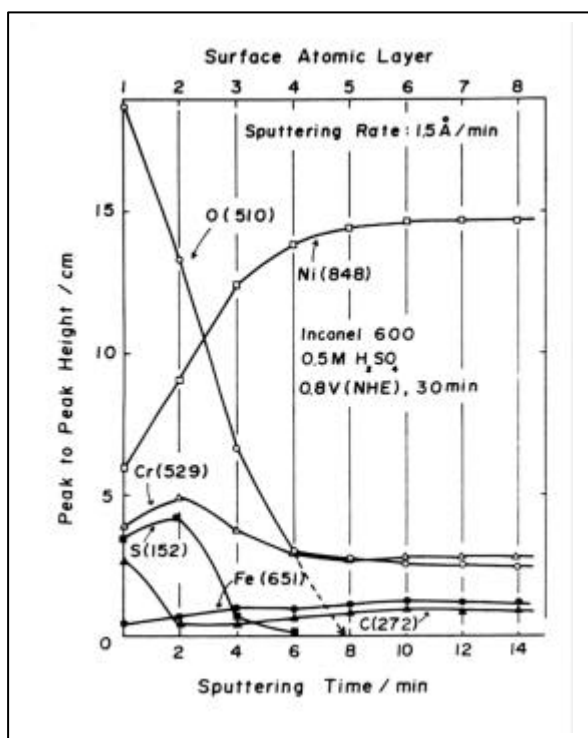


Figura 30 - Perfil da composição química do filme passivo formado sobre a Liga 600, a 0,8 V (NHE), por 30 min, em 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A linha tracejada designa a interface filme-substrato (extraído de M. Seo e N. Sato<sup>(26)</sup>).

Assim, adotando-se tal procedimento na análise dos gráficos da Figura 29, pode-se observar que os filmes passivos formados são constituídos basicamente por óxidos. Pode-se verificar, também, que a concentração de oxigênio nas camadas externas dos filmes formados é relativamente baixa (cerca de 40-50%), apresentando um coeficiente estequiométrico médio, de aproximadamente 0,9, em relação às concentrações dos elementos metálicos, isto é,  $C_o = 0,9 (C_{Ni} + C_{Cr} + C_{Fe})$ . Tal observação está em bom acordo com os trabalhos de Montemor e col.<sup>(65,66)</sup>. Segundo esses autores, os conteúdos de oxigênio e de cada um dos elementos metálicos exibidos nos espectros Auger, não correspondem às estequiometrias dos prováveis óxidos formados. Os autores observaram que, de forma semelhante ao presente estudo, o conteúdo de oxigênio é menor do que o requerido para as esperadas estequiometrias e justificaram tal resultado em função do emprego de fatores não perfeitamente ajustados no cálculo das concentrações atômicas dos elementos, que podem induzir a erros sistemáticos. No entanto, como todos os perfis foram obtidos usando o mesmo procedimento, uma comparação qualitativa dos espectros é perfeitamente válida.

Comparando os perfis de composição apresentados na Figura 29, pode-se perceber que a espessura dos filmes formados é praticamente independente do potencial aplicado e assume valores extremamente baixos, na faixa de 1,2 a 1,8 nm, como já assinalado por diversos autores<sup>(17,26,28, 30, 31, 53, 67)</sup>, ao estudarem sistemas semelhantes.

A incorporação de enxofre, a partir da solução, na superfície dos filmes (para  $t=0$ ) é muito baixa ( $< 1\%$ ) e não sofre influência do potencial aplicado. Com relação aos perfis de composição obtidos para cada elemento metálico (Ni, Cr e Fe), pode-se perceber que os mesmos também não são significativamente influenciados pelo potencial de formação.

Outra importante informação que pode ser extraída da análise da Figura 29 é que os filmes formados sob a Liga 600, nas condições empregadas, apresentam uma natureza duplex. A região interna é constituída basicamente por uma mistura de níquel e cromo, com um acentuado enriquecimento desse último. A fração catiônica  $[Cr/(Cr+Ni+Fe)]$  encontrada para o cromo nessa região, desconsiderando a contribuição do oxigênio, varia na faixa de 0,3 a 0,5. Esse valor é consideravelmente maior do que o verificado para o interior da liga (0,16). Assim, a região interna, a qual se desenvolve em contato com a superfície da liga, pode ser considerada uma região rica em cromo. De modo oposto, a região externa apresenta um baixo conteúdo de cromo ( $\sim 0,17$ ) e uma elevada concentração de níquel ( $\sim 0,70$ ), sendo, por esse motivo, considerada uma região rica em níquel. Para essa região foi também observado um enriquecimento de ferro ( $\sim 0,15$ ) em relação à concentração verificada no interior da liga ( $\sim 0,08$ ). Trabalhos <sup>(25,31)</sup> mostram que a quantidade de ferro na região externa dos filmes aumenta com o aumento da sua concentração na liga e com o método de preparação da mesma. Asami e col. <sup>(52)</sup> constataram, inclusive, que filmes passivos formados sobre ligas Fe-Cr, com uma concentração de cromo inferior a 13 % e em meio de  $H_2SO_4$ , são constituídos essencialmente por óxi-hidróxido de ferro hidratado.

Uma quantidade consideravelmente satisfatória de trabalhos, voltados ao estudo analítico de filmes passivos e térmicos, formados sobre ligas binárias e ternárias do tipo Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr, Fe-Ni-Cr e Fe-Cr-Ni, pode ser encontrada na literatura. Contudo, com relação à Liga 600 (Ni-Cr-Fe), o número de trabalhos é extremamente escasso. As duas únicas certezas parecem ser com relação à formação de um filme de óxido de cromo, junto à interface com a fase metálica, responsável pelo estabelecimento da passividade da liga, e que se tratam de filmes extremamente finos (com valores de espessura variando entre 1,0 e 3,0 nm). Alguns pesquisadores <sup>(17,27,28,67,68)</sup> têm sugerido que o principal constituinte dos filmes passivos é o oxi-hidróxido de cromo hidratado  $[CrO_x(OH)_{3-2x}\cdot nH_2O]$ , onde x e n variam em função da composição da liga e das condições de formação dos filmes (potencial, tempo, composição e pH da solução e tratamento da superfície metálica). A quantidade de cromo parece ser um indício da qualidade protetora do filme formado. Além disso, alguns trabalhos <sup>(27,31,68)</sup> têm mostrado que, a despeito do enriquecimento de cromo na região interna do filme, a composição da liga, imediatamente abaixo da

interface liga-filme é praticamente igual à composição do seu interior, sugerindo que o enriquecimento de cromo se deve à dissolução seletiva do níquel e do ferro. De acordo com dados publicados <sup>(31,50,51,68)</sup>, a concentração crítica de cromo necessária para o estabelecimento de um filme de óxido de cromo com características protetoras na interface metal-filme, tanto para ligas à base de níquel, quanto para ligas à base de ferro é de aproximadamente 13%. Entretanto, observa-se que os filmes formados sobre as ligas à base de níquel são consideravelmente mais finos (~ 2 nm) do que os formados sobre as ligas à base de ferro (~ 5 nm) <sup>(10,23,69)</sup>.

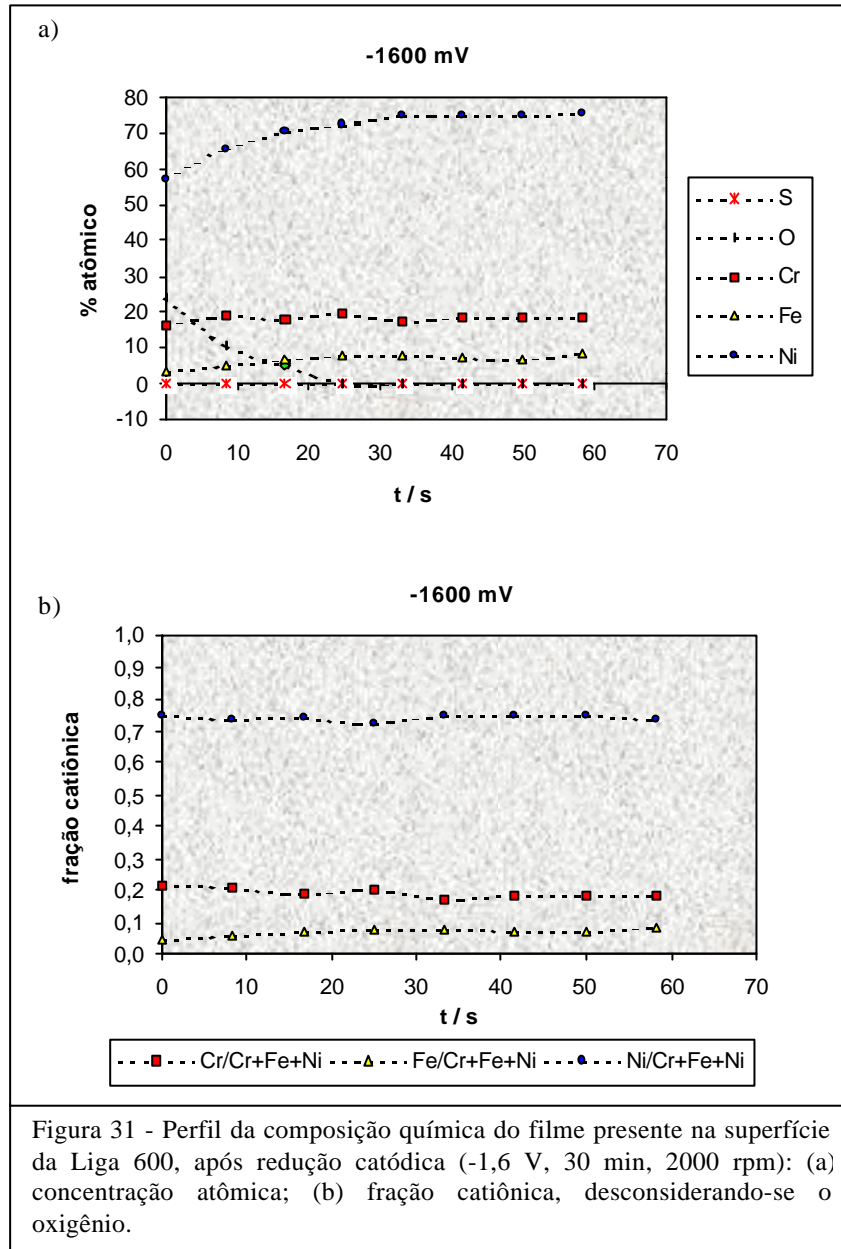
Cunha Belo e col. <sup>(31)</sup>, empregando a espectroscopia Auger, encontraram para a Liga 600 evidências de que os filmes formados em meio alcalino de borato são também bastante finos (~ 3,0 nm) e apresentam uma estrutura “*bilayer*”, com óxido de cromo na parte interna do filme, óxido de níquel na parte externa e óxido de ferro em uma região intermediária aos dois óxidos anteriores. Resultados bastante similares foram encontrados por Seo e Sato <sup>(26)</sup> e Lorang e col. <sup>(30)</sup>, empregando também a espectroscopia Auger como técnica de investigação e meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a formação dos filmes. De acordo com esses autores, a espessura dos filmes formados foi ainda menor, com valores em torno de 1,0 a 1,5 nm.

Marcus e Grimal <sup>(28)</sup>, utilizando XPS, por outro lado, não encontraram nenhum sinal da existência de níquel na fase óxido para os filmes formados em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sugeriram, com base nos dados obtidos, uma estrutura “*bilayer*”, com uma região interna contendo 96% de óxido de cromo e 4% de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e uma região externa contendo essencialmente hidróxido de cromo. A espessura total do filme formado foi estimada em 1,1 nm. Kawashima e col. <sup>(27)</sup> empregando a mesma técnica, por sua vez, não verificaram a formação de uma estrutura “*bilayer*”. Segundo esses autores, o filme passivo formado sobre a Liga 600 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consistiu de uma mistura de oxi-hidróxidos de cromo e de níquel, com um forte enriquecimento do primeiro em toda sua extensão.

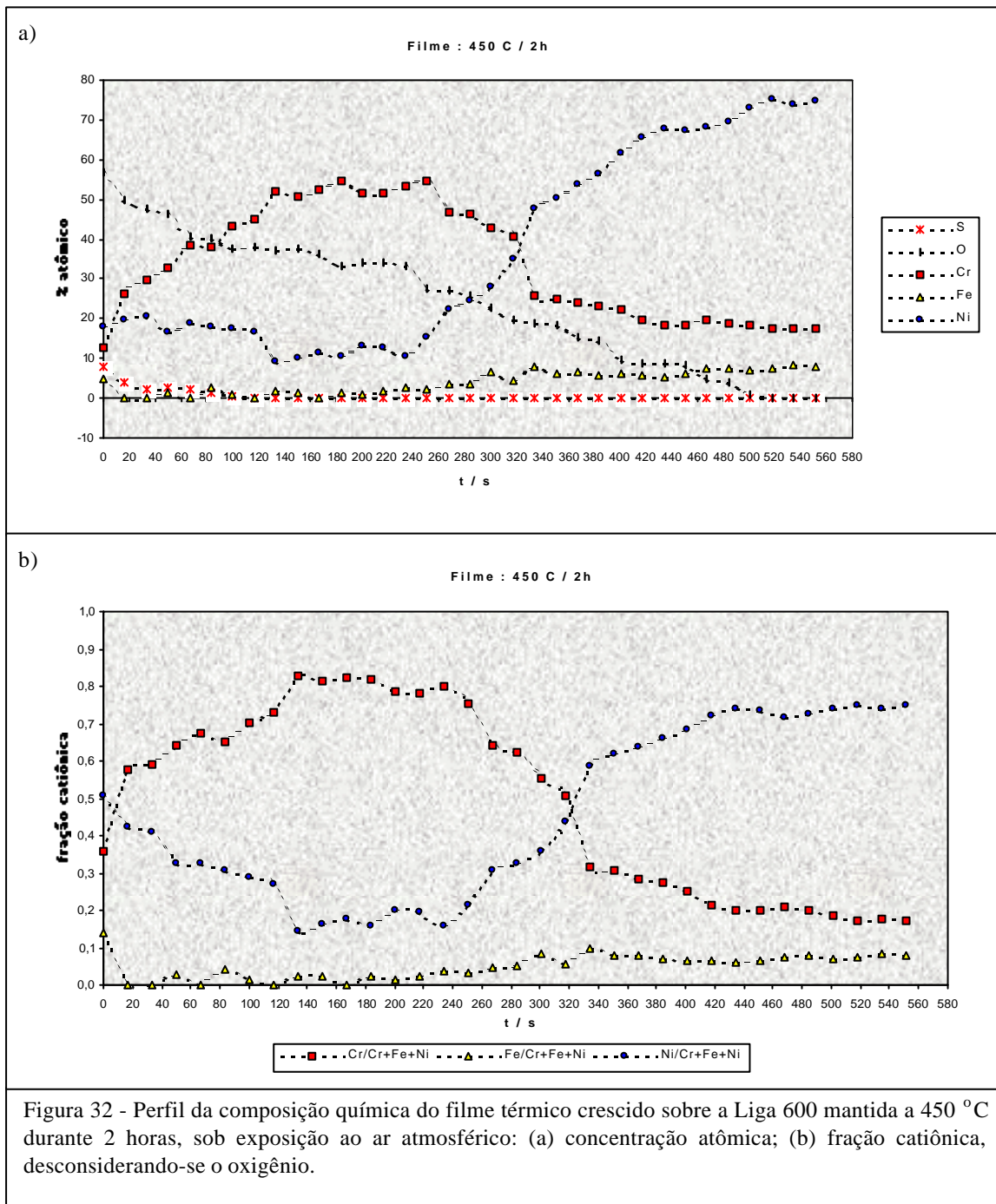
Um perfil de composição química para a liga após tratamento catódico (-1,6 V, 30 min, 2000 rpm) é exibido na Figura 31. O perfil de oxigênio revela que o mesmo, embora em uma concentração inferior (aproximadamente 20 %) aos valores encontrados para os filmes passivos, ainda se encontra presente na superfície da liga. Pode-se observar, também, que esse filme residual é mais fino (cerca de 0,6 nm) do que os filmes passivos. Além disso, as frações catiônicas de cada elemento ligante apresentam valores praticamente iguais aos do interior da liga (Ni ≅ 0,75, Cr ≅ 0,16 e Fe ≅ 0,08). Esse fato sugere a possibilidade de contaminação da superfície da liga com o oxigênio e/ou água,



presentes no ar atmosférico, quando a mesma é retirada da célula eletrolítica e colocada na câmara de vácuo para análise. Outra possibilidade é que o filme formado ao ar não é totalmente reduzido durante o tratamento catódico. O conhecimento do estado superficial de um metal ou liga, após tratamento catódico, não é um processo trivial e a obtenção de uma superfície metálica livre de qualquer tipo de filme é muito difícil. A bibliografia <sup>(47)</sup> mostra que as camadas mais internas de filmes formados ao ar, sobre ligas com altas concentrações de cromo, não são removidos através da redução catódica. Além disso, tem sido sugerido <sup>(29,47,70)</sup> que, no caso de ligas contendo cromo, um filme do mesmo sempre está presente, sendo esse um dos motivos da dificuldade de se compreender detalhadamente os estágios iniciais da passividade, a despeito do grande número de trabalhos realizados. Por outro lado, Asami e col. <sup>(52)</sup>, estudando a passividade de ligas do tipo Fe-Cr, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, constataram que, quando a polarização é realizada em potenciais inferiores aos da zona passiva, a composição dos filmes formados retém as mesmas frações catiônicas do interior da liga.



A Figura 32 apresenta o perfil de composição obtido para um filme térmico formado sobre a Liga 600, mantida a 450 °C durante 2 horas, sob exposição ao ar atmosférico. Embora não fosse objetivo deste trabalho estudar filmes térmicos, o propósito aqui é o de comparar os resultados analíticos obtidos com os dos filmes passivos.



O filme formado termicamente apresentou um notável enriquecimento de cromo (com uma fração catiônica chegando a 0,85 no interior do filme) e uma simultânea depleção de níquel (aproximadamente 0,15), ao longo de praticamente toda a sua espessura. A presença de ferro só foi detectada na camada mais superficial do filme, na qual sua fração catiônica chegou a aproximadamente 0,1. O filme térmico, ao contrário dos filmes passivos formados, apresentou-se consideravelmente espesso (~ 14nm).

A análise por XPS foi também empregada no estudo dos filmes passivos formados sobre a Liga 600. Os espectros foram obtidos sem a realização de “sputtering”. Embora tal procedimento não permita a determinação de perfis de composição, os resultados fornecem importantes informações sobre a superfície dos filmes, revelando quais elementos estão presentes e quais seus estados químicos.

A Figura 33 apresenta os espectros obtidos para o filme passivo formado no potencial de 0,7 V, sobre a Liga 600 em meio de sulfato, pH = 2,0. Optou-se por representar apenas os espectros obtidos para o filme formado em 0,7 V, pois os espectros dos diferentes filmes passivos formados não apresentaram uma diferença significativa. A deconvolução dos espectros foi feita considerando os vários estados químicos possíveis para oxigênio, cromo, ferro e níquel, de acordo com as energias de ligação apresentadas na Tabela 3.

Os picos apresentados pelos espectros revelam a presença de oxigênio, cromo, ferro e níquel. Além disso, pode-se observar que os espectros exibem picos referentes aos íons metálicos (fase óxido) e aos elementos metálicos (fase metálica), sugerindo que o filme passivo formado é muito fino, conforme já assinalado pela espectroscopia Auger.

**Tabela 3 - Energias de ligação usadas na deconvolução dos espectros.**

<b>Espectro</b>	<b>Pico</b>	<b><math>E_L</math> /eV (<math>\pm 0,1</math>)</b>
<b>O 1s</b>	O-M	529,9
	OH-M	531,6
	OH <sub>2</sub>	533,0
<b>Cr 2p<sub>3/2</sub></b>	Cr <sup>0</sup>	573,4
	Cr <sup>+3</sup> , óxido	575,4
	Cr <sup>+3</sup> , hidróxido	576,9
	Cr <sup>+6</sup>	578,4
<b>Fe 2p<sub>3/2</sub></b>	Fe <sup>0</sup>	706,9
	Fe <sup>+2</sup>	708,6
	Fe <sup>+3</sup>	710,5
<b>Ni 2p<sub>3/2</sub></b>	Ni <sup>0</sup>	852,7
	Ni <sup>+2</sup> óxido	854,4
	Ni <sup>+2</sup> hidróxido	855,9
	Ni <sup>+3</sup>	856,0

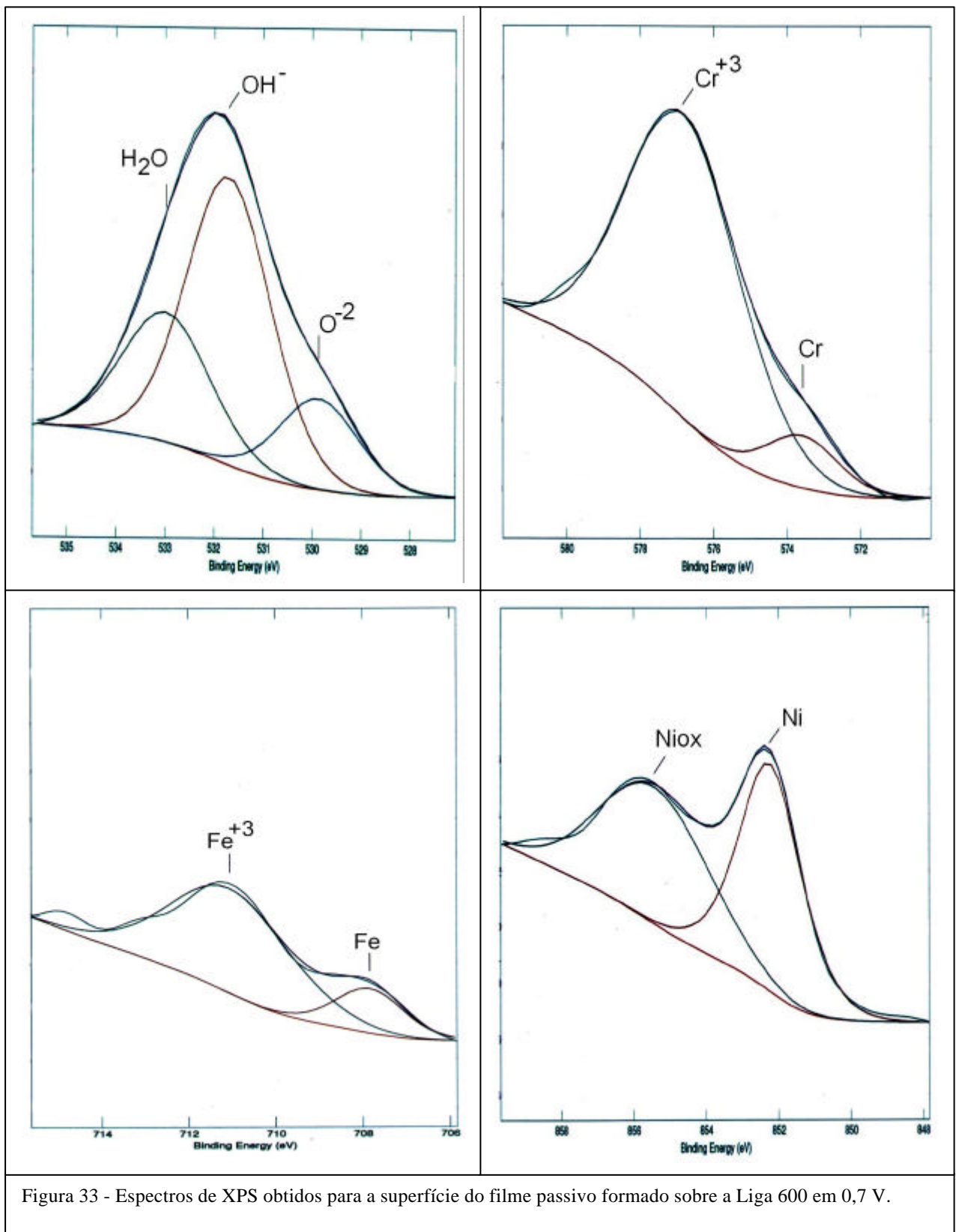
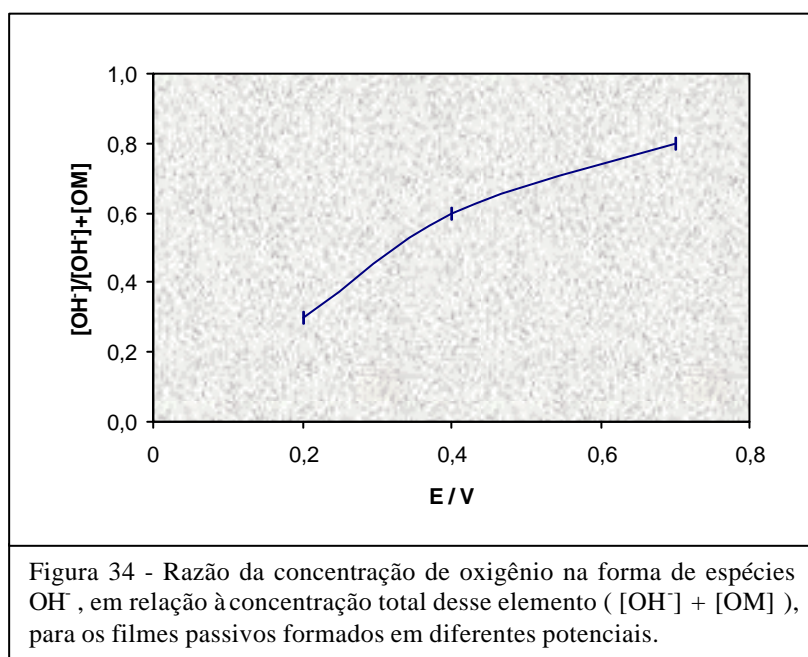


Figura 33 - Espectros de XPS obtidos para a superfície do filme passivo formado sobre a Liga 600 em 0,7 V.

O espectro obtido para o oxigênio (O 1s) revelou uma boa sensibilidade à composição superficial do filme, devido à significativa diferença observada para as energias de ligação das diferentes espécies detectadas. Assim, três picos podem ser distinguidos. O pico em 532,98 eV é característico de moléculas de água que permanecem adsorvidas ou ligadas na superfície, mesmo sob o ultra-alto vácuo empregado na análise. O pico em 531,71 eV é típico de íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) ligados aos metais, enquanto que o pico centrado em 529,87 eV é característico de óxidos (O-M). A integração das áreas dos picos obtidos para os filmes formados em diferentes potenciais dentro da zona passiva mostrou que a concentração relativa de  $\text{OH}^-$  é máxima para os filmes formados em 0,7 V. O valor de aproximadamente 44% at., correspondente a uma razão  $[\text{OH}^-]/([\text{OH}^-]+[\text{OM}])$  de 0,77, diminui à medida que o potencial se torna mais catódico (Figura 34) e que a concentração relativa de água permanece praticamente constante, em torno de 20% at.. Esse resultado contrasta com outros estudos realizados <sup>(24,27,47)</sup>, os quais mostram que a concentração relativa de  $\text{OH}^-$  diminui com o aumento do potencial, em função de um provável processo de envelhecimento (desidratação) dos hidróxidos e/ou oxihidróxidos metálicos.



Sabe-se que os filmes passivos não apresentam a mesma composição ao longo de toda a sua espessura. Estudos analíticos têm demonstrado que os mesmos apresentam uma região interna constituída por óxidos metálicos e recoberta por uma região externa formada essencialmente por hidróxidos e/ou oxihidróxidos hidratados desses metais. Assim, um ponto importante a

considerar é a variação da espessura dessas regiões, com o potencial de formação dos filmes. Contudo, devido às limitações do equipamento utilizado e por se tratar de filmes muito finos, não foi possível, no presente estudo, tal determinação. Entretanto, trabalhos na literatura <sup>(17,24,27)</sup> com ligas desta natureza mostram que a região interna é espessa e cresce linearmente com o potencial e com o logaritmo do tempo, como o esperado para um filme tipo barreira, enquanto que a camada externa é fina e praticamente se mantém constante, não contribuindo significativamente para a espessura total dos filmes formados.

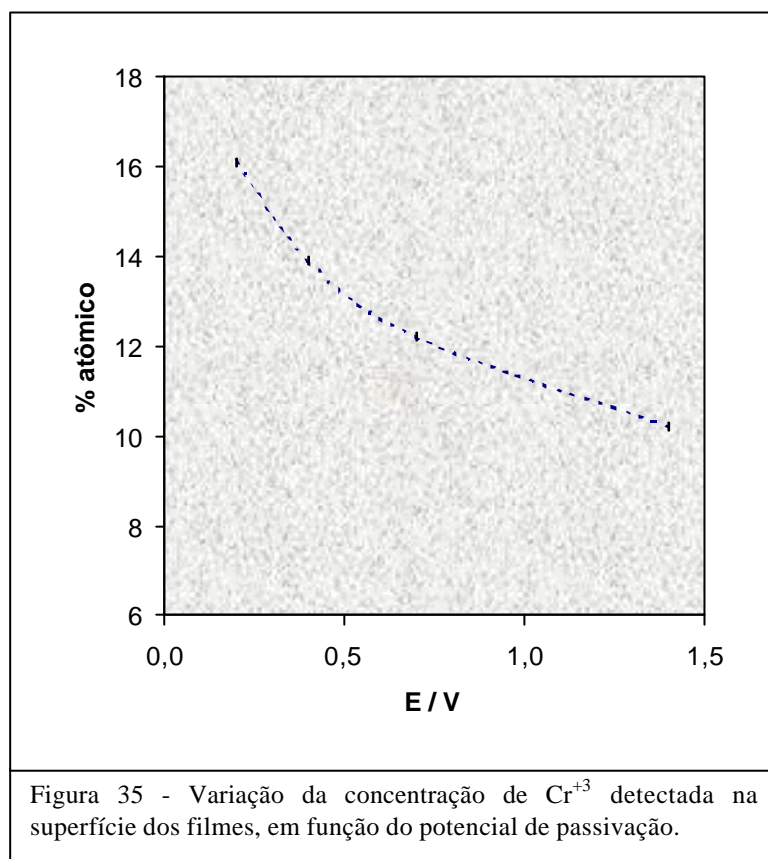
Para fins meramente comparativos, foi realizada uma análise espectroscópica da composição química de um filme formado em 1,4 V (dentro da região de dissolução transpassiva da liga), cujo espectro para o oxigênio (O 1s) mostrou fortes semelhanças com o obtido para o filme formado em 0,4 V, com uma razão  $[OH^-]/([OH^-]+[OM]) \cong 0,6$ . Por outro lado, o espectro do filme crescido termicamente (450 °C, 2h ao ar) revelou um valor inferior ( $\cong 0,2$ ) ao apresentado pelo filme formado em 0,2 V, evidenciando uma elevada concentração de óxidos em detrimento de hidróxidos e/ou oxihidróxidos, conforme o esperado para um filme térmico.

A Figura 33 mostra, ainda, que o espectro do ferro (Fe 2p<sub>3/2</sub>), obtido para a superfície do filme apresenta dois picos. O pico centrado em 707,85 eV é pouco esclarecedor, pois o mesmo encontra-se entre o valor 706,9 eV, atribuído ao ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) e 708,6 eV, relacionado à espécie iônica (Fe<sup>+2</sup>), podendo, assim, representar uma ou outra espécie, ou, ainda, uma mistura de ambas. O pico centrado em 711,05 eV pode ser atribuído ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>+3</sup><sub>ox</sub>), ou ao FeOOH (Fe<sup>+3</sup><sub>hid</sub>), ou a uma mistura de ambos, não sendo possível uma exata identificação da espécie química devido à proximidade das respectivas energias de ligação (conforme Tabela 3). Não foi constatada a influência do potencial de formação sobre a concentração das espécies Fe<sup>+3</sup> e Fe<sup>+2</sup> na superfície dos filmes estudados, como já verificado pela espectroscopia Auger. A concentração relativa dessas espécies permaneceu constante e em torno de 1,1 e 0,2 % at., respectivamente.

O espectro obtido para o cromo (Cr 2p<sub>3/2</sub>) apresentou também dois picos característicos, um para o cromo metálico (Cr<sup>0</sup>), centrado em 573,58 eV, e o segundo, centrado em 576,84 eV, podendo ser atribuído ao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>+3</sup><sub>ox</sub>) ou ao CrOOH (Cr<sup>+3</sup><sub>hid.</sub>), ou a uma mistura dos dois, uma vez que a contribuição de cada espécie não pode ser separada. Pode-se constatar que a concentração relativa de Cr<sup>+3</sup> diminui levemente, à medida que o potencial de formação dos filmes se torna mais anódico (Figura 35), em concordância com outros trabalhos realizados para ligas Fe-Cr e aços inoxidáveis <sup>(52,67,71)</sup>. Essa



tendência pode ser função da provável dissolução para  $\text{Cr}^{+6}$ . Essa hipótese encontra respaldo no espectro obtido para o filme formado em 1,4V, o qual apresentou um terceiro pico, centrado em 578,85 eV e atribuído ao  $\text{Cr}^{+6}$ , com uma concentração relativa de aproximadamente 7,4 % at.. Tal resultado está em acordo com o fato de que esse potencial encontra-se dentro da região de dissolução transpassiva da Liga 600 e do cromo puro em meio ácido de sulfato (conforme mostrado na Figura 19).



Por fim, com relação ao espectro obtido para o níquel ( $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ), foram observados dois picos. O primeiro pico, em 852,24 eV, é característico do estado metálico ( $\text{Ni}^0$ ), enquanto que o segundo, em 855,43 eV, é atribuído ao níquel no estado oxidado (podendo tanto ser  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  como  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). É extremamente difícil identificar a contribuição das diferentes espécies de níquel oxidado, em virtude da grande proximidade de suas energias de ligação, conforme mostra a Tabela 3. Além disso, o espectro mostra que o pico obtido para o níquel metálico é dominante sobre o pico atribuído ao estado oxidado. Este comportamento foi verificado em todos os filmes passivos formados, com exceção do filme térmico, e é contrário ao que foi observado para os espectros obtidos para o cromo e para o ferro. A presença de um pico intenso para o níquel metálico tem sido observada também por outros autores <sup>(8,27,28,65,66)</sup> que

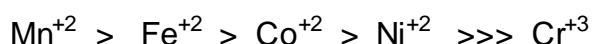


procuram explicar tal fato em função de uma redução preferencial dos óxidos de níquel.

Uma provável explicação para as possíveis diferenças encontradas entre os valores de concentração obtidos pelas duas técnicas (Auger e XPS) pode estar relacionada com as diferentes profundidades a partir das quais os elétrons escapam. No caso do XPS, como já referido, a profundidade analisada tende a ser menor (0,5 – 5,0 nm) do que no Auger (0,5 – 10 nm).

A natureza duplex, verificada para os filmes passivos formados neste estudo, pode ser explicada com base no modelo da difusão no estado sólido. De acordo com esse modelo <sup>(72)</sup>, a liga sofre uma oxidação seletiva, formando um filme de duas camadas. A camada interna cresce por ingresso de íons oxigênio, através de vacâncias aniônicas ou pela entrada de água através de microporos, enquanto que a camada externa cresce por difusão de íons metálicos ao longo dos contornos de grão dos óxidos. A localização de cada elemento metálico, tanto na camada interna quanto na externa, é determinada pelo seu respectivo coeficiente de difusão. Assim, elementos que difundem mais rapidamente formam a camada mais externa, enquanto que os mais lentos, como o cromo, são oxidados sem chegar a se difundir, permanecendo na camada interna.

A velocidade de difusão de alguns íons metálicos, em seus respectivos óxidos, foi medida e determinou-se a seguinte ordem <sup>(72)</sup>:



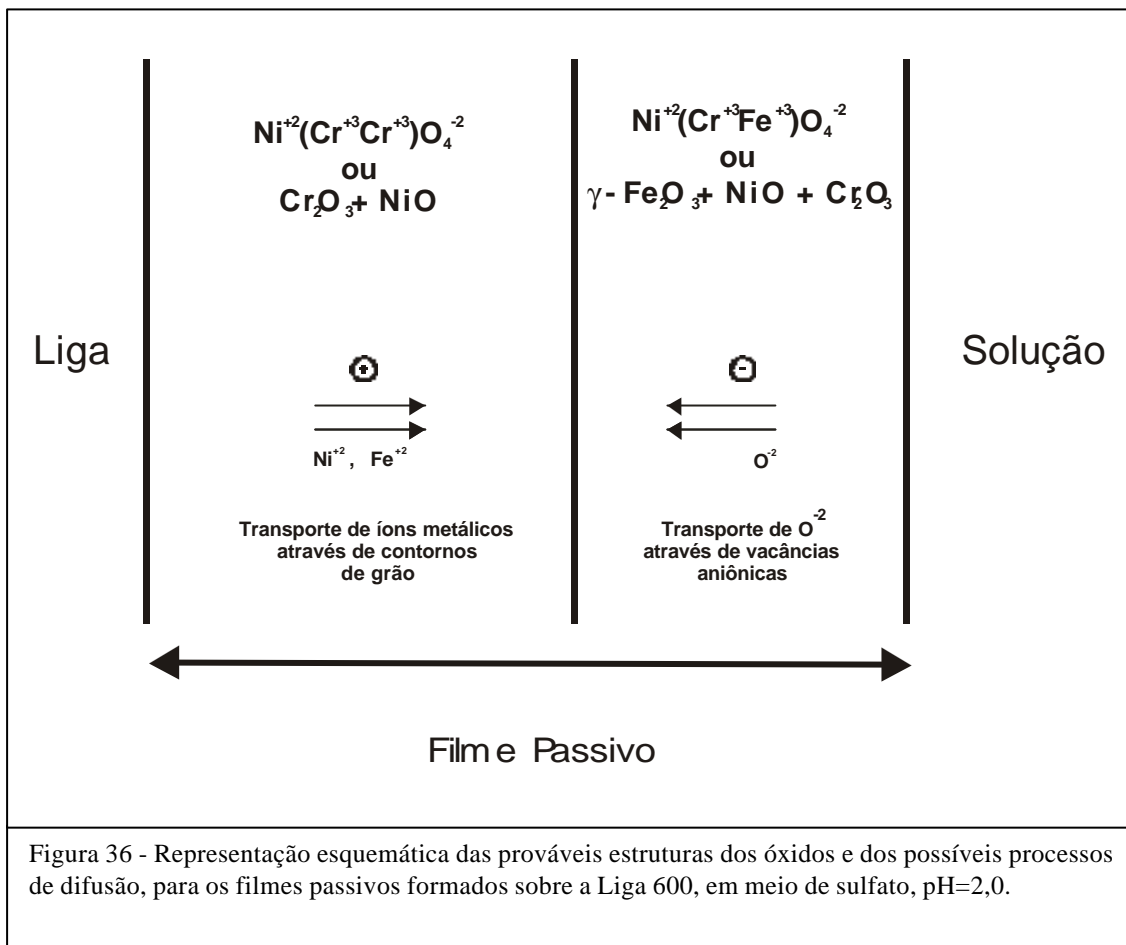
Assim, considerando o modelo de difusão no estado sólido, um perfil da distribuição dos elementos constituintes da liga, ao longo da espessura dos filmes formados, mostraria o cromo junto à interface liga-filme, o níquel em uma posição intermediária e, finalmente, o ferro junto à interface filme-solução, como de fato encontrado por alguns autores <sup>(30,31)</sup>. No entanto, os resultados analíticos do presente estudo revelaram a existência de uma mistura desses elementos, ao longo dos filmes, com um enriquecimento de cromo na região próxima à interface com a liga e um predomínio do níquel e aumento da concentração do ferro junto à superfície externa dos filmes, sugerindo uma complexidade nos processos envolvidos, acentuada, ainda mais, em função da espessura extremamente fina dos filmes formados. Outro fator a considerar é a limitação das técnicas analíticas e dos equipamentos utilizados. Como já referido, um exemplo de tal situação é o estudo da oxidação da Liga 600 utilizando o XPS <sup>(25)</sup>. A análise mostrou a presença dos óxidos de níquel e de ferro, na superfície do filme, e do óxido de cromo, próximo à interface com o metal. Contudo, através da Espectroscopia de Dispersão Iônica, constatou-se

que a camada mais externa do filme é unicamente constituída pelo óxido de ferro.

Com base nos resultados obtidos, é difícil determinar o tipo de estrutura apresentado pelos óxidos que constituem os filmes passivos formados. Os mesmos podem ser uma mistura de óxidos do tipo MO e  $M_2O_3$  ou um óxido com uma estrutura do tipo espinélio, isto é, do tipo  $MN_2O_4$ , onde os íons metálicos M e N podem ser  $Ni^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  ou  $Fe^{+3}$ . Muita controvérsia existe a respeito. Evidências experimentais <sup>(73)</sup>, com base em medidas de difração e de infravermelho, realizadas em filmes formados sobre o aço inoxidável e sobre a Liga 600, indicam o predomínio da fase do tipo espinélio, muito embora estudos de crescimento de filmes passivos sobre ligas de ferro-cromo têm mostrado que a composição dos mesmos varia em função da composição da liga. Os autores constataram <sup>(68)</sup> que, quando a concentração de cromo na liga excede o valor de 13% at., a composição do filme varia de um óxido do tipo espinélio, rico em ferro, para a do óxido de cromo puro.

McIntyre e col. <sup>(25)</sup>, estudando a composição de filmes formados sobre a Liga 600, em solução aquosa e sob temperaturas elevadas, concluíram que os mesmos apresentaram uma natureza duplex, com uma região interna constituída por 48% de  $NiCr_2O_4$  e 52% de  $NiO$ , e uma região externa com 27 % de  $NiFe_2O_4$  e 73 % de  $NiO$ . Além disso, é bem conhecido que cromo e ferro podem formar uma série contínua de espinélios com estruturas que variam entre a do  $Fe_3O_4$  ou  $Fe^{+3}_{TET}(Fe^{+2}Fe^{+3})_{OCT}O_4^{-2}$ . e a do  $Fe^{+2}_{TET}(Cr^{+3}Cr^{+3})_{OCT}O_4^{-2}$ . O níquel pode também ser incorporado, formando uma estrutura do tipo  $Ni^{+2}_{TET}(Fe^{+3}Cr^{+3})_{OCT}O_4^{-2}$ .

Então, considerando os resultados obtidos no presente trabalho, através das espectroscopias Auger e XPS, e com base no modelo proposto por Hakiki e col. <sup>(74)</sup> para o filme passivo formado sobre o aço 304, em solução alcalina de borato, pode-se sugerir uma representação esquemática (Figura 36) das prováveis estruturas dos óxidos e dos possíveis processos de transporte para os filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio ácido de sulfato e à temperatura ambiente.



## 5.5 MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA / ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY

Informações importantes podem ser obtidas sobre as propriedades semicondutoras de um filme através das medidas de capacitância, as quais refletem a distribuição de cargas quando um filme de óxido semicondutor está em contato com uma solução.

A grande importância deste estudo é sua contribuição para o estabelecimento da estrutura eletrônica dos filmes de óxidos, através da determinação de valores referentes ao potencial de banda plana, à concentração de dopantes (espécies doadoras de elétrons, no caso de semicondutores do tipo n, ou espécies aceptoras, no caso do tipo p) e ao "gap" de energia proibida entre as bandas de valência (repleta) e a de condução (vazia).

Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução, uma dupla camada elétrica (camada de Helmholtz) é formada no lado da solução devido ao acúmulo de íons (cátions ou ânions) existentes na solução. Esta dupla camada atua como um capacitor. Valores típicos para a dupla camada de Helmholtz variam na faixa de 10 a 40  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  <sup>(60)</sup>, com alguma dependência em relação ao potencial do eletrodo e à composição da solução. Da mesma maneira, o semicondutor também possui uma capacitância associada referente ao estabelecimento de uma região de depleção de transportadores de carga (elétrons, no caso de um semicondutor do tipo n, ou buracos, no caso de um semicondutor do tipo p), denominada região de carga espacial. Valores típicos para semicondutores clássicos (tipo Si e Ge), com uma concentração de dopantes em torno de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , variam entre 0,001 e 1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  <sup>(75)</sup>, valores esses consideravelmente inferiores aos da dupla camada elétrica.

Assim, a região de carga espacial e a dupla camada de Helmholtz podem ser consideradas como dois capacitores em série. A capacitância medida na interface semicondutor/solução pode ser descrita como:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_H} \quad (18)$$

Onde  $C_{CE}$  e  $C_H$  são as capacitâncias da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz, respectivamente, e expressando sob a forma do modelo de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{CE}^2} + \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{C_{CE}C_H} \quad (19)$$

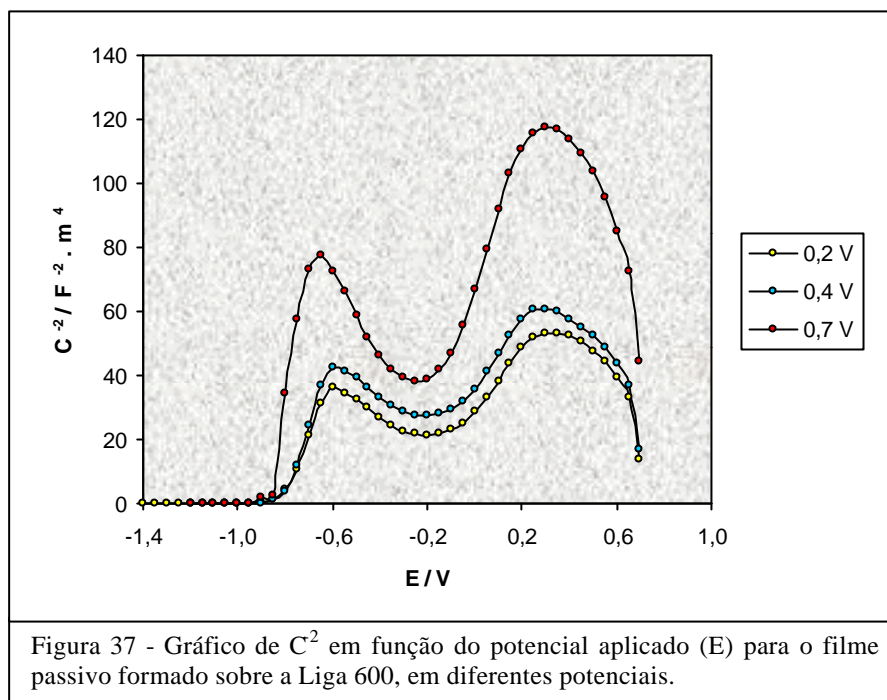
No caso de semicondutores clássicos, a capacitância da região de carga espacial é muito pequena se comparada com a da dupla camada elétrica. Assim, a contribuição dos segundo e terceiro termos pode ser negligenciada e a capacitância da interface semiconductor/solução é devida, fundamentalmente, à capacitância da região de carga espacial. Contudo, no caso de semicondutores altamente dopados (com uma concentração de dopantes igual ou maior a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) e degenerados, a capacitância da região de carga espacial passa a ter valores mais significativos, mas ainda menores do que a da dupla camada, e, assim, a capacitância da interface semiconductor/solução passa a ser descrita como <sup>(76)</sup>:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N} \left( E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (20)$$

Onde N é a densidade de dopantes (aceptores –  $N_A$  ou doadores –  $N_D$ ),  $\epsilon$  é a constante dielétrica do filme <sup>(74,76)</sup>,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo ( $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$ ),  $e$  é a carga elementar ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (298 K),  $E_{BP}$  é o potencial de banda plana e  $E$  é o potencial aplicado.

Então, mesmo no caso de semicondutores altamente dopados, uma relação linear entre  $1/C^2$  e  $E$  pode ser encontrada, cuja inclinação fornece a densidade de dopantes (N) e a intersecção com o eixo do potencial (quando  $1/C^2=0$ ) fornece o valor do potencial de banda plana ( $E_{BP}$ ).

A Figura 37 mostra os gráficos de  $1/C^2$  em função do potencial aplicado (E) para filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio de sulfato ácido (pH=2), em três diferentes potenciais situados dentro da zona passiva (0,2; 0,4 e 0,7V).



Cada gráfico revela a existência de duas regiões, onde o comportamento do tipo Mott-Schottky pode ser observado. Quando a polarização está no domínio de potenciais mais anódicos ( $E > -0,2$  V), observa-se uma linha reta com inclinação positiva, sugerindo que, para esta região de potenciais, o filme passivo formado se comporta como um semicondutor do tipo n. Por outro lado, para a região de potenciais mais catódicos ( $E < -0,2$  V), a inclinação negativa do segmento linear obtido indica que, quando o filme é polarizado nesta região de potenciais, ele se comporta como um semicondutor do tipo p. Tal comportamento é bastante semelhante aos previamente verificados para filmes passivos formados sobre os aços inoxidáveis 304 e 316<sup>(74, 76-79)</sup> e sobre a Liga 600<sup>(31,77)</sup> imersos em solução tampão de borato (pH=9,2), cujos valores de capacitância medidos foram relacionados com a composição química e a estrutura eletrônica dos filmes formados.

Medidas de capacitância realizadas em potenciais inferiores a  $-0,2$  V podem ser questionadas, pois nesta região de potenciais, em particular, o filme de ferro é total ou parcialmente reduzido. No entanto, segundo Hakiki e col.<sup>(76)</sup>, o tempo necessário para fazer as medidas é consideravelmente curto (cerca de 10s) e, assim, a composição do filme não chega a ser significativamente alterada. Os autores mostram ainda que, sob um prolongado período de tempo em um potencial extremamente negativo (5 min a  $-1,5$ V), os comportamentos tipo p e tipo n do filme passivo podem ainda ser observadas, embora não tão intensamente evidenciados.

Os resultados de capacitância obtidos neste trabalho estão em bom acordo com os resultados fornecidos pela espectroscopia Auger, a qual revelou que o filme passivo formado sobre a Liga 600 em meio ácido apresenta uma natureza duplex, com uma região interna enriquecida em cromo e uma região externa rica em níquel, sendo detectado, também nesta região, um leve enriquecimento de ferro.

A literatura <sup>(80)</sup> mostra que os óxidos de cromo e de níquel se comportam, normalmente, como semicondutores do tipo p, enquanto que o óxido de ferro é geralmente, considerado um semicondutor do tipo n. O óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), sob condições de baixas temperaturas e pressão de oxigênio próxima à ambiente, exibe um comportamento de semicondutor tipo p <sup>(21)</sup>. Nessas condições, os defeitos predominantes seriam vacâncias metálicas ( $\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ) e oxigênio intersticial ( $\text{MO}_{2+x}$ ). Acredita-se que o filme cresça, predominantemente, por difusão de cátions através de vacâncias catiônicas da superfície metálica para a interface óxido/solução. Medidas do coeficiente de difusão do cromo em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sugerem que seu valor é extremamente baixo e depende da temperatura e pressão de oxigênio. A literatura <sup>(81)</sup> mostra que a difusão ao longo dos contornos de grão oferece uma alternativa mais viável. Contudo, nenhuma conclusão definitiva pode ser obtida a partir dos dados disponíveis. Estudos adicionais tornam-se necessários, de modo a obter uma compreensão mais detalhada de sua estrutura de defeitos e suas propriedades de transporte. O óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), é conhecido ser um semicondutor do tipo n, onde a espécie doadora de elétrons seria principalmente o cátion  $\text{Fe}^{+2}$ . O filme de óxido apresenta uma alta concentração de defeitos por vacâncias do ânion oxigênio ( $\text{MO}_{2-x}$ ) e por cátions metálicos ( $\text{M}_{1+y}\text{O}_2$ ). Evidências sugerem que o filme cresce por difusão de oxigênio, através de vacâncias aniônicas, e de ferro, através do mecanismo intersticial <sup>(80)</sup>. Medidas do coeficiente de difusão do ferro e do oxigênio, em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , revelam que ambos apresentam valores baixos e da mesma ordem de grandeza. Tal observação pode sugerir que a difusão do metal se estabeleça preferencialmente ao longo dos contornos de grão, que representa um caminho de difusão mais rápido. O óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) é considerado um óxido aproximadamente estequiométrico. Trabalhos realizados sugerem que, sob pressão de oxigênio elevada, o óxido torna-se deficiente em metal ( $\text{M}_{1-y}\text{O}$ ), tornando-se um semicondutor do tipo p. Medidas de condutividade elétrica sugerem que os defeitos predominantes são vacâncias mono e duplamente carregadas e que a concentração das mesmas aumenta com a temperatura e pressão de oxigênio. Estudos de difusão do níquel em  $\text{NiO}$  também são consistentes com um mecanismo de crescimento do filme por vacâncias catiônicas e mostram que os coeficientes de difusão do níquel e do oxigênio apresentam valores relativamente baixos.

Cunha-Belo e col. <sup>(31)</sup>, estudando as propriedades dos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em meio de borato, ressaltaram a influência dos elementos ligantes (Cr e Fe) sobre o comportamento capacitivo de tais filmes. A Figura 38a mostra que o efeito do cromo na liga é revelado por um pico seguido de um segmento linear com inclinação negativa, na região de potenciais mais negativos. Por outro lado, o efeito do ferro, mostrado na Figura 38b é observado na região de potenciais mais positivos, onde uma linha reta com inclinação positiva foi constatada à medida que aumenta a concentração de ferro na liga.

Então, com base nos resultados obtidos no presente trabalho e nos trabalhos citados, pode-se considerar que as semicondutividades tipo p e tipo n, apresentadas pelo filme passivo, estão diretamente relacionadas com as propriedades semicondutoras do óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), os quais concentram-se nas partes interna e externa do filme, respectivamente.

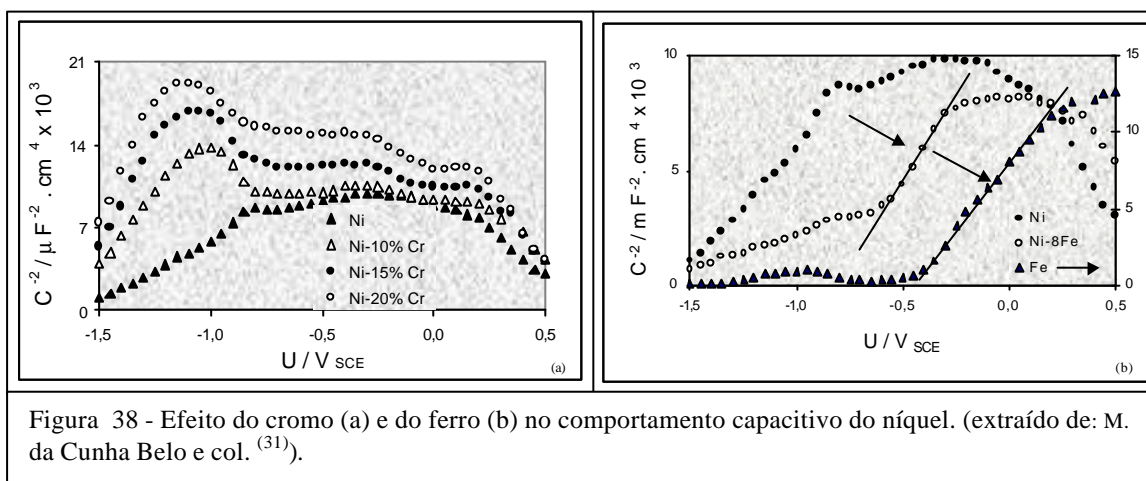
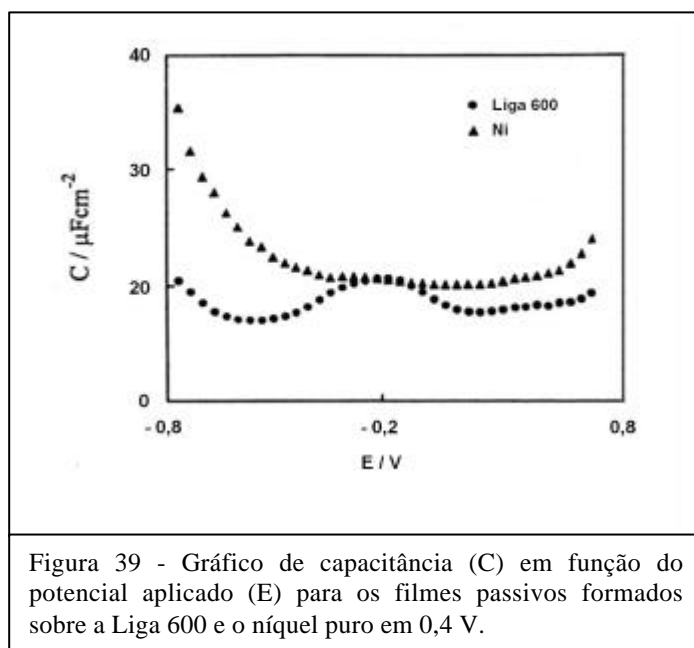


Figura 38 - Efeito do cromo (a) e do ferro (b) no comportamento capacitivo do níquel. (extraído de: M. da Cunha Belo e col. <sup>(31)</sup>).

Pode-se constatar, também, que as propriedades eletrônicas do óxido de ferro parecem dominar a resposta da capacitância, na região mais anódica do gráfico, apesar de se encontrar em uma quantidade consideravelmente inferior ao do óxido de níquel, ao qual encontra-se misturado na camada externa. De acordo com trabalho publicado <sup>(77)</sup>, a resposta do óxido de níquel só se faz sentir, marcadamente, quando sua concentração no filme é da ordem de 60% at. Nesta situação, o óxido de níquel tende a se comportar como um semiconductor do tipo p, com baixa concentração de dopantes. A Figura 39 mostra os valores de capacitância medidos para os filmes passivos formados em -0,4 V, sobre a Liga 600 e o níquel puro, no presente trabalho. Pode-se observar, para a região de potenciais próxima a -0,2 V, que os valores medidos para o filme formado sobre a liga, são praticamente equivalentes aos obtidos para o filme formado sobre o níquel puro.





Este resultado parece indicar que, para esta região de potenciais, o comportamento do filme formado sobre a Liga 600 é essencialmente controlado pelo óxido de níquel, cujo comportamento pode ser comparável ao de um dielétrico, sem alterar o tipo de semicondutividade apresentado pelo óxido de ferro, quando ambos encontram-se misturados. Tal comportamento é bastante similar ao anteriormente encontrado para esta liga em meio alcalino de borato (31,69).

Um filme de óxido passivo, sob o ponto de vista do transporte iônico, pode ser caracterizado por uma estrutura bipolar, consistindo de excesso de cátions metálicos e/ou vacâncias aniônicas de oxigênio na camada interna (os quais conferem uma carga efetiva positiva, com uma propriedade ânion-seletiva) e de excesso de ânions de oxigênio e/ou vacâncias de cátions metálicos na região externa (que fornecem uma carga negativa, com uma propriedade cátion-seletiva). Este tipo de filme íon-seletivo, como mostra a Figura 40, atua como um retificador da corrente iônica, bloqueando o transporte de íons, evitando, assim, a corrosão do substrato metálico (75).

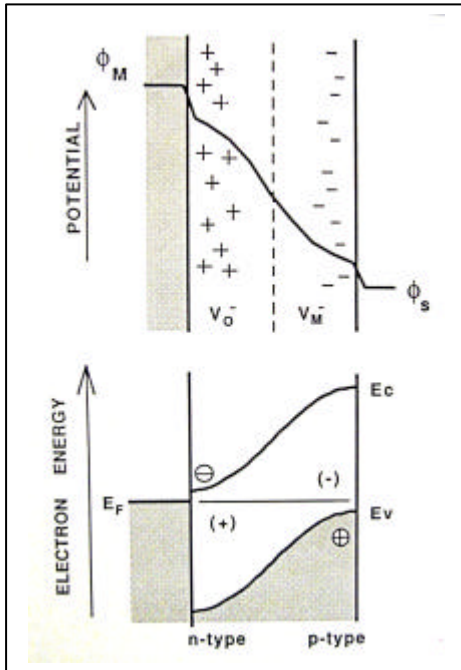


Figura 40 - Natureza bipolar dos filmes passivos mostrando uma camada interna ânion seletiva, rica em espécies doadoras e uma camada externa cátion seletiva, rica em espéciesceptoras (  $e^-$ ;  $\oplus$  buracos;  $(-)$  espécies ionizadasceptoras;  $(+)$  espécies ionizadas doadoras;  $V_O^-$  vacâncias aniônicas,  $V_M^-$  vacâncias metálicas). (extraído de Sato, N. <sup>(75)</sup>).

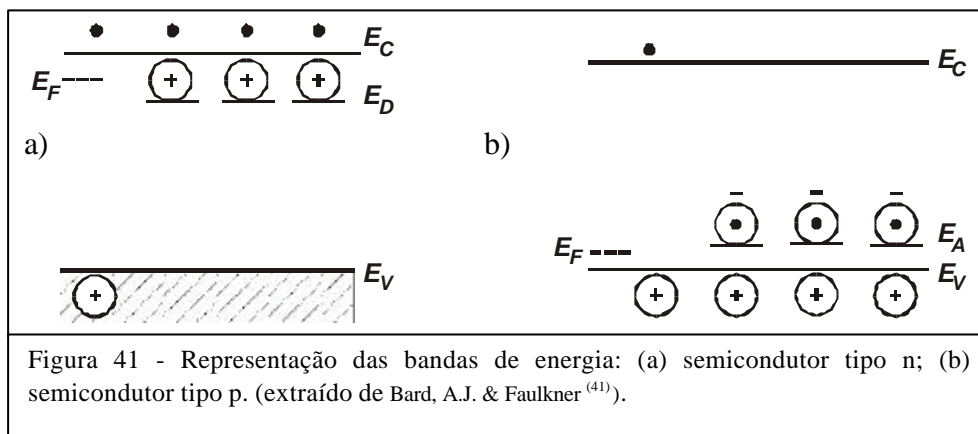
Além disso, este mesmo filme pode ser analisado do ponto de vista eletrônico. Filmes de óxidos metálicos, em geral, apresentam desvios a partir de sua composição estequiométrica. Óxidos metálicos podem apresentar um déficit de oxigênio ou de metal em relação à composição estequiométrica, ou alternativamente, podem conter um excesso de oxigênio ou de metal. Cada um destes tipos de não estequiometria corresponde a um tipo específico de defeito estrutural. Assim, se um óxido não estequiométrico é deficiente de oxigênio ( $MO_{2-x}$ ) e/ou apresenta excesso de metal ( $M_{1+y}O_2$ ), os defeitos de rede verificados são vacâncias de oxigênio e átomos metálicos intersticiais, ou em posições de rede, respectivamente. Tais defeitos, se carregados, conferem uma carga efetiva positiva ao óxido, a qual é compensada pela formação de uma concentração equivalente de defeitos eletrônicos negativos (elétrons). Filmes passivos de óxidos não estequiométricos com tais defeitos são considerados semicondutores do tipo n. Por outro lado, óxidos não estequiométricos com deficiência de metal ( $M_{1-y}O_2$ ) e/ou excesso de oxigênio ( $MO_{2+x}$ ) apresentam, como defeitos de rede, vacâncias metálicas e oxigênio intersticial, respectivamente. Em ambos os casos, se carregados, tais defeitos conferem uma carga negativa, a qual é compensada através da formação de defeitos eletrônicos positivos (buracos). Filmes passivos de óxidos não estequiométricos, com tais defeitos, tornam-se semicondutores do tipo p.

Para que um sólido apresente condução eletrônica (isto é, para que os elétrons sejam móveis), os elétrons precisam ocupar níveis de energia vazios dentro de uma banda de energia. No caso de metais, tais níveis de energia

estão disponíveis imediatamente acima dos níveis de energia preenchidos, de modo que, mesmo à temperatura ambiente, alguns elétrons conseguem saltar para os níveis vazios e, então, se mover de acordo com o potencial aplicado.

Entretanto, no caso de semicondutores e isolantes, os níveis de energia preenchidos, que constituem a banda de valência, encontram-se separados dos níveis de energia vazios, que formam a banda de condução, através de um "gap" de energia ( $E_g$ ) proibida, normalmente expresso em eV. Em tal situação, a condução torna-se impossível. Em geral, sólidos com um "gap" de energia menor do que 3 eV são considerados semicondutores intrínsecos, enquanto que os isolantes apresentam um valor superior a 3 eV.

No entanto, semicondutores extrínsecos, com "gap" maior que 3 eV, podem passar a conduzir, se elétrons extras forem adicionados na banda de condução ou se elétrons forem removidos da banda de valência. Uma maneira de gerar cargas móveis (elétrons ou buracos) é através do processo de dopagem, que consiste em introduzir novos níveis de energia dentro do "gap" de energia proibida. Tal processo pode ser realizado através da adição de um elemento estranho à rede cristalina do semicondutor ou mesmo pela própria alteração na estequiometria do material. Então, dois tipos de dopagem podem ocorrer. Na dopagem tipo n (Figura 41a) uma espécie doadora de elétrons, com concentração  $N_D$  ( $n^\circ/\text{cm}^3$ ) introduz um nível de energia ( $E_D$ ), chamado doador, logo abaixo da banda de condução ( $E_C$ ) do material semicondutor. Assim, à temperatura ambiente, elétrons do nível doador da espécie doadora são rapidamente promovidos para a banda de condução do semicondutor, pois  $E_C - E_D < kT = 0,026$  eV. Os elétrons na banda de condução excedem em número os eventuais buracos gerados, também por excitação térmica, na banda de valência. Desse modo, a corrente é conduzida majoritariamente por elétrons. De modo semelhante, a dopagem tipo p (Figura 41b) corresponde à adição de uma espécie aceptora de elétrons, com concentração  $N_A$  ( $n^\circ/\text{cm}^3$ ), que introduz um nível de energia ( $E_A$ ), chamado de acceptor, logo acima da banda de valência ( $E_V$ ) do semicondutor. Neste caso, elétrons da banda de valência são facilmente excitados para o nível acceptor, deixando buracos móveis na banda de valência, os quais excedem em número os eventuais elétrons promovidos para a banda de condução. Assim, a corrente é conduzida majoritariamente por buracos. Os níveis, doador ( $E_D$ ) e acceptor ( $E_A$ ), tornam-se carregados, devido à perda ou ganho de elétrons, mas eles não conduzem corrente, pois se encontram fixos dentro da rede cristalina do semicondutor.



Então, a partir da inclinação de retas que podem ser obtidas do gráfico de Mott-Schottky (Figura 37), as densidades de doadores ( $N_D$ ) e de aceptores ( $N_A$ ), para as respectivas camadas externa ( $Fe_2O_3$ ) e interna ( $Cr_2O_3$ ) dos filmes passivos formados, podem ser estimadas.

**Tabela 4 - Densidade de doadores ( $N_D$ ) e aceptores ( $N_A$ ) calculados a partir da análise de Mott-Schottky.**

Amostra	Densidade de Dopantes	
	$N_A$ ( $cm^{-3}$ )	$N_D$ ( $cm^{-3}$ )
- 0,4 V	$4,2 \cdot 10^{21}$	$6,0 \cdot 10^{21}$
0,2 V	$2,2 \cdot 10^{21}$	$1,1 \cdot 10^{21}$
0,4 V	$2,3 \cdot 10^{21}$	$1,1 \cdot 10^{21}$
0,7 V	$8,9 \cdot 10^{20}$	$5,6 \cdot 10^{20}$
Filme Térmico	-	$1,7 \cdot 10^{20}$

A Tabela 4 mostra que, os valores encontrados para as densidades de doadores ( $N_D$ ) e de aceptores ( $N_A$ ), para os filmes formados nos potenciais de - 0,4; 0,2; 0,4 e 0,7 V e para o filme térmico formado (450 °C / 2 h / ao ar), são consideravelmente elevados, da ordem de  $10^{20}$  a  $10^{21} cm^{-3}$ . Isto sugere que, em todos os casos, os filmes formados são degenerados no seu interior, isto é, apresentam um comportamento semelhante aos dos metais e, portanto, não obedecem a relação de Mott-Schottky<sup>(82)</sup>, desenvolvida para semicondutores caracterizados por uma densidade de dopantes em torno de  $10^{16} cm^{-3}$ . Esse tipo de comportamento surge quando o nível de Fermi não se encontra no “gap” de energia proibida, mas sim na banda de valência ou na banda de condução, como ilustra a Figura 42, para o caso de um semicondutor do tipo n.

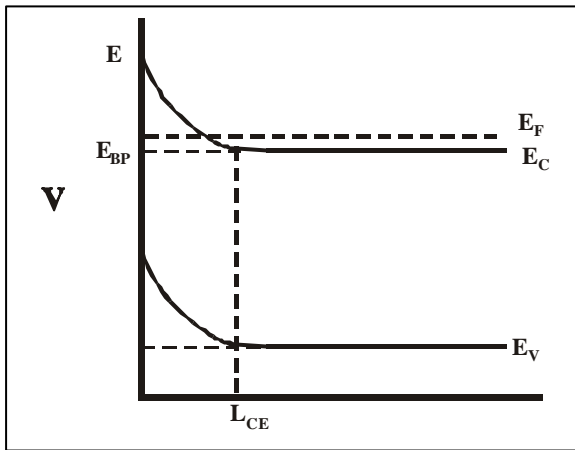


Figura 42 - Deformação nas bandas de condução e de valência junto à interface eletrodo-eletrólito, para um semicondutor altamente dopado do tipo n.

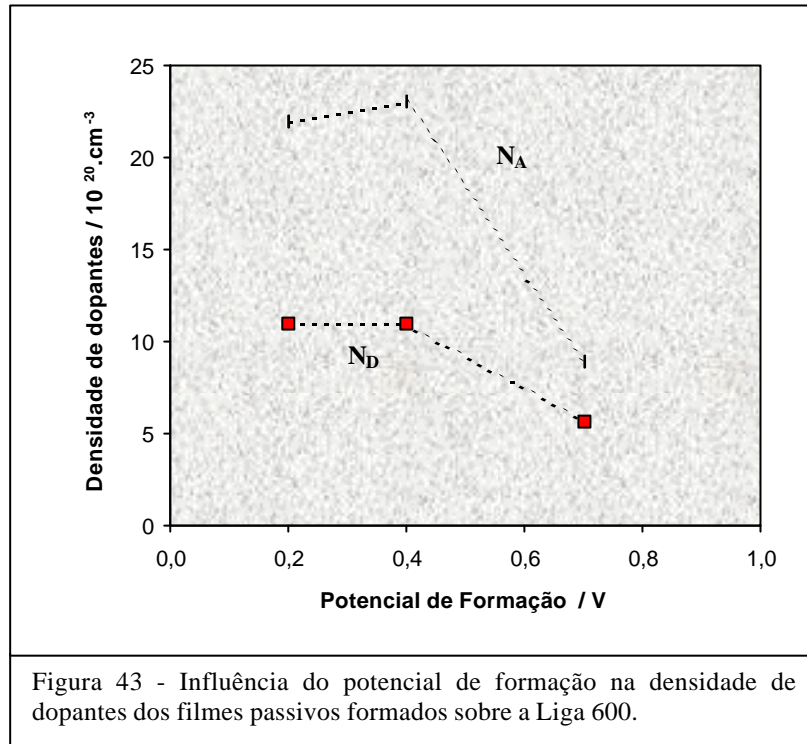
Sukhotin e col. <sup>(82)</sup>, estudando a relação da capacitância com o potencial, desenvolveram uma nova relação, mais geral, para o caso de um semicondutor do tipo n altamente dopado e degenerado no seu interior. Os autores afirmam que, para o comportamento de um semicondutor dessa natureza ser descrito por uma equação análoga à de Mott-Schottky, torna-se necessário que haja um entortamento nas bordas das bandas de condução e valência junto à superfície do semicondutor, cujo valor é avaliado, em uma primeira aproximação, por:

$$h = \frac{e(E_{\text{apl}} - E_{\text{BP}}) - E_{\text{F}}}{kT} > 1 \quad , \quad (21)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $E_{\text{apl}}$  são os valores de potenciais retirados da região linear dos gráficos Mott-Schottky,  $E_{\text{BP}}$  é o potencial de banda plana e  $E_{\text{F}}$  é a energia do nível de Fermi, avaliada por  $(h/2\pi)^2(3\pi^2N_D)^{2/3}/2m^*$ ,  $h$  sendo a constante de Planck e  $m^*$  a massa do elétron.

No presente trabalho constatou-se que tal critério foi obedecido, sugerindo que o entortamento nas bordas das bandas de condução e valência, na região de junção com o eletrólito, é suficientemente grande para garantir a existência de uma região de depleção, isto é, de uma região de carga espacial, possibilitando, assim, que os dados experimentais obtidos sejam descritos por uma equação análoga à de Mott-Schottky. Embora tal critério não possa ser utilizado para um semicondutor do tipo p, altamente dopado e degenerado, Hakiki e col. <sup>(74)</sup>, afirmam que, ainda assim, uma relação linear entre  $1/C^2$  e  $E$  pode ser encontrada, permitindo a caracterização de semicondutores dessa natureza, através de uma relação do tipo Mott-Schottky.

Outra característica importante, exibida no gráfico da Figura 43, mostra que as densidades de aceptores ( $N_A$ ) e de doadores ( $N_D$ ) diminuem com o aumento do potencial de formação dos filmes. Este comportamento está em bom acordo com o fato de que filmes formados em potenciais menores são considerados mais desordenados e com uma maior concentração de defeitos (74,76 e 77).



Além disso, pode-se observar que a densidade de aceptores ( $N_A$ ) é mais fortemente influenciada pelo potencial de formação, e que, em potenciais mais altos, os valores de  $N_A$  e  $N_D$  tendem a um valor comum, mas com o decréscimo do potencial a diferença entre ambos aumenta. Trabalhos publicados (74,76) mostram valores da mesma ordem de grandeza para as concentrações de aceptores e doadores ( $10^{20}$  a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) em filmes térmicos e passivos formados sobre o aço 304, em meio de borato. Além disso, um comportamento similar, em relação à temperatura e ao potencial de formação é observado, ou seja,  $N_A$  e  $N_D$  diminuem, sendo, porém,  $N_A$  a mais acentuadamente influenciada por ambos.

Por outro lado, Montemor e col. (77), estudando a composição química e a estrutura eletrônica do filme formado sobre a Liga 600, em solução aquosa (pH=8,0) e sob elevadas temperaturas, observaram que o filme apresentou apenas o comportamento tipo n, com uma concentração relativamente baixa de doadores ( $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

No presente trabalho, a título de comparação, um filme térmico (2h, 450°C – ao ar) também foi crescido sobre a Liga 600. O estudo do filme de óxido formado revelou que o mesmo também apresentou apenas semicondutividade tipo n, a despeito da alta concentração de cromo detectada no filme, conforme mostra o perfil de composição química da Figura 32. A densidade de doadores encontrada foi de  $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , um valor inferior aos valores obtidos para os filmes passivos, conforme mostrado na Tabela 4. Esse comportamento pode estar relacionado a uma concentração menor de defeitos no filme crescido termicamente.

É importante, também, ressaltar que os filmes passivos foram formados ao longo de 60 minutos em cada potencial, e, conforme mostra o gráfico do perfil da corrente em relação ao tempo (Figura 44), pode-se assumir que o sistema, após esse tempo, atingiu um estado quase estacionário, com valores para a densidade de corrente anódica em torno de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , decaindo muito lentamente com o tempo.

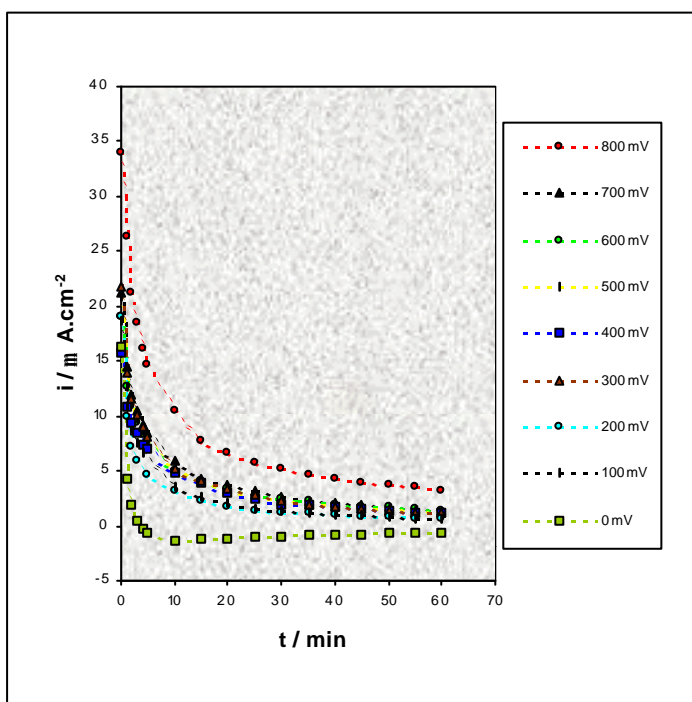


Figura 44 - Variação da densidade de corrente com o tempo de formação dos filmes passivos.

Se considerarmos que o íon  $\text{Fe}^{+2}$  é a espécie doadora de elétrons para os filmes formados, então, um decréscimo na densidade de doadores ( $N_D$ ), com o aumento do potencial, significa uma diminuição na concentração dessa espécie. Assim, o filme formado em 0,7 V contém uma concentração maior de cátions  $\text{Fe}^{+3}$ , do que aquele formado em 0,2 V. Em outras palavras, o óxido de ferro formado em potenciais mais anódicos apresenta uma composição mais próxima a do  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , isto é, apresenta uma composição mais estequiométrica e, portanto, com menos defeitos. Desse modo, a composição do óxido de ferro,

localizado em maior concentração na camada externa, pode ser descrita como um óxido contendo cátions  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , com a razão  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  aumentando, à medida que o potencial de formação do filme se desloca para valores mais anódicos. Essa proposição não exclui a presença de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , substituindo cátions  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  na rede cristalina de óxidos do tipo espinélio ou mesmo formando óxidos simples do tipo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{NiO}$ , como discutido no item referente à composição química dos filmes. Entretanto, o estudo realizado com a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) não permitiu a comprovação de tal hipótese. Como mostrado na Figura 33, o espectro do ferro apresentou dois picos. O pico centrado em 711,05 eV foi atribuído à espécie  $\text{Fe}^{+3}$  e o centrado em 707,85 eV pode representar tanto o ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), quanto a espécie  $\text{Fe}^{+2}$ , ou ainda, uma mistura das duas espécies. Além disso, as análises espectroscópicas não assinalaram uma variação significativa na concentração dessas espécies em função do potencial de formação do filme.

De acordo com os gráficos obtidos para os filmes passivos formados sobre a Liga 600, em diferentes potenciais (Figura 37), pode-se observar que a intersecção dos segmentos de retas com o eixo do potencial (para  $1/C^2=0$ ) fornece diferentes valores para o potencial de banda plana ( $E_{BP}$ ). Assim, considerando o potencial de formação de 0,2 V ( $E_f = 0,2$  V), o valor do potencial de banda plana para a região mais anódica é de -0,35 V e para a mais catódica é de 0,23 V. Para o potencial de 0,4 V ( $E_f = 0,4$  V), os valores de -0,28 V e 0,14 V foram encontrados para as regiões mais anódica e mais catódica, respectivamente. Para o potencial de 0,7 V ( $E_f = 0,7$  V), os valores encontrados foram de -0,33 V e -0,35 V, respectivamente. Contudo, de acordo com o procedimento adotado na literatura <sup>(31,74,76-79)</sup>, considerou-se que os potenciais de banda plana, para as duas regiões onde o comportamento do tipo Mott-Schottky pôde ser observado, podem ser caracterizados por um único valor situado em torno de -0,2 V. Esse valor foi determinado através da intersecção dos dois segmentos de retas obtidos nos gráficos de Mott-Schottky, para cada potencial de formação dos filmes.

Assim, de acordo com o gráfico de Mott-Schottky, duas situações muito diferentes podem ser visualizadas em relação ao potencial de banda plana. Uma semicondutividade do tipo n é observada em potenciais mais anódicos e uma do tipo p, em potenciais mais catódicos. Tal comportamento é considerado reflexo da composição e das propriedades dos filmes passivos formados sobre a liga e correspondentemente da estrutura eletrônica dos mesmos, acima e abaixo do potencial de banda plana. Portanto, se os resultados de capacitância refletem as propriedades semicondutoras dos filmes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (região externa) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (região interna), então a estrutura eletrônica dos filmes passivos pode ser comparada à de uma heterojunção p-n, na qual as regiões de carga espacial

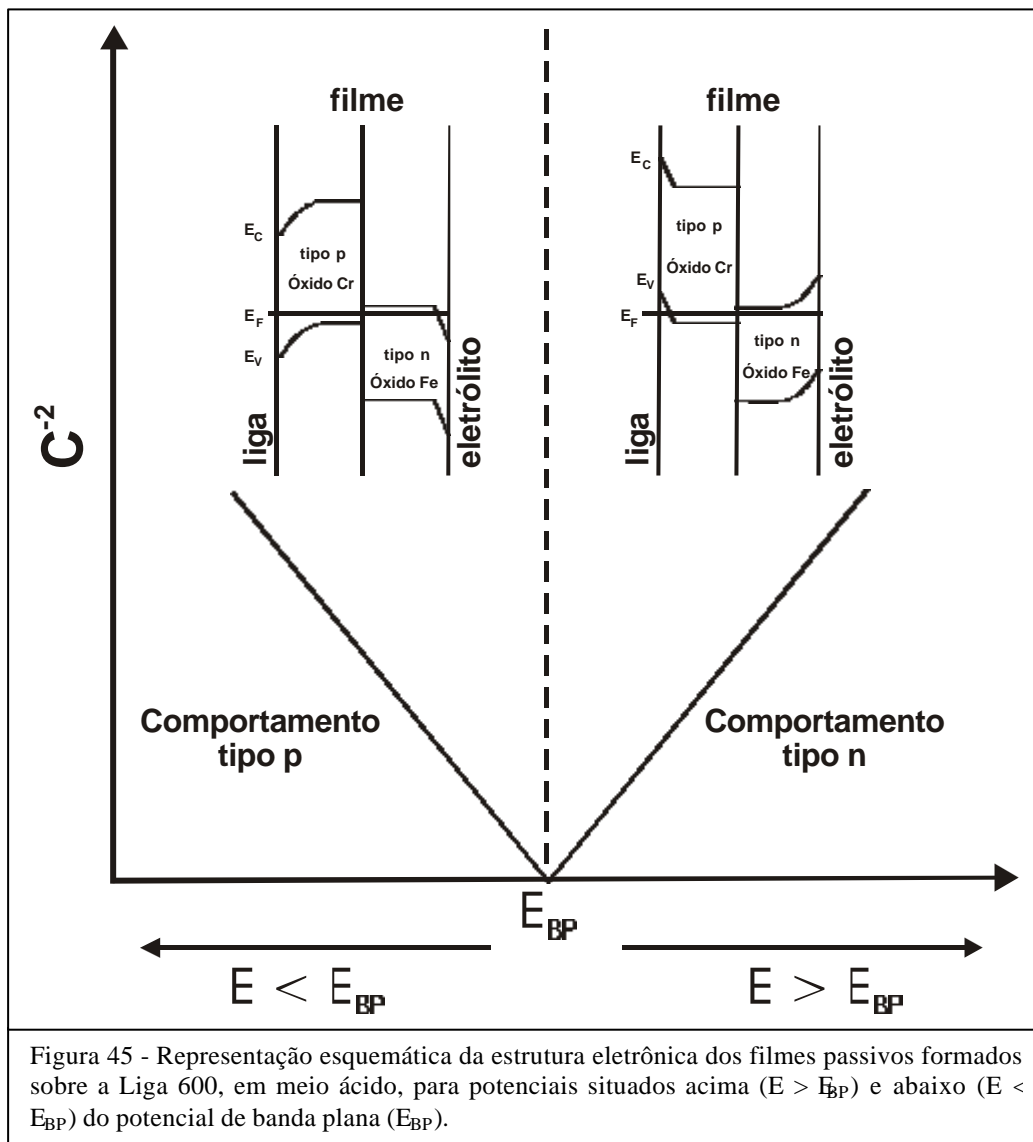


não estão em contato uma com a outra, mas sim localizadas nas interfaces liga-filme e filme-solução. Tal situação é consequência dos processos de migração que ocorrem durante o crescimento dos filmes.

Segundo De Paoli e Gazotti <sup>(83)</sup>, um aspecto comum, constatado em todas as interfaces eletrodo/eletrólito, é a formação de camadas eletricamente carregadas (cargas iônicas, no caso de soluções e cargas eletrônicas no caso de filmes e metais) com uma correspondente capacitância associada. Para o caso de semicondutores, uma situação especial ocorre: esses materiais apresentam uma densidade de transportadores de carga menor do que os metais, gerando uma região eletricamente carregada no lado do semicondutor (a região de carga espacial), mais espessa que a região formada no lado da solução. Essa situação induz à formação de um campo elétrico ao longo da região de carga espacial, responsável pelo nivelamento dos níveis de Fermi envolvidos nos dois lados da interface em questão e produzindo um entortamento nas bordas das bandas de condução e valência próximas da junção com o eletrólito. Esse campo elétrico é o responsável pelo transporte de elétrons e buracos através da interface, quando em excesso. Na superfície, o semicondutor torna-se pobre em transportadores majoritários e uma região de depleção é formada.

Deve-se salientar que uma região de depleção de carga espacial constitui uma barreira efetiva (Barreira de Schottky) ao fluxo de carga (elétrons ou buracos) através de uma interface, enquanto que uma região de acúmulo converte uma superfície semicondutora em uma superfície condutora, com um comportamento próximo ao de um metal, fornecendo condições para a transferência de carga interfacial.

Então, de acordo com os resultados obtidos no presente estudo, pode-se dizer que o modelo para a estrutura eletrônica estabelecido para filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável 316 <sup>(77)</sup>, pode também ser proposto na descrição da estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre a Liga 600. Tal modelo é apresentado na Figura 45. Assim, para potenciais situados acima do potencial de banda plana ( $E > E_{BP}$ ), as bandas de condução e de valência sofrem uma deformação para cima, junto às interfaces liga-filme e filme-solução. À medida que o potencial aumenta, a deformação se torna tão intensa que o nível de Fermi ( $E_F$ ) acaba se tornando menor do que a energia da banda de valência ( $E_V$ ) na interface liga-filme. Nessa condição, essa interface é capaz de acomodar um excesso de carga (buracos). Em função desse processo de acúmulo e da alta densidade de dopantes, o filme torna-se degenerado, isto é, a região interna do filme passivo passa a se comportar semelhante a um metal, isto é, como um condutor ôhmico.



Portanto, as medidas de capacitância realizadas para esta faixa de potencial refletem as propriedades semicondutoras da região externa do filme (devido  $Fe_2O_3$ ), na qual uma condição de depleção se estabelece junto à interface filme-solução.

Para potenciais situados abaixo do potencial de banda plana ( $E < E_{BP}$ ), as bandas junto às interfaces liga-filme e filme-solução sofrem uma deformação para baixo e a situação previamente descrita se inverte. Verifica-se uma situação de acúmulo de elétrons junto à interface filme-solução e uma depleção de buracos junto à interface liga-filme. Assim, a região externa do filme se comporta como um condutor ôhmico, e a capacitância medida reflete o comportamento semicondutivo tipo p do  $Cr_2O_3$ , concentrado na região interna do filme.

Acredita-se que a natureza da interface localizada entre as camadas interna e externa do filme seja determinada pelos processos de migração iônica entre as mesmas. Segundo Hakiki e col. <sup>(76)</sup>, uma exata caracterização, em termos de espessura, densidade de dopantes e natureza das cargas envolvidas, não está, ainda, bem estabelecida.

É importante ressaltar que algumas considerações foram feitas na elaboração deste modelo. Primeiramente, como já referido, considerou-se que os potenciais de banda plana, para as duas regiões de óxidos, são caracterizados por um único valor situado em torno de -0,2 V. Considerou-se também que os filmes passivos formados são estáveis ao longo da faixa de potenciais empregada nas medidas de capacitância. Por fim, considerou-se o mesmo “gap” de energia proibida para os óxidos de cromo e de ferro. O valor do “gap” de energia proibida determinado para o óxido de ferro, através de medidas fotoeletroquímicas, é de 2,2 eV e para o óxido de cromo é de aproximadamente 3,2 eV. Contudo, tal fato não é relevante nesse caso, pois o objetivo do modelo proposto é mostrar que o óxido de cromo atua como uma barreira de Schottky na faixa de potenciais onde o óxido de ferro se comporta como um condutor e vice-versa. Por fim, considerou-se que o nível (ou energia) de Fermi permanece constante ao longo de todo o filme passivo. Em outras palavras, o nível de Fermi não varia ao passarmos de um lado ao outro da junção p-n, pois a mesma encontra-se em equilíbrio (a corrente líquida devida ao fluxo de elétrons e buracos é nula).

A partir dos resultados de capacitância, e empregando  $\epsilon=12$  <sup>(74,76)</sup> para as constantes dielétricas dos óxidos de cromo e de ferro, a espessura da camada de carga espacial, que se estabelece em ambas as regiões, de cada filme formado, pode ser calculada através da seguinte equação.

$$L_{CE} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0|V|}{eN}} \quad (22)$$

onde  $L_{CE}$  é a espessura da camada de carga espacial e  $V = E_{apl} - E_{BP}$ , sendo  $E_{apl}$  os valores dos potenciais retirados da região linear do gráfico  $1/C^2 \times E$ .

A Tabela 5 exhibe os valores estimados para a espessura total dos filmes, através da espectroscopia Auger, juntamente com os valores estimados para as espessuras das regiões de carga espacial desenvolvidas nas duas zonas de óxidos dos filmes passivos e o valor correspondente à soma das mesmas, nos três potenciais de formação empregados.

**Tabela 5 - Valores estimados pelo Auger para a espessura total dos filmes e para a espessura das camadas de carga espacial formadas sobre as duas regiões de óxidos dos filmes passivos formados em diferentes potenciais.**

<b>L<sub>CE</sub> (nm)</b>	<b>E (V)</b>		
	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,7</b>
<b>Região interna (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	0,39	0,38	0,61
<b>Região Externa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	0,55	0,55	0,77
<b>Total</b>	0,94	0,93	1,38
<b>Espessura do Filme (Auger)</b>	1,2	1,5	1,8

Pode-se observar que os valores praticamente coincidem, apresentando a mesma ordem de grandeza e reforçando a constatação de que os filmes formados sobre a liga, em meio ácido, são extremamente finos. Castro e Vilche<sup>(83)</sup>, trabalhando com filmes passivos formados sobre ligas de Fe-Cr, afirmam que, para o caso de filmes muito finos (em torno de 1,4 nm), a espessura total dos mesmos pode ser menor do que a estimada para a região de carga espacial. Isto porque parte da carga de óxido pode se localizar no lado do metal, na interface metal/filme.

## 5.6 FOTOELETROQUÍMICA

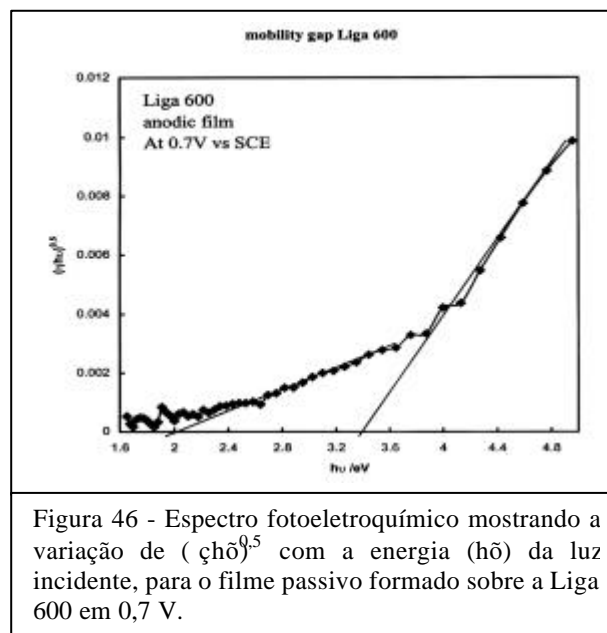
O comportamento fotoeletroquímico de um filme passivo semicondutor pode ser investigado através da determinação da fotocorrente gerada sob iluminação, em função da energia do feixe de luz incidente.

Assumindo que, no caso de filmes passivos, a contribuição para a fotocorrente medida, devido à formação de pares elétrons/buracos, é negligenciável, a eficiência quântica ( $\zeta$ ), definida como a razão entre a fotocorrente ( $I_f$ ) e o fluxo de fótons incidente ( $\phi_o$ ) de energia ( $h\nu$ ), é dada pela seguinte relação:

$$\zeta = \frac{I_f}{\phi_o} = eAL_{CE} \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (23)$$

Onde  $A$  é uma constante,  $e$  é a carga elementar,  $L_{CE}$  é a espessura da região de carga espacial e  $E_g$  é o “*gap*” de energia proibida. O expoente  $n$  depende do tipo de transição envolvida entre as bandas de condução e valência. Análises de espectros de fotocorrente obtidos com filmes passivos mostram que  $n=2$  é o valor mais apropriado para representar o comportamento fotoeletroquímico observado<sup>(31)</sup>. A equação apresentada acima pode ser usada para determinar o “*gap*” de energia proibida ( $E_g$ ).

O espectro de  $(\zeta h\nu)^{0,5}$ , em função de  $h\nu$ , para o filme passivo formado sobre a Liga 600, em meio ácido, no potencial de 0,7 V é ilustrado na Figura 46.



Comparando os valores obtidos da fotoresposta,  $(\zeta h\nu)^{0,5}$ , com os valores apresentados na literatura <sup>(31,74)</sup>, para filmes térmicos e passivos formados sobre o aço 304 e a Liga 600, em meio alcalino de borato, percebe-se que os valores medidos são consideravelmente menores (cerca de 1-2 ordens de grandeza), sugerindo que o filme passivo formado é extremamente fino e que apresenta uma elevada densidade de dopantes, como já comprovado anteriormente.

Trabalhos na literatura <sup>(74,79)</sup> mostram que filmes com uma elevada eficiência quântica apresentam uma baixa densidade de dopantes e, conseqüentemente, um alargamento na região de carga espacial. Tal comportamento pode ser explicado se é assumido que o decréscimo na densidade de dopantes corresponde a uma diminuição de defeitos no filme e que o processo de recombinação elétron/buraco é favorecido pelos defeitos no filme. Assim, um decréscimo na eficiência quântica pode ser devido aos processos de recombinação, os quais se tornam mais importantes quando o filme apresenta um maior número de defeitos. Além disso, a partir da equação apresentada anteriormente, observa-se a existência de uma relação direta entre a espessura da região de carga espacial e a eficiência quântica, muito embora a descrição fenomenológica apresentada acima não seja fácil de entender a partir dessa equação.

O gráfico exibe também um comportamento não usual: dois segmentos lineares são observados, para os quais a extrapolação de  $(\zeta h\nu)^{0,5}$  para  $h\nu=0$  fornece dois diferentes valores para o “gap” de energia proibida. O valor de ~ 2,0 eV, encontrado na primeira região linear, está em muito bom acordo com os valores encontrados para filmes térmicos e passivos formados sobre o aço 304 e a Liga 600 (~ 2,3 eV), os quais se aproximam do valor obtido para o óxido de ferro puro (~ 2,2 eV), enfatizando a importância deste óxido nas propriedades semicondutoras do filme.

Por outro lado, o valor de ~ 3,2 eV, encontrado para a segunda região linear, é idêntico ao obtido neste trabalho e ao apresentado na literatura <sup>(79)</sup> para o óxido de cromo puro e sugere que as propriedades do filme passivo formado sobre a Liga 600 também são controladas por este óxido.

## 6 CONCLUSÕES

- ❖ 1 – A voltametria cíclica com eletrodo rotatório de disco para a Liga 600, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH=2,0, revelou um comportamento típico ativo-passivo, essencialmente influenciado pelo cromo, com valores para a densidade de corrente anódica bastante baixos, na ordem de alguns poucos  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dois picos de dissolução ativa pouco resolvidos foram observados na varredura direta, os quais podem ser atribuídos à provável dissolução de níquel, cromo e ferro. A região passiva, que se estende de 100 a 700 mV, corresponde à região onde cromo e níquel também encontram-se passivos nas condições experimentais empregadas. O considerável aumento da densidade de corrente, observado para potenciais situados após a região passiva (alcançando valores próximos a  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) é devido à dissolução transpassiva dos principais constituintes da liga. Esse aumento na corrente se estende até 1,6 V, a partir do qual o material sofre uma segunda passivação atribuída à formação de óxidos metálicos de maior valência. A reação de evolução de oxigênio foi somente observada para potenciais posteriores à passividade secundária (~ 1,8 V). A ausência de picos catódicos e a constatação de uma histerese na região catódica de potenciais, sugerem que o filme de óxido formado anodicamente não é totalmente reduzido.
- ❖ 2 – A ciclagem contínua do potencial e a ausência de picos catódicos sugerem que os produtos formados na varredura direta não são totalmente reduzidos na varredura inversa, permanecendo sempre algum tipo de filme residual sobre a superfície da liga, cuja espessura e/ou caráter protetor parecem aumentar, uma vez que as densidades de corrente relacionadas com os processos anódicos tendem a diminuir.
- ❖ 3 – Não foi observada uma influência significativa da rotação do eletrodo sobre o comportamento ativo-passivo da liga, sugerindo que o transporte de massa na solução não exerce influência ou que, pelo menos, não é um fator importante neste caso, devido, provavelmente, ao fato de que as reações envolvidas ocorrem no estado sólido, não havendo uma passagem significativa de material da superfície do eletrodo para a solução, como pode também ser constatado pelos baixos valores de corrente anódica.
- ❖ 4 – A variação da velocidade de varredura mostrou que, quanto maior é a velocidade, maiores são as densidades de corrente dos picos anódicos e da região passiva e mais positivos os seus potenciais, evidenciando a importância do tempo no processo de formação e crescimento do filme passivo.

- ❖ 5 – A avaliação do potencial de corrosão com o tempo mostrou que a liga, quando imersa em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pH = 2,0, sofre polarização espontânea. Esse comportamento não sofre influência da rotação do eletrodo ou da prévia redução do filme formado ao ar, evidenciando o caráter protetor do filme passivo formado sobre a liga.
- ❖ 6 – Através das medidas de impedância eletroquímica foi possível sugerir três circuitos equivalentes ao sistema liga/filme/solução, um para cada região de potencial, através dos quais pode-se descrever as propriedades e transformações mais significativas apresentadas pelos filmes passivos formados sobre a Liga 600, em solução de sulfato, pH = 2,0. Além disso, as medidas de impedância, realizadas sob condições estacionárias, ou quase estacionárias, revelaram um maior domínio para a região passiva, a qual se estende de aproximadamente -400 mV até 700 mV, sendo limitada pela reação de evolução de hidrogênio, na zona de mais baixos potenciais e pela reação de dissolução transpassiva da liga, na zona de mais altos potenciais.
- ❖ 7 – Para a região passiva, os diagramas de Nyquist apresentaram um arco bastante incompleto e distorcido (com seu centro situado abaixo do eixo real) e uma acentuada dispersão nos pontos medidos para a região de mais baixas frequências. Os diagramas de Bode, por sua vez, exibiram um comportamento predominantemente capacitivo, ao longo de praticamente toda a faixa de frequência, com  $d\log|Z|/d\log i < -1$  e  $\epsilon_{\max} < 90^\circ$ , evidenciando um comportamento típico de um semiconductor degenerado e dois máximos para o ângulo de fase, relacionados à estrutura duplex apresentada pelos filmes passivos. O circuito equivalente proposto para essa região foi  $R_{\text{U}}(\text{CPE}_1(\text{R}_1(\text{CPE}_2\text{R}_2)))$ , onde  $R_{\text{U}}$  representa a resistência da solução,  $\text{CPE}_1$  representa a capacitância associada à região externa do filme passivo, rica em níquel,  $\text{CPE}_2$  representa a soma das capacitâncias associadas à região interna do filme passivo, rica em cromo, e à dupla camada elétrica e  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  representam os processos de transferência de espécies carregadas nas interfaces solução/filme e filme/liga, respectivamente.
- ❖ 8 – Para a região passiva-transpassiva, o arco capacitivo obtido nos diagramas de Nyquist, relacionado ao processo que conduz à passivação, apresenta-se completo, mas ainda distorcido e acrescido de um “loop” indutivo na região de mais baixas frequências. Essa observação sugere um processo adicional de dissolução para essa região de potenciais, o qual pode ser atribuído à dissolução transpassiva da liga. Além disso, a crescente contribuição resistiva observada nos diagramas de Bode, indica que a superfície da liga encontra-se menos protegida. O circuito equivalente proposto foi, então, o  $R_{\text{U}}(\text{CPE}_1(\text{R}_1(\text{CPE}_2\text{R}_2)(\text{LR}_3)))$ , onde L e  $\text{R}_3$  referem-se



à indutância e à resistência associadas ao processo de dissolução transpassiva da liga.

- ❖ 9 – Para a região de potenciais mais negativos, o arco capacitivo tornou-se completamente fechado e centrado sobre o eixo real, com os valores para as impedâncias real e imaginária tornando-se gradativamente menores. Além disso, os diagramas de Bode mostram que a impedância total torna-se predominantemente resistiva, à medida que o potencial torna-se mais negativo, sugerindo a perda da proteção conferida pelo filme passivo à superfície da liga. O circuito equivalente proposto foi  $R_{\text{sol}}(CPE_2R_2)$ , onde  $R_{\text{sol}}$  representa a resistência da solução,  $CPE_2$  representa a soma das capacitâncias relacionadas ao filme de óxido de cromo, ainda presente, e à dupla camada de Helmholtz e  $R_2$  é a resistência associada aos processos de transferência de carga na interface filme/solução.
- ❖ 10 – Os elementos de circuito  $CPE_2$  e  $R_2$  parecem estar relacionados com o caráter protetor do filme passivo, isto é, com a região interna do mesmo rica em óxido de cromo. À medida que o potencial torna-se mais negativo, o valor da resistência diminui e o do CPE aumenta, sugerindo uma redução no caráter protetor do filme, a qual pode ser consequência de um aumento na porosidade do mesmo ou de uma redução na sua espessura ou, ainda, de um aumento na densidade de dopantes.
- ❖ 11 – As espectroscopias eletrônicas Auger e XPS revelaram que os filmes formados sobre a Liga 600, em solução de sulfato, pH = 2,0, em diferentes potenciais situados dentro da zona passiva, apresentam uma natureza duplex. A região interna, em contato com a liga, é constituída por uma mistura de níquel e cromo, com um acentuado enriquecimento desse último, enquanto que a região externa, em contato com a solução, é rica em níquel. Foi verificado, também, um enriquecimento em ferro, para essa mesma região.
- ❖ 12 – A espessura dos filmes passivos, estimada através da espectroscopia Auger, revelou valores da ordem de 1,2 a 1,8 nm. Esses valores indicam que os filmes passivos formados sobre a Liga 600 são extremamente finos.
- ❖ 13 – Medidas de capacitância, para filmes formados dentro da zona passiva, revelaram que os mesmos se comportam como semicondutores do tipo p e do tipo n, nas faixas de potenciais menores e maiores do que o potencial de banda plana, respectivamente. Esse comportamento é considerado uma consequência das propriedades semicondutoras do óxido de cromo (semicondutor tipo p) e do óxido de ferro (semicondutor tipo n), os

quais concentram-se respectivamente nas regiões interna e externa dos filmes passivos formados.

- ❖ 14 – O óxido de níquel, apesar de comumente ser considerado um semicondutor tipo p, sua influência no filme passivo na região de potenciais próximos ao potencial de banda plana é comparável à de um dielétrico, não alterando o tipo de semicondutividade apresentada pelo óxido de ferro, quando ambos encontram-se misturados.
- ❖ 15 – Os filmes passivos formados sobre a Liga 600 se comportam como semicondutores degenerados, devido à alta densidade de doadores e aceptores. Um modelo para a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados, baseado na teoria das bandas, é proposto para explicar a semicondutividade apresentada pelos mesmos. Segundo tal modelo, a estrutura eletrônica dos filmes pode ser comparada a uma heterojunção do tipo p-n, na qual as regiões de carga espacial encontram-se localizadas nas interfaces liga-filme e filme-solução.
- ❖ 16 – A densidade de dopantes (doadores e aceptores) diminui com o aumento do potencial de formação dos filmes passivos. Tal comportamento tem sido associado com a diminuição de defeitos e o maior ordenamento dos filmes formados em potenciais mais anódicos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Mankins, W.L. and Lamb, S., Inco Alloys International Inc. **Nickel and Nickel Alloys. In: ASM Handbook, Metals Handbook, 10 Ed., Vol. 2, Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, pp. 428 – 445 (1990).
- 2 - Asphahani, A.I., Haynes International Inc. **Corrosion of Nickel-Base Alloys. In : Metals Handbook, 9 ed., Vol. 13, Corrosion**, pp. 641 – 657 (1987).
- 3 - Latanision, R.M. **Physical Metallurgy of Nickel-Base Alloys as It Relates to Corrosion. J. Mater. Eng. 10**, 143-162 (1988).
- 4 - Latanision, R.M. and Oppenhausser, H. *Jr.*, **Met. Trans. 5**, 483 (1974).
- 5 - Vander Voort, G. F. and James, H.M. **Wrought Heat-Resistant Alloys, In: ASM Handbook, Metals Handbook, 9 Ed., Vol. 9, Metallographic Techniques and Microstructures**. pp. 305 – 329 (1985).
- 6 - Sabol, G.P. and Stickler, R. **Microstructure of Nickel-Based Superalloys. Physica Status Solidi. 35** (1)11–52 (1969).
- 7 - Hoppe, H. W. and Strehblow, H.H. **XPS and UPS Examinations of Passive Layers on Ni and Fe53Ni Alloys. Corrosion Science 31**, 167–177 (1990).
- 8 - Marcus, P. and Herbelin, J-M. **The Entry of Chloride Ions into Passive Films on Nickel Studied by Spectroscopic (ESCA) and Nuclear (<sup>36</sup>Cl Radiotracer) Methods. Corrosion Science 34** (7), 1123–1145 (1993).
- 9 - Zulli, D., Maurice, V. and Marcus, P. **In-situ Investigation by ECSTM of the Structure of the Passive Film Formed on Ni(111) Single-Crystal Surfaces. Passivity and Its Breakdown - Electrochemical Society Proceedings, 97–26**, 1013–1023 (2001).
- 10 - Sato, N. and Kudo, K. **An Ellipsometric Study of Anodic Passivation of Nickel in Borate Buffer Solution. Electrochimica Acta 19**, 461–470, Pergamon Press (1974).
- 11 - Sato, N. and Okamoto, G. **Kinetics of the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid Solutions. Journal of the Electrochemical Society, 111** (8), 897–903 (1964).
- 12 - Itagaki, M., Nakazawa, H., Watanabe, K. and Noda, K. **Study of Dissolution Mechanisms of Nickel in Sulfuric Acid Solution by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Corrosion Science 39** (5), 901–911 (1997).
- 13 - Sato, N. and Okamoto, G. **Anodic Passivation of Nickel in Sulfuric Acid Solutions. Journal of the Electrochemical Society 110** (6), 605–614 (1963).
- 14 - Sayano, R.R. and Nobe, K. **Continuous and Pulse Polarization of Ni in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Corrosion – National Association of Corrosion Engineers 22** (4), 81–85 (1966).
- 15 - Ijzermans, A.B. **Effect of the Potential Traverse Rate on the Potentiokinetic Polarization Curves of Ni in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Corrosion Science 10**, 113–117 (1970).

- 16 - Cortes, R., Forment, M., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S. **Characterization of Passive Films on Ni and Ni Alloys by RefLEXAFS and Raman Spectroscopy.** *Corrosion Science* **31**, 121–127 (1990).
- 17 - Cohen, C., Schmaus, D., Elbiache, A. and Marcus, P. **Ion Backscattering, Channeling and Nuclear Reaction Analysis Study of Passive Films Formed on FeCrNi and FeCrNiMo (100) Single Crystals.** *Corrosion Science* **31**, 207–212 (1990).
- 18 - Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N., and Rao, B.. **An Ellipsometric Determination of the Mechanism of Passivity of Nickel.** *Journal of the Electrochemical Society* **113**, 1133–1140 (1966).
- 19 - Keddam, M., Takenouti, H. and Yu, N. **Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model.** *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology* **132** (11), 2561–2566 (1985).
- 20 - Costa, D., Wang, W.P. and Marcus, P. *Mat. Sci. Forum* **185-188**, 325 (1995).
- 21 - Beverskog, B. and Puigdomenech, I. **Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25–300 °C.** *Corrosion Science* **39** (1), 43–57 (1997).
- 22 - Epelboin, I., Keddam, M., Mattos, O.R. and Takenouti, H. **The Dissolution and Passivation of Fe and Fe-Cr Alloys in Acidified Sulphate Medium: Influences of pH and Cr Content.** *Corrosion Science* **19**, 1105–1112 (1979).
- 23 - Fujimoto, S., Nakatsu, H., Hata, S. and Shibata, T. **Extraordinary Thick Passive Film Formation on Ni-Cr Alloy with Square Wave Potential Pulse Polarization.** *Corrosion Science* **38** (9), 1473–1483 (1996).
- 24 - Matsuda, S., Kikuchi, T. and Sugimoto, K. **In-Situ Ellipsometric Determination of Thickness and Optical Constants of Passive and Transpassive Films on Alloy 600 in Neutral Solution.** *Corrosion Science* **31**, 161–166 (1990).
- 25 - Mc Intyre, N.S., Zetaruk, D.G. and Owen, D. **XPS Study of the Initial Growth of Oxide Films on INCONEL 600 Alloy.** *Applications of Surface Science* **2**, 55–73 (1978).
- 26 - Seo, M. and Sato, N. **Differential Composition Profiles of Passive Films on Inconel 600 and Incoloy 800 Alloys.** *Corrosion-Nace* **36** (7), 334–339 (1980).
- 27 - Kawashima, A., Asami, K. and Hashimoto, K. **An XPS Study of Passive Films on Nickel and Alloy 600 in Acids.** *Corrosion Science* **25** (12), 1103–1114 (1985).
- 28 - Marcus, P. and Grimal, J.M.. **The Antagonistic Roles of Chromium and Sulphur in the Passivation of Ni-Cr-Fe Alloys Studied by XPS and Radiochemical Techniques.** *Corrosion Science* **31**, 377–382 (1990).
- 29 - Kvastek, K., Baresic, H., Hodko, D. and Pravdic, V. **Interfacial Impedance Studies of the Surface Film Formation in a Nickel Alloy.** *J. Electroanal. Chem.* **260**, 37–51 (1989).
- 30 - Lorang, G., Jallerat, N., Vu Quang, K. and Langeron, J-P.. **AES Depth Profiling of Passive Overlayers Formed on Nickel Alloys.** *Surface and Interface Analysis* **16**, 325–330 (1990).

- 31- Da Cunha Belo, M., Hakiki, N.E. and Ferreira, M.G.S. **Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Nickel-base Alloys Type Alloy 600: Influence of the Alloying Elements.** *Electrochimica Acta* **44**, 2473–2481 (1999).
- 32 - Amaral, S.T. and Muller, I.L. **Effect of Silicate on Passive Films Anodically Formed on Iron in Alkaline Solution as Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *Corrosion* **55** (1), 17–23 (1999).
- 33 - Martini, E.M.A. and Muller, I.L. **Characterization of the Film Formed on Iron in Borate Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *Corrosion Science* **42**, 443–454 (2000).
- 34 - Greef, R. **Instrumental Methods in Electrochemistry.** New York, John Wiley & Sons, 442 p. (1985).
- 35 - Martini, E.M.A. **Estudo do Crescimento de Filmes sobre o Ferro em Solução de Borato de Sódio.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Tese de Doutorado (1996).
- 36 - MacDonald, D.D. **The Point Defect Model for Passive State.** *J. Electrochem. Soc.* **139** (12) 3434–3449 (1992).
- 37 - MacDonald, D.D. & Urquidi-MacDonald, M. **Theory of Steady-State Passive Films.** *J. Electrochem. Soc.* **137** (8) 2395–2403 (1990).
- 38 - D'Alkaine, C.V. **Cinética de Crescimento de Filmes de Passivação.** *Resumos: IX Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*, La Laguna, Tenerife, Espanha, 1990.
- 39 - D'Alkaine, C.V. **The Growth Kinetics of Passivation Films Through the Hopping Motion Model.** *Research Trend. Council of Scientific, Research Integration*, Índia, 1993.
- 40 - Haruyama, S. **Electrochemical Methods in Passivity Study.** *Corrosion Science* **31**, 29–38 (1990).
- 41 - Bard, A.J. & Faulkner, L.R., **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.** New York, John Wiley & Sons, 718p. (1980).
- 42 - EG&G Princeton Applied Research. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) – Application Note AC-1.**
- 43 - Scully, J.R., Silverman, D.C., and Kendig, M.W. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation.** Frederickburg, VA, ASTM Special Technical Publication: 1188 (1993).
- 44 - Strausser, Y.E. **Auger Electron Spectroscopy, In: Electron Emission Spectroscopies - Encyclopedia of Materials Characterization.** pp. 310 – 323.
- 45 - Brundle, C.R. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy, In: Electron Emission Spectroscopies - Encyclopedia of Materials Characterization.** pp. 279 – 299.
- 46 - Mc Intyre, N.S. and Chan, T.C. **Uses of Auger Electron and Photoelectron Spectroscopies in Corrosion Science. In: Practical Surface Analysis (Second Edition), Vol. 1,** John Wiley & Sons Ltd. (1990).

- 47 - Lorang, G., Cunha Belo, M.D., Simões, A.M.P. and Ferreira, M.G.S. **Chemical Composition of Passive Films on AISI 304 Stainless Steel.** *J. Electrochem. Soc.* **141** (12) (1994).
- 48 - Mischler S., Mathieu HJ and Landolt D. **Investigation of a Passive Film on an Iron-Chromium Alloy by AES and XPS.** *Surface and Interface Analysis* **11**, 182-188 (1988).
- 49 - Rousselet, J., Moulin, G. and Huntz, A.M., *Reactive Solids* **5**, 1 (1988).
- 50 - Annergren, I., Keddan, M., Takenouti, H. and Thierry, D. **Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Rotating Ring-Disc Measurements on Fe-Cr Alloys.** *Electrochimica Acta.* **38** (6), 763–771 (1993).
- 51 - Keddan, M., Mattos, O.R. and Takenouti, H. **Mechanism of Anodic Dissolution of Iron Chromium Alloys Investigated by Electrode Impedances – I. Experimental Results and Reaction Model.** *Electrochimica Acta.* **41** (9), 1147–1158 (1986).
- 52 - Asami, K., Hashimoto, K. and Shimodaira, S. **An XPS Study of The Passivity of a Series of Iron–Chromium Alloys in Sulphuric Acid.** *Corrosion Science* **18**, 151–160 (1978).
- 53 - Mitrovic-Sepanic, V., MacDougall, B. and Graham, M.J. **Nature of Passive Films on Fe–26Cr Alloy.** *Corrosion Science* **24** (5), 479–490 (1984).
- 54 - Bockris, JO'M., Drazic, D.D. and Despic, A. *Electrochimica Acta.* **4**, 325 (1961).
- 55 - Bellanger, G. and Rameau, J.J. **The effects of Tritiated Hydrogen Peroxide on Inconel 690 Passivity.** *Corrosion Science* **39** (2), 209–230 (1997).
- 56 - Zhang, S.H. and Lyon, S.B. **Anodic Processes on Iron Covered by Thin Dilute Electrolyte Layers (II) – A.C. Impedance Measurements.** *Corrosion Science* **36** (8), 1309–1321 (1994).
- 57 - Rammelt, U. and Reinhard, G. **The influence of Surface Roughness on The Impedance Data for Iron Electrodes in Acid Solutions.** *Corrosion Science* **27** (4), 373–382 (1987).
- 58 - Rammelt, U. and Reinhard, G. **Impedance Analysis of Conversion Layers on Iron.** *Electrochimica Acta.* **40** (4), 505–511 (1995).
- 59 - Jüttner, K. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of Corrosion Processes on Inhomogeneous Surfaces.** *Electrochimica Acta.* **35** (10), 1501–1508 (1990).
- 60 - Murray, J.N., Moran, P.J. and Gileadi, E. **Utilization of The Specific Pseudocapacitance for Determination of The Area of Corroding Steel Surfaces.** *Corrosion Science* **44** (8), 533–538 (1988).
- 61 - Mulder, W.H. and Sluyters, J.H. **An Explanation of Depressed Semi-Circular Arcs in Impedance Plots for Irreversible Electrode Reactions.** *Electrochimica Acta* **33** (3), 303–310 (1988).
- 62 - Silverman, D.C. and Carrico, J.E. **Electrochemical Impedance Technique – A practical Tool for Corrosion Prediction.** *Corrosion* **44** (5), 280–287 (1988).

- 63 - Rieder, E.S. **The Passivity of a Super Duplex Stainless Steel**. School of Metallurgy and Materials – The University of Birmingham (Birmingham – England). Thesis submitted to the Faculty of Engineering for the degree of Doctor of Philosophy (1997).
- 64 - Carranza, R.M. and Alvarez, M.G. **The Effect os Temperature on The Passive Film Properties and Pitting Behaviour of a Fe-Cr-Ni Alloy**. *Corrosion Science*, 909–925 (1997).
- 65 - Montemor, M.F., Simões, A.M.P., Ferreira, M.G.S. and Da Cunha Belo, M. **The Role of Mo in The Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stainless Steels**. *Corrosion Science* **41**, 17–34 (1999).
- 66 - Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., Hakiki, N.E. and Da Cunha Belo, M. **Effect of Mo on The Composition and Electronic Properties of The Passive Films Formed on Stainless Steels at 350°C**. *Materials Science Forum* **289-292**, 1139–1150 (1998).
- 67 - Olefjord, I. and Wegrelius, L. **Surface Analysis of Passive State**. *Corrosion Science* **31**, 89–98 (1990).
- 68 - Asami, K. and Hashimoto, K. **An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study of Surface Treatments of Stainless Steels**. *Corrosion Science*, 1007–1017 (1979).
- 69 - Ferreira, M.G.S., Da Cunha Belo, M., Hakiki, N.E., Goodlet, G., Montemor, M.F. and Simões, A.M.P. **Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600**. *J. Braz. Chem. Soc.* **13** (4) 433–440 (2002).
- 70 - Ramasubramanian, N., Preocanin, N. and Davidson, R.D. **Analysis od Passive Films on Stainless Steel by Ciclic Voltammetry and Auger Spectroscopy**. *J. Electrochem. Soc.* **132** (4), 793–798 (1985).
- 71 - Hara, N. and Sugimoto, K. **In Situ Analysis of Passive Films by Potential Modulated UV-Visible Reflection Spectroscopy**. *Corrosion Science* **31**, 197–206 (1990).
- 72 - Robertson, J. **The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels**. *Corrosion Science* **32** (4), 443–465 (1991).
- 73 - Lister, H., Davidson, R.D. and McAlpine, E. *Corrosion Science* **27**, 113 (1987).
- 74 - Hakiki, N.E., Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S. and Da Cunha Belo, M. **Semiconducting Properties of Thermally Grown Oxide Films on AISI 304 Stainless Steel**. *Corrosion Science* **42**, 687 (2000).
- 75 - Sato, N. **Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes**. *Corrosion* **45** (5), 354–368 (1989).
- 76 - Hakiki, N.E., Boundin, S., Rondot, B. and Da Cunha Belo, M. **The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels**. *Corrosion Science* **37** (11), 1809–1822 (1995).

- 77 - Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., Hakiki, N.E. and Da Cunha Belo, M. **Chemical Composition and Electronic Structure of The Oxide Films Formed on 316L Stainless Steel and Nickel Based Alloy in High Temperature Aqueous Environments.** *Corrosion Science*, (2000).
- 78 - Da Cunha Belo, M., Walls, M., Hakiki, N.E., Corset, J., Picquenard, E., Sagon, G. and Noël, D. **Composition, Structure and Properties of The Oxide Films Formed on The Stainless Steel 316L in a Primary Type PWR Environment.** *Corrosion Science* **40** (2/3), 447–463 (1998).
- 79 - Da Cunha Belo, M., Rondot, B., Compere, C., Montemor, M.F., Simões, A.M.P. and Ferreira, M.G.S. **Chemical Composition and Semiconducting Behaviour of Stainless Steel Passive Films in Contact With Artificial Seawater.** *Corrosion Science* **40** (2/3), 481–494 (1998).
- 80 - Kosftad, P. **Defect-Dependent Properties of Selected Metal Oxides, In: High Temperature Corrosion,** Elsevier Applied Science, pp. 92-131 (1988).
- 81 - Luerud, K.R. and Kofstad, P. *Oxid. Met.*, **17**, 127 (1982).
- 82 - Sukhotin, A., Grilikhes, M.S. and Lisovaya, E.V. **The Influence of Passivation on the Kinetics of the Dissolutio of Iron – I. Outer Layer of the Passivating Film as a Heavy Doped Thin Semicondutor and Mott-Schottky Equation.** *Electrochimica Acta* **34** (2), 109–112 (1989).
- 83 - De Paoli, M-A. and Gazotti, W.A. **Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future.** *J. Braz. Chem. Soc.* **13** (4), 410–424 (2002).
- 84 - Castro, E.B., Real, S.G., Milocco, R.H. and Vilche, J.R. **The Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Identification Procedures to the Investigation of the Dissolution and Passivation of Iron in Carbonate–Bicarbonate Buffers at 25 °C.** *Electrochimica Acta* **36** (1), 117–126 (1991).