

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**Caracterização eletroquímica e microestrutural de
aços inoxidáveis anodizados em soluções contendo
oxalato de niobila e molibdato de sódio**

LUCIANO VIECELI TAVEIRA

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**Caracterização eletroquímica e microestrutural de
aços inoxidáveis anodizados em soluções contendo
oxalato de niobila e molibdato de sódio**

LUCIANO VIECELI TAVEIRA
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia – Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2004

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
PPGEM – UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller
PPGEM – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini
Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr. Nerilso Bocchi
Departamento de Química – UFSCar

Dedicatória:

À Glebi, minha esposa, pelo amor, carinho
e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela orientação, pela amizade, pelos ensinamentos e pela oportunidade da realização deste trabalho;

A todos os meus amigos do ELETROCORR, Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, e do CME pela amizade, auxílio e companheirismo;

A Daniel Alves Dalla Corte, Demetrius Knob e Pedro Craidy que muito colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS por possibilitar o uso do MEV na realização deste trabalho;

Aos funcionários do PPGEM, DEMET e CME pela colaboração;

À ACESITA e à CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pelo *fornecimento de materiais necessários à realização deste trabalho*;

Ao Eng. João Paulo Sarmento Porto da ACESITA pela colaboração;

À Escola de Engenharia pela oportunidade oferecida;

À Biblioteca da UFRGS pela colaboração;

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro;

Ao meu pai, Ricardo, minha mãe, Elira, minha madrinha, Beth, meus irmãos, Leonardo e Fernanda, a tia Rosa e a toda minha família pelo apoio, auxílio, amizade e carinho.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS.....	VIII
RELAÇÃO DE TABELAS.....	XIV
SIMBOLOGIA.....	XV
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Passividade	3
2.1.1 Características Eletroquímicas de Sistemas Passivos	3
2.1.2 Efeitos de Elementos de Liga	5
2.1.3 Passividade em Aços Inoxidáveis.....	6
2.1.4 Estrutura e Composição de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis.....	7
2.1.5 Propriedades Eletrônicas de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis	13
2.1.6 Nucleação e Crescimento de Filmes Passivos	18
2.2 Quebra de Passividade.....	23
2.2.1 Corrosão por Pites.....	23
2.2.1.1 Mecanismos de Nucleação de Pites.....	25
2.2.1.2 Propagação de Pites.....	26
2.2.2 Efeito do Molibdênio sobre a Corrosão Localizada	28
2.2.3 Efeito do Nióbio sobre a Corrosão Localizada.....	30
2.3 Tratamentos Superficiais de Aços Inoxidáveis.....	32
2.3.1 Tratamentos Superficiais em Soluções Contendo Cério.....	32
2.3.2 Coloração de Aços Inoxidáveis	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Polarização Potenciodinâmica nas Soluções de Anodização	38
3.2.2 Anodização	39
3.2.3 Ensaios de Corrosão.....	40
3.2.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	40
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
3.2.6 Ensaios de Impedância Eletroquímica.....	42
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Polarização Potenciodinâmica nas Soluções de Anodização	44
4.2 Anodizações (Ensaio potencioestáticos).....	52
4.3 Ensaio de Corrosão	59
4.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	64
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	69
4.6 Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIS).....	78
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
5 CONCLUSÕES	91
6 BIBLIOGRAFIA	93

RELAÇÃO DE FIGURAS

- Fig. 1.** Curva de polarização anódica (densidade de corrente versus potencial) de um material metálico que exhibe passividade [3].
- Fig. 2.** Efeitos benéficos de elementos de liga sobre curva de polarização anódica de um material metálico [3].
- Fig. 3.** Taxa de corrosão de ligas ferro-cromo em jato da água intermitente a temperatura ambiente [2].
- Fig. 4.** Representação esquemática do modelo de estrutura eletrônica para filmes passivos formados em aços inoxidáveis (tipo AISI304 e ligas Fe-Cr), quando investigado por medidas de capacitância [40].
- Fig. 5.** Mecanismos de crescimento para filmes passivos com uma formação inicial de uma monocamada de grupos hidroxila seguido de dois caminhos possíveis [3].
- Fig. 6.** (a) Curva de polarização anódica de metal passivo, na presença de cloretos, mostrando o potencial de quebra do filme (E_q), picos de corrente característicos de pites metaestáveis e potencial de pite (E_{pit}); (b) curva corrente versus tempo, mostrando o tempo característico do início da corrosão por pites (t_{pit}), na presença de cloretos para $E > E_{pit}$ [3].
- Fig. 7.** Comprimento de onda limite, λ^* , do transporte de massa para início de pites estáveis nos sítios de quebra e tamanho dos defeitos superficiais, γ , o qual determina o tamanho da quebra do filme e, dessa forma, o comprimento de onda da perturbação de transporte de massa, λ , nos sítios de quebra de filme [12].
- Fig. 8.** Curva de potencial versus tempo durante o colorimento de uma amostra de aço inoxidável em uma solução aquosa contendo CrO_3 e H_2SO_4 à temperatura de 70°C [96].
- Fig. 9.** Representação esquemática do ânion $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Para cada grupamento oxalato, existe um íon NH_4^+ ou H^+ ligado.
- Fig. 10.** Curvas de polarização potenciodinâmica (somente para potenciais crescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em solução $0,25\text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ (pH 7,1) a 95°C , iniciadas a diferentes potenciais ($v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 11.** Imagem de MEV, mostrando o depósito formado sobre aço em solução $0,25\text{ M de Na}_2\text{MoO}_4$ (pH 7,1) a 95°C , na região de desprendimento de hidrogênio.

- Fig. 12.** Curvas de polarização potenciodinâmica (E crescente) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) ou 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6) a 95°C ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$), iniciadas em -900 mV .
- Fig. 13.** Curvas de polarização potenciodinâmica (E decrescente) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) ou 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6) a 95°C ($v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$), iniciadas em -900 mV .
- Fig. 14.** Curvas de polarização potenciodinâmica de aço AISI304L em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) e H_2SO_4 (pH 1,8) a 95°C , iniciada em -150 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 15.** Curvas de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em solução 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 95°C , iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 16.** Curvas de polarização potenciodinâmica (potenciais crescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,75 M de ác. oxálico (pH 1,3) ou 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a 95°C , iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 17.** Curvas de polarização potenciodinâmica (potenciais decrescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,75 M de ác. oxálico (pH 1,3) ou 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a 95°C , iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 18.** Imagem de MEV, mostrando o ataque aos contornos de grão, de aço AISI304L polarizado a potenciais superiores a 900 mV em solução 0,75 M de ácido oxálico (pH 1,3) a 95°C .
- Fig. 19.** Curvas de polarização potencioestáticas de aço inoxidável AISI304L anodizado em diferentes eletrólitos e condições.
- Fig. 20.** Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em 0,25 M de NbO-Oxalato (pH 1,1) por 1 h a 95°C , mostrando a corrente final de estabilização (i_e).
- Fig. 21.** Cronoamperograma de aço AISI304L polarizado a 750 mV em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1 h a 95°C , mostrando a corrente final de estabilização (i_e).
- Fig. 22.** Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,8) por 1 h a 95°C , mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

- Fig. 23.** Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em H_2SO_4 (pH 1,8) por 1 h a 95°C , mostrando a corrente final de estabilização (i_e).
- Fig. 24.** Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado aplicando-se um potencial de 1200 mV em Na_2MoO_4 (pH 1,8) ou em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1 h a 95°C , mostrando a corrente final de estabilização (i_e).
- Fig. 25.** Imagem de MEV de aço AISI304L anodizado na região transpassiva em solução 0,25 M de oxalato de niobila (pH 1,1) a 95°C , mostrando o ataque aos contornos de grão.
- Fig. 26.** Voltamogramas potenciodinâmicos (potenciais crescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25°C , não-tratado e anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 com pH ácido ou neutro a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 27.** Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes), em 0,5 M de NaCl a 25°C , de aços AISI304L e AISI316L não-tratados e de AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 28.** Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25°C , não-tratado e anodizados em H_2O e H_2SO_4 (pH 1,8) a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 29.** Voltamogramas potenciodinâmicos (potenciais crescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25°C , não-tratado e anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 , com pHs 7,1 ou 1,3 em 0,25 M de NbO-oxalato e em H_2SO_4 ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 30.** Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes e decrescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25°C , não-tratado e anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pHs 1,3) a 750 mV e em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 1000 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).
- Fig. 31.** Esquema mostrando o processo de entrada e saída de uma partícula retroespalhada por um átomo localizado a uma profundidade x a partir da superfície do alvo.
- Fig. 32.** Perfis de RBS de aço AISI304L não-tratado e de aços AISI304L anodizados por 1 h a 95°C (a) em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 750 mV ou 1000 mV e (b) em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 750 mV, mostrando a energia de borda do Ni, Nb e Mo.

- Fig. 33.** Perfis de RBS de aço AISI304L não-tratado e de aços AISI316L anodizados por 1h a 95 °C em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 750 mV e (b) em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 750 mV, mostrando a energia de borda do Ni, Nb e Mo.
- Fig. 34.** Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 35.** Imagem de STEM - campo claro com a correspondente varredura de linha de EDS de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 36.** Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 37.** (a) Padrão de difração obtido a partir da região marcada com a abertura de área selecionada na (b) imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 38.** Imagem de campo escuro obtida do ponto marcado no padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 39.** Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI316L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 40.** (a) Imagem de campo claro com a correspondente (b) varredura de linha de EDS de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 41.** Padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 42.** Imagem de campo escuro obtida do ponto marcado no padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.
- Fig. 43.** Voltamograma potenciodinâmico (potenciais crescentes e decrescentes) em 0,5 M de Na_2SO_4 (pH 5,8) a 25 °C de aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6).

- Fig. 44.** Circuitos elétricos equivalentes de modelos de sistema eletroquímico para: (a) uma camada quase-homogênea; (b) duas camadas quase-homogêneas, com estrutura de sanduíche e (c) uma camada quase-homogênea e uma camada porosa, com estrutura de sanduíche, onde R_{Ω} é a resistência de queda ôhmica, R_C é a resistência do filme, Q_c é o elemento de fase do filme e θ é o grau de cobertura do filme [114].
- Fig. 45.** Gráficos de Nyquist, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6-1,7) a diferentes potenciais.
- Fig. 46.** Gráficos de Bode, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6-1,7) a diferentes potenciais.
- Fig. 47.** Gráficos de Nyquist, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a diferentes potenciais.
- Fig. 48.** Gráficos de Bode, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a diferentes potenciais.
- Fig. 49.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI304L não-tratado.
- Fig. 50.** Imagem de MEV mostrando o lado interno de pite formado em aço AISI304L anodizado em solução neutra de molibdato na região passiva.
- Fig. 51.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução ácida de molibdato a 750 mV.
- Fig. 52.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em H_2SO_4 (pH 1,8) a 750 mV.
- Fig. 53.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 750 mV.
- Fig. 54.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 1000 mV.

- Fig. 55.** Imagem de MEV mostrando o lado interno de pite formado em aço AISI304L anodizado em solução ácida de molibdato a 750 mV.
- Fig. 56.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 1200 mV.
- Fig. 57.** Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI316L não-tratado.

RELAÇÃO DE TABELAS

- Tab. 1.** Espessura e composição de filmes passivos formados em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos em soluções ácidas a 25°C.
- Tab. 2.** Relação entre o potencial acima de E_I e a cor produzida para amostras de aço inoxidável [97].
- Tab. 3.** Composição de chapas de aço em porcentagem de massa.
- Tab. 4.** Potenciais de pite (E_{pit}), corrosão (E_{cor}) e repassivação (E_r) medidos através de polarização potenciodinâmica em 0,5 M de NaCl de aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.
- Tab. 5.** Espessuras (L) de camadas de Nb e Mo incorporadas em aços inoxidáveis tratados em diferentes condições (1 h, 95 °C).
- Tab. 6.** Porcentagem atômica e frações catiônicas de Cr, Ni e Fe na camada de óxido determinadas por MET-EDS para aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.
- Tab. 7.** Frações catiônicas de Cr, Ni e Fe na camada de óxido relacionadas com a distância da interface metal-óxido para aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.
- Tab. 8.** Valores calculados de elementos dos diferentes circuitos equivalentes propostos, juntamente com os respectivos parâmetros de ajuste, para o aço AISI304L tratado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6), aplicando-se 750 mV por 1 h a 95 °C.
- Tab. 9.** Valores calculados de elementos do circuito equivalente do modelo (a), para o aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em soluções ácidas a diferentes potenciais

SIMBOLOGIA

A	área
B	constante do modelo de alto campo
C	capacitância
c^+	concentração de portadores de carga positiva
d	espessura do filme
d_0	espessura inicial do filme
Δd	variação da espessura do filme
E	potencial aplicado
E_a	potencial de anodização
E_{bp}	potencial de banda plana
E_F	potencial de Fermi
$E_{pass-transp}$	potencial limite de transição passiva-transpassiva
E_{pit}	potencial de pite
E_q	potencial de quebra do filme
E_r	potencial de repassivação
E_0	potencial inicial
E_0	energia do feixe incidente
E_1	energia que uma partícula têm ao sair de um substrato
ΔE	variação do potencial aplicado
ΔE_{pit}	deslocamento no potencial de pite
F	constante de Faraday
ΔG	variação de energia livre de Gibbs
i	densidade de corrente
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
i_{cresc}	densidade de corrente de crescimento do filme
i_e	densidade de corrente de estabilização
i_{pass}	densidade de corrente de passivação
i_{tot}	densidade de corrente total
i_0^{hf}	constante do modelo de alto campo
i_0^{if}	corrente de troca do modelo de interface

K_{elem}	fator cinemático de retroespalhamento
k_{filme}	constante de crescimento do filme
k_{int}	constante do modelo de interface
L	espessura de um filme
M	átomos de metal
M_I	massa atômica da partícula incidente
M_{elem}	massa atômica do substrato
mils	10^{-3} in
n	expoente do elemento de fase
n	valência
N	densidade atômica
\bar{N}	parâmetro de estabilização de uma liga
P_{pe}	probabilidade de formação de pites estáveis
P_{pm}	probabilidade de formação de pites metaestáveis
Q_c	elemento de fase do filme
R_C	resistência do filme
R_g	fração de crescimento no modelo de alto campo
R_{Ω}	resistência de queda ôhmica na solução
s	distância de salto característica de um filme
t	tempo
t_{pit}	tempo de indução para o início da corrosão por pites
T	temperatura
v	velocidade de varredura
V_{ox}	volume molar do óxido
x	profundidade a partir da superfície de um substrato
z	estado de oxidação
z^+	carga dos cátions
α^{hf}	fator de simetria do modelo de alto campo
α_i^+	coeficiente de transferência de carga do modelo de interface
γ	tamanho de defeitos superficiais
ε	seção de freamento do substrato
ε_0	campo elétrico inicial no filme

λ	comprimento de onda de perturbação de transporte de massa
λ^*	<i>comprimento de onda limite</i>
ν	freqüência de salto de um filme
θ	ângulo de espalhamento
θ	<i>grau de cobertura do filme</i>
τ_c	tempo crítico além do qual ocorre o crescimento dos pites
μ	probabilidade de repassivação
AES	espectroscopia de elétrons Auger
EDS	espectrometria por dispersão em energia
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
RBS	espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
SAD	difração de área selecionada
STEM	microscopia eletrônica de transmissão e de varredura
STM	microscopia de tunelamento de varredura
XPS	espectroscopia de fotoelétrons de raios-x

RESUMO

O efeito de tratamentos anódicos sobre a resistência à corrosão em soluções de cloreto e sobre a morfologia, a estrutura e a composição de filmes de óxido em ligas AISI304L e AISI316L foi investigado. Para tal, aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L foram anodizados a altas temperaturas em soluções de Na_2MoO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ e H_2SO_4 puro com diferentes valores de pH.

O comportamento eletroquímico nas soluções de anodização foi avaliado através de polarização potencioestática. A resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis AISI304L após os tratamentos superficiais foi avaliada por polarização potenciodinâmica a 25 °C em soluções 0,5 M de NaCl. Vários tratamentos resultaram em um aumento do E_{pit} , atingindo valores muito maiores do que aqueles observados para AISI316L não-tratados. Os maiores deslocamentos no potencial de pite foram obtidos em soluções ácidas para potenciais na região passiva.

A morfologia, a estrutura e a composição dos óxidos crescidos foram investigadas por RBS, EDS e MET. A incorporação de Nb e Mo nos filmes de óxido para amostras tratadas foi confirmada por RBS. Análises por MET e SAD mostraram que as anodizações em soluções ácidas resultam na formação de filmes espessos de dupla camada, constituídos por espinélios nanocristalinos de Fe, Cr e Ni.

As propriedades eletrônicas dos filmes passivos formados em eletrólitos ácidos foram estudadas usando EIS. Os resultados obtidos mostraram uma excelente correlação entre a resistência da camada de óxido (R_C) e o aumento no potencial de pite. Por outro lado, não foi verificada uma variação significativa nos valores da capacitância das camadas de óxido dos aços tratados.

Os dados experimentais sugerem que o deslocamento no potencial de pite está associado ao enriquecimento de Cr na camada interna de óxido e a uma menor quantidade de defeitos no filme, diminuindo, assim, o número de sítios de nucleação de pites.

ABSTRACT

The effect of anodic treatments on the corrosion resistance in chloride solutions and on the morphology, structure and composition of oxide layers grown on alloys AISI304 and AISI316L was investigated. For this, AISI304L and AISI316L stainless steels were polarized at high temperatures in Na_2MoO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ and pure H_2SO_4 solutions at different pH values.

The electrochemical behaviour in the anodizing solutions was evaluated by potentiostatic polarization. The pitting corrosion resistance of AISI304L stainless steels after the surface treatments was evaluated by potentiodynamic polarization at 25 °C in 0.5 M NaCl solutions. Several treatments resulted in E_{pit} improvement, attaining values much higher than those observed for the untreated AISI316L. The greatest shift in pitting potential were obtained in acid electrolytes for potentials in the passive range.

The morphology, structure and composition of oxide layers were investigated by RBS, EDS and TEM. The incorporation of Nb and Mo in the oxide layers of treated samples was confirmed by RBS. TEM and SAD analysis showed that anodizing in acid solutions results in the formation of double layered thick films constituted of nanocrystalline spinel of Fe, Cr and Ni.

The electronic properties of the passive films formed in acid electrolytes was studied using EIS. The obtained results showed a good correlation between the oxide layer resistance (R_L) and the pitting potential shift. On the other hand, no significant changes were verified on the oxide films capacitances for treated steels.

The experimental data suggest that the pitting potential shift is associated to Cr-enrichment in the inner oxide layer and decreasing on the defect densities in the film, thus lowering the amount of pitting nucleation sites.

1 INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas são as mais utilizadas dentre todas as ligas metálicas. Isso se deve ao fato de que o ferro é um metal de fácil processamento, abundante na crosta terrestre e que pode ligar-se a muitos outros elementos metálicos e não-metálicos, o principal dos quais é o carbono. Além disso, o ferro se caracteriza por apresentar várias fases alotrópicas, o que permite que as ligas ferrosas sejam submetidas a diferentes operações de tratamento térmico, as quais modificam profundamente as suas propriedades mecânicas e possibilitam a aplicação dessas ligas nas mais variadas condições de serviço. Somando-se a esses fatos, há um constante progresso no aperfeiçoamento das técnicas de produção, visando obter ligas com quantidades cada vez menores de impurezas, propriedades mecânicas superiores e melhor resistência à corrosão, oxidação, desgaste, etc... [1]

Entre as ligas de ferro, destacam-se os aços inoxidáveis, extensivamente utilizados em todos os setores industriais, os quais são simplesmente aços que contêm cromo e que resistem à corrosão em diversos meios. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve basicamente à presença de cromo, que é responsável pela formação de um filme protetor muito estável na superfície, tornando, assim, o metal passivo. No entanto, outros elementos podem ser adicionados à liga básica ferro-carbono-cromo, modificando substancialmente a microestrutura e a resistência a diferentes tipos de corrosão, sendo possível, dessa forma, se obter uma grande variedade de aços inoxidáveis [2, 3]. Em vista dessa versatilidade, os filmes passivos formados em aços inoxidáveis têm sido objeto de vários estudos em relação à quebra de passividade do metal em meios quimicamente agressivos, aos efeitos de outros elementos de liga e aos processos de proteção. As contribuições mais relevantes têm sido feitas em relação à cinética de formação, à análise da composição química e à estrutura dos filmes passivos [3-7]. Por outro lado, com exceção do processo de colorimento de aços inoxidáveis [8-11], tratamentos superficiais anódicos de aços inoxidáveis têm sido muito pouco estudados.

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência de tratamentos superficiais a potenciais anódicos (anodização) em soluções contendo íons de molibdênio e nióbio, na incorporação desses íons e na melhoria da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos. A escolha das soluções se deve ao fato de que o molibdênio possui um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis. O nióbio, por sua

vez, combina-se preferencialmente com carbono e nitrogênio presente no aço e, conseqüentemente, diminui a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis. Com a anodização, pretende-se tornar aços inoxidáveis AISI304 (de custo reduzido) equiparáveis a aços inoxidáveis AISI316, os quais possuem molibdênio na sua composição e, portanto, uma melhor resistência à corrosão localizada. Além do baixo custo, o aço inoxidável AISI304 foi escolhido para este trabalho devido a sua ampla utilização, podendo ser encontrado em utensílios domésticos, estruturas da construção civil, equipamentos para indústria química e naval, indústria farmacêutica, indústria têxtil, indústria de papel e celulose, refinaria de petróleo, permutadores de calor, válvulas e peças de tubulações, entre outros [11].

Espera-se também, com os tratamentos superficiais propostos, criar uma alternativa aos métodos tradicionais de modificação superficial, os quais envolvem cromo hexavalente, uma substância que é reconhecidamente muito tóxica e cancerígena.

Deve-se salientar, ainda, que tratamentos eletroquímicos que envolvam a alteração somente de camadas superficiais do material têm a vantagem de possibilitar um aumento da resistência à corrosão sem qualquer alteração nas propriedades físicas e mecânicas naturais do material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Passividade

A corrosão pode ser considerada como um ataque gradual e contínuo a um metal por parte do meio circunvizinho, que pode ser a atmosfera mais ou menos contaminada das cidades ou um meio químico, líquido ou gasoso. Muitos fenômenos de corrosão estão relacionados à formação de uma camada fina e compacta na superfície de um metal (ou liga), que protege o metal contra a corrosão e que resulta de reações químicas entre o metal e elementos não-metálicos presentes no meio que o circunda. Denomina-se, portanto, passividade a propriedade de certos metais e ligas metálicas de permanecerem inalterados no meio circunvizinho devido à formação de um filme protetor, normalmente composto por óxidos ou hidróxidos e que possui uma estabilidade muito maior que a do metal que o formou [1, 3, 12].

2.1.1 Características Eletroquímicas de Sistemas Passivos

A natureza da passivação de metais e de ligas pode ser adequadamente descrita por uma curva de polarização anódica (potencial versus corrente) em uma região de transição do estado ativo para o estado passivo, na qual a corrente de dissolução anódica passa através de um máximo e decresce rapidamente com o aumento da polarização anódica, como mostrado na Fig. 1.

Na região corresponde ao estado ativo do metal, a dissolução anódica ocorre de acordo com a seguinte reação global [3]:



onde M corresponde aos átomos de metal na superfície e n é o número de elétrons trocados nessa reação eletroquímica. A reação catódica, que deve ocorrer simultaneamente, pode ser a redução de prótons da solução (2) ou a redução do oxigênio dissolvido na solução aquosa (3):



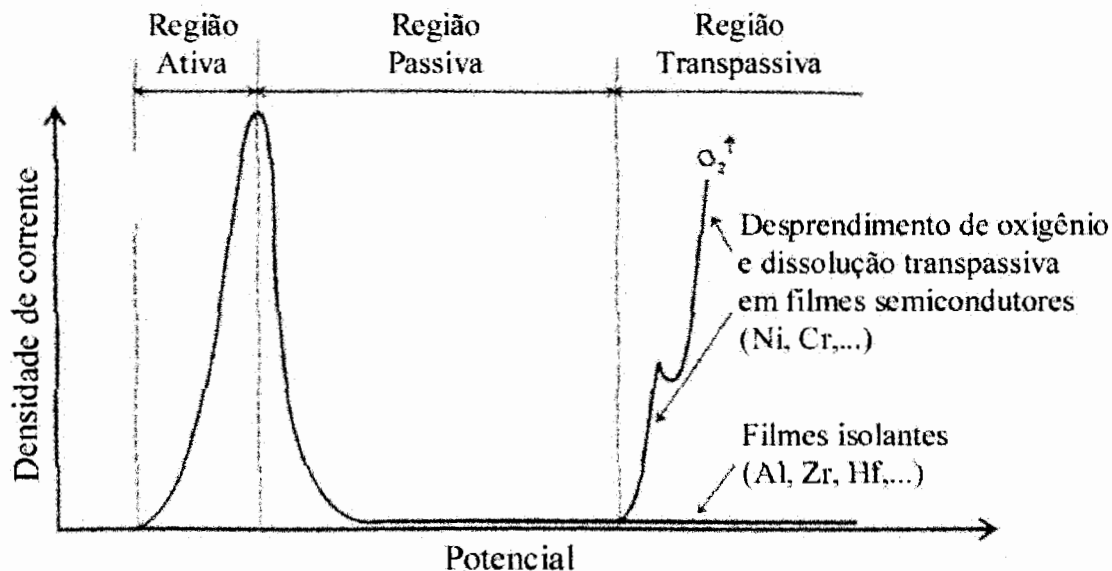


Fig. 1. Curva de polarização anódica (densidade de corrente versus potencial) de um material metálico que exhibe passividade [3].

Na transição do estado ativo para o passivo, ocorre a formação de uma fase de óxido metálico, fazendo com que a taxa de dissolução do metal seja drasticamente diminuída devido à cobertura completa da superfície do metal com uma camada de óxido (ou hidróxido). Essa transformação ocorre a partir do potencial crítico de passivação (correspondente ao máximo do pico da região ativa). Diz-se, então, que a superfície do metal é passivada, ou que o material está no estado passivo. A reação anódica de oxidação é [3]:



A região passiva normalmente se estende por uma faixa significativa de potencial (várias centenas de milivolts). Na região transpassiva, a densidade de corrente aumenta outra vez, como conseqüência, principalmente, do desprendimento de oxigênio, mas também de um aumento da dissolução de cátions:



No caso do cromo e do níquel, um pronunciado aumento de corrente é observado abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio devido à formação de compostos solúveis mais estáveis e de maior valência ($Cr_2O_7^{2-}$ e Ni^{3+} , respectivamente). A reação de desprendimento de oxigênio requer que o filme passivo tenha propriedades semicondutoras. No caso do alumínio e de metais válvula (titânio, zircônio, nióbio,...), os filmes de óxido são isolantes e tornam-se, portanto, mais grossos com o aumento do

potencial, fazendo com que a região passiva se estenda por vários volts antes que ocorra a quebra dielétrica do filme [3, 12, 13].

A curva de polarização é uma aproximação cinética das reações que ocorrem no metal. Essas reações, obviamente, só podem ocorrer se forem permitidas pela termodinâmica. Pela análise de diagramas de potencial versus pH (diagramas de Pourbaix) percebe-se que o metal pode ser protegido por um filme de óxido ou de hidróxido, preferencialmente em soluções neutras ou levemente alcalinas quando elas estiverem em equilíbrio de dissolução com o eletrólito. Como consequência, o metal é protegido contra a corrosão por uma camada superficial devido a suas características termodinâmicas (o cobre e o alumínio são exemplos típicos, uma vez que são passivos em soluções alcalinas e levemente ácidas, mas não são protegidos em eletrólitos fortemente ácidos). Por outro lado, em muitos outros metais, a passividade não é resultado do equilíbrio termodinâmico, mas sim do fato que as camadas passivas têm uma cinética de dissolução muito lenta (ferro, cromo, níquel e suas ligas são tecnologicamente exemplos importantes) [3, 12, 14].

2.1.2 Efeitos de Elementos de Liga

A composição e a microestrutura da liga têm acentuado efeito sobre todos os aspectos da passividade, como a estrutura, a composição química, a espessura, as propriedades eletrônicas, a cinética de formação [3, 7, 15]. A influência dos elementos de liga sobre as características eletroquímicas dos sistemas passivos podem ser vistas na Fig. 2, na qual os dois principais efeitos dos elementos de liga, diminuição da corrente de dissolução na região ativa e na transição ativa-passiva e alargamento da região passiva, estão indicados. Um terceiro efeito não mostrado na Fig. 2 é o aumento da resistência da liga à quebra de passividade e a corrosão localizada. Para ligas à base de ferro, esses efeitos benéficos são obtidos principalmente com cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio [3].

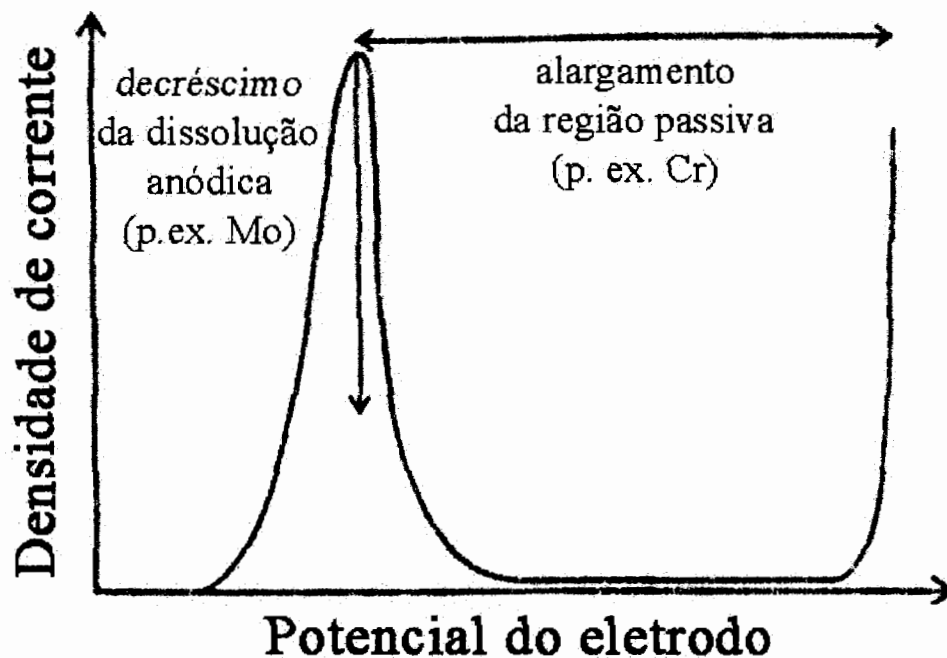


Fig. 2. Efeitos benéficos de elementos de liga sobre curva de polarização anódica de um material metálico [3].

2.1.3 Passividade em Aços Inoxidáveis

A passividade de aços inoxidáveis se deve principalmente à presença de cromo. Um aço não pode ser classificado como inoxidável se ele não tiver no mínimo 10% de cromo. Se a corrosão de aços com diferentes conteúdos de cromo for medida em meios oxidantes, se observa uma tendência da taxa de corrosão diminuir com o aumento da concentração de cromo (Fig. 3). Além disso, para que o aço seja definido como inoxidável, também é necessário que ele exiba passividade. Alguns tipos de aço possuem conteúdo de cromo de 12%, mas não são considerados inoxidáveis, porque possuem alto conteúdo de carbono ou de outros elementos de liga, que evitam a passivação. Dessa forma, define-se que aços inoxidáveis são aqueles aços que possuem no mínimo 10% de cromo e que exibem passividade em meios oxidantes [2].

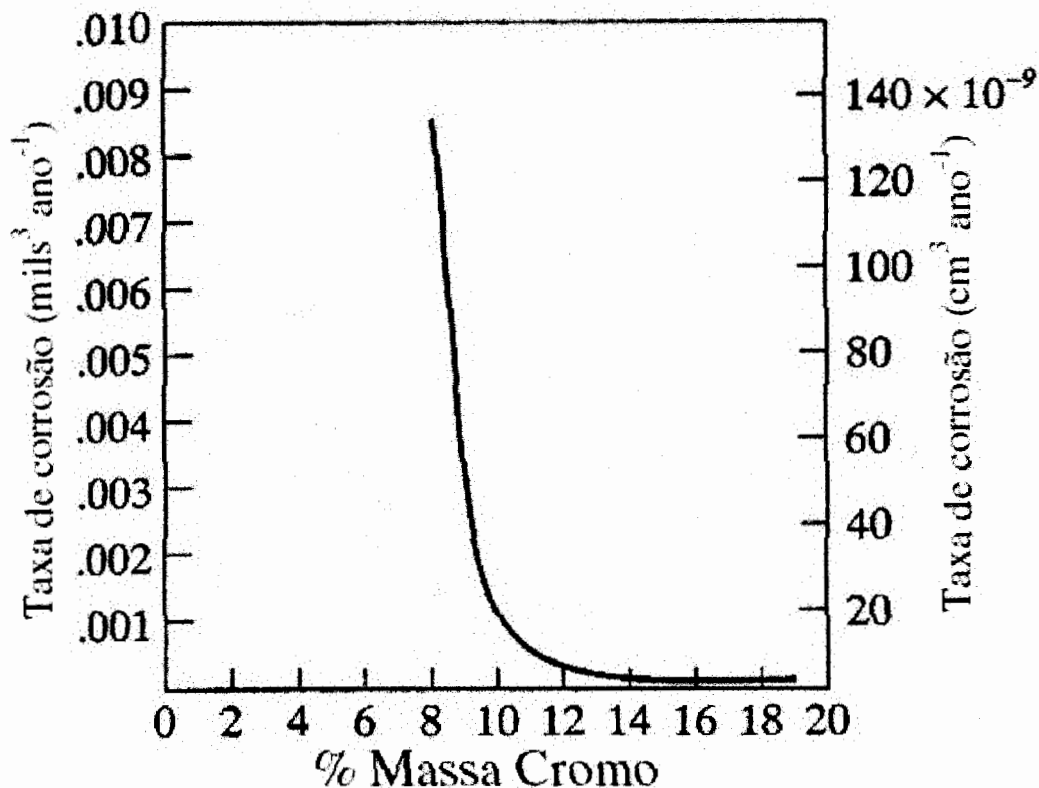


Fig. 3. Taxa de corrosão de ligas ferro-cromo em jato da água intermitente a temperatura ambiente [2].

2.1.4 Estrutura e Composição de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis

Durante muitos anos, acreditou-se que os filmes passivos ultrafinos eram amorfos e que essa ausência de cristalinidade era favorável à resistência à corrosão. Com o advento da técnica de STM, verificou-se que em muitos casos os filmes passivos são cristalinos [3, 7, 16].

Os filmes passivos em metais são normalmente constituídos de várias camadas de oxi-hidróxidos, com gradientes de composição e grau de hidratação na direção normal ao metal base. De acordo com o modelo de dupla camada, o filme passivo consiste de uma camada interna de óxido e uma camada externa de hidróxido ou oxi-hidróxido. A camada interna funciona como uma barreira contra a corrosão, enquanto que a camada externa age como uma camada de troca. Para metais que apresentam mais de uma valência, os íons de valência menor normalmente estão localizados na parte interna do óxido, enquanto que os de maior valência são encontrados nas regiões externas dos filmes. A composição química,

a estrutura e a espessura das camadas de óxido dependem da natureza do metal, do pH do eletrólito em que o metal é passivado e do potencial eletroquímico. No caso de ligas, observam-se perfis de concentração muito específicos que estão relacionados com as propriedades específicas desses metais. Em virtude das diferentes características termodinâmicas dos componentes de uma liga, um dos componentes de liga pode se dissolver preferencialmente em relação aos demais, resultando em uma concentração relativa maior de um dos componentes na superfície do metal [3].

Os filmes passivos formados em níquel possuem espessura na faixa de 0,9 a 1,2 nm [3]. Dados experimentais obtidos por XPS e refinados através de medidas de STM indicam que esses filmes são compostos por Ni^{2+} , com uma camada interna de NiO e uma camada externa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [3]. O estudo “*ex-situ*” da estrutura atômica de filmes passivos em cristais simples de níquel, Ni (1 1 1), foi a primeira investigação utilizando STM com resolução atômica lateral e vertical [3, 17]. O filme passivo formado em níquel em solução 0,05 M de H_2SO_4 é constituído por nanocristais, cujo tamanho diminui com o aumento do potencial. A forma dos cristais também varia com o potencial, sendo que para um potencial de 550 mV, os cristais, com aproximadamente 70 nm, são trigonais com as bordas orientadas ao longo das principais direções cristalográficas do substrato de níquel. Em um potencial de 650 mV, os cristais, de tamanho em torno de 40 nm, são hexagonais e também apresentam orientação; ao contrário daqueles formados a 750 mV, cujas partículas de 30 nm têm formato alongado sem qualquer orientação [18]. A forma dos cristais é associada com o crescimento epitaxial do óxido. A perda de simetria dos nanocristais a potenciais mais altos é associada à dissolução mais intensa que ocorre a potenciais mais elevados e que provoca uma maior rugosidade da superfície. A superfície passivada apresenta, em escala atômica, terraços e degraus, sendo que os terraços são constituídos de $\text{NiO}(1\ 1\ 1)$. A altura e a densidade dos degraus estão associadas com uma inclinação de $8 \pm 5^\circ$ em relação ao $\text{NiO}(111)$, o que corresponde a uma epitaxia do tipo $\text{NiO}(4\ 3\ 3)\|\text{Ni}(1\ 1\ 1)$ com $\text{NiO}[0\ -1\ 1]\|\text{Ni}[0\ -1\ 1]$ e $\text{NiO}(7\ 6\ 5)\|\text{Ni}(1\ 1\ 1)$ com $\text{NiO}[1\ -2\ 1]\|\text{Ni}[1\ -2\ 1]$. A superfície instável de $\text{NiO}(1\ 1\ 1)$ é estabilizada pela adsorção de uma monocamada de grupos hidroxila ou pela presença de uma camada de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, o que evidencia que a direção de crescimento do filme é governada, pelo menos em parte, por minimização da energia superficial do óxido por grupos hidroxila [3, 18].

A espessura de filmes passivos em cromo tem sido reportada na faixa de 0,3 a 2,5 nm [3, 16]. Um estudo por XPS e STM “*ex-situ*” demonstrou a cristalinidade da camada interna de filmes passivos formados em superfícies $\text{Cr}(1\ 1\ 0)$ em 0,5 M de H_2SO_4 [16]. As

análises por XPS mostraram que o filme contém cromo trivalente somente, sendo constituído por uma camada mista única de aproximadamente 1,3 nm de espessura de hidróxidos com ilhas de óxido na parte interna após a polarização a 300mV por 2 ou a 500 mV por 20 min. Após a polarização a 500 mV por 2h ou mais, uma camada contínua de aproximadamente 0,6 nm de óxidos é desenvolvida na parte interna do filme. A camada externa, constituída ainda por hidróxidos, tem a espessura reduzida para 0,6 nm. O envelhecimento do filme passivo sob polarização é crítico para a desidratação da camada de óxido na interface com o substrato. Após polarização a +700 mV por 2h, a mesma composição dupla é encontrada. A espessura da camada interna e da externa aumentam cada uma para aproximadamente 0,9 nm. Alguma quantidade de oxi-hidróxido pode estar presente na parte interna do filme. Água e sulfato são encontrados na superfície do filme em qualquer condição de passivação. Íons Cr^{6+} somente são detectados na região transpassiva [16]. Ao contrário do níquel, no qual grandes cristais de NiO são formados, os cristais de óxido formados em cromo podem ser muito pequenos, em condições onde a camada interna de óxido não está completamente desenvolvida. Durante o processo de desidratação do filme, cristais maiores são formados. Os nanocristais e os cristais mais largos consistem de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0 0 0 1) [3, 16]. Após a passivação, a topografia de superfície é heterogênea somente na escala nanoscópica, sendo caracterizada por protusões desordenadas de 1 a 4 nm de dimensões laterais, independentemente das condições de passivação. Em escala atômica, observam-se domínios ordenados de extensões laterais limitadas ($\leq 3\text{nm}$), os quais são assumidos como nanocristais de óxidos que emergem próximo à superfície. O arranjo trigonal e as distâncias entre as saliências podem corresponder a arranjos de ligantes O^{2-} no óxido. Domínios ordenados mais largos são observados, quando mais óxidos são formados na parte interna do filme. Esses domínios são separados por áreas nas quais nenhuma periodicidade estrutural pode ser encontrada, as quais são assumidas como a parte externa de hidróxido do filme. Além disso, defeitos cristalinos não foram detectados nos contornos dos domínios ordenados. A estrutura flexível da camada de hidróxido não-cristalina permite que ela atue com um cimento entre os nanocristais de óxido, minimizando, dessa forma, os sítios de quebra passiva [16].

Uma investigação por STM da passivação do ferro em solução-tampão de borato (pH 8,4) verificou o enrugamento da superfície e a formação de pequenas ilhas de dimensões nanométricas, através de oxidação a um potencial anódico. Posteriormente, ocorre a coalescência das ilhas para formar uma camada passiva contínua, indicando um mecanismo de nucleação e crescimento para o processo de passivação [19]. Por outro lado,

com relação à composição de filmes passivos em ferro, existem vários modelos propostos, que envolvem tanto camadas simples como duplas, contendo óxidos (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou oxihidróxidos (FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$) [3]. Para filmes passivos em soluções-tampão de borato, aplicando-se potenciais suficientemente altos na região passiva (condições em que a dissolução anódica é mínima), existem evidências experimentais consideráveis em favor de um modelo de dupla camada, sendo que a parte interna é constituída por Fe_3O_4 e a parte externa, por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, não apresentando quantidades significativas de hidróxido [3, 20, 21]. A espessura de filmes passivos em ferro aumenta com o potencial anódico até atingir um valor limite em torno de 5 nm, quando formado em soluções-tampão de borato [3, 20]. Para filmes passivos em ferro formados a potenciais baixos na região passiva ou em soluções de baixo pH, quantidades significativas de OH^- podem ser encontradas no filme. A camada interna, formada por reações de estado sólido, é constituída principalmente por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, enquanto a camada externa de $\gamma\text{-FeOOH}$ é formada através da deposição de íons ferrosos sobre a superfície por oxidação anódica [22].

Os filmes passivos em aços inoxidáveis são misturas de óxidos, espinélios, hidróxidos e normalmente têm a superfície parcialmente hidratada. Eles possuem espessuras tipicamente entre 2 e 3 nm, mas a espessura pode estar na faixa de 1 a 10 nm dependendo das condições em que o filme se formou e também da composição do aço [3, 15, 23]. Os filmes passivos em aços inoxidáveis e em ligas inoxidáveis à base de níquel podem ser descritos pelo modelo de dupla camada. A concentração de Cr^{3+} na camada interna de óxido é muito maior que o conteúdo nominal de cromo na liga. Na Tab. 1, estão apresentadas as composições e as espessuras de filmes passivos formados em aços ferríticos e austeníticos em soluções ácidas (a 25°C), obtidos através de estudos detalhados por XPS [3].

Tab. 1. Espessura e composição de filmes passivos formados em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos em soluções ácidas a 25°C.

Substrato	Espessura (nm)	% Cr no filme
Fe-5Cr	-	36
Fe-6Cr	1,9	46
Fe-10Cr	-	45
Fe-10Cr	1,7	54
Fe-15Cr	-	50
Fe-15Cr	-	57
Fe-17Cr	2,6	65
Fe-17Cr	2,0	38
Fe-18Cr	2,3	65
Fe-18Cr-13Ni(100)	2,4	62
Fe-19Cr-10Ni	2,0	69
Fe-20Cr	1,3	75
Fe-20Cr	-	57
Fe-22Cr(110)	1,6	90
Fe-23Cr	1,9	68
Fe-24Cr	1,8	85
Fe-25Cr	1,8	55
Fe-31Cr	1,9	77

O mecanismo de enriquecimento superficial de cromo é baseado na dissolução seletiva de ferro e na segregação oxidativa do cromo. Dessa forma, átomos de ferro são deslocados da superfície e vão para dentro da solução na forma de íons solvatados, enquanto que os átomos de cromo são rapidamente oxidados, formando o filme passivo. No entanto, o filme passivo não é constituído somente de óxido de cromo, contendo, ainda, certas quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Calinski e Strehblow verificaram, usando espectroscopia de espalhamento de íons, a existência de gradientes de concentração dentro do filme formado em ligas de Fe-Cr, o qual apresenta um enriquecimento acentuado de cromo na região central e uma maior quantidade de ferro na camada externa, próximo à solução [24]. Comportamento similar foi observado, por Hakiki et al., para camadas de óxido e hidróxido que se formam em aços inoxidáveis austeníticos em solução-tampão de borato [25]. Oblonsky e Devine [26] estudaram, utilizando espectroscopia por efeito Raman intensificado por superfície, filmes passivos formados em aço inoxidável 308 a baixos potenciais na região passiva em solução-tampão de borato e verificaram que estes filmes são provavelmente constituídos por uma mistura heterogênea de $Fe(OH)_2$, Fe_3O_4 ou γ - Fe_2O_3 (possuem um espectro Raman similar), $Ni(OH)_2$, NiO , $Cr(OH)_3$ e $Cr(OH)_2$. Olefjord et al. mostraram que ocorre um enriquecimento de níquel em uma fina camada na fase

metálica sob o filme passivo formado em aços inoxidáveis austeníticos; por outro lado, o conteúdo de níquel no filme é muito baixo [7, 23]. Em aços inoxidáveis contendo molibdênio, esse elemento está presente no filme passivo em dois estados químicos diferentes, Mo^{4+} e Mo^{6+} . Mo^{6+} está localizado principalmente na parte externa do filme, enquanto que Mo^{4+} está localizado no interior do filme. Não há um grande enriquecimento de molibdênio no filme passivo, quando comparado com o conteúdo de molibdênio no metal; porém, da mesma maneira que o níquel, ocorre um considerável aumento da quantidade de molibdênio na fase metálica logo abaixo do filme [23].

Estudos recentes da estrutura de filmes passivos formados em cristais simples de Fe-22Cr (1 1 0) e Fe-18Cr-13Ni (1 0 0) em soluções 0,5 M de H_2SO_4 revelaram um crescimento preferencial de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ orientado na direção (0 0 0 1) em ambas as ligas [27, 28]. Essa superfície, que também é observada em Cr (1 1 0) [16], é muito mais estável quando hidroxilada. A principal descoberta de investigações recentes sobre a estrutura de filmes passivos em aços inoxidáveis foram as mudanças estruturais que ocorrem durante o envelhecimento de camadas passivas em soluções aquosas. A mais importante modificação estrutural, causada pela reação anódica de desidratação da camada externa de hidróxido de cromo do filme passivo, é a coalescência de núcleos de Cr_2O_3 na camada interna e o aumento da cristalinidade do filme, que ocorre a tempos de até 65 h aproximadamente. A reação de desidratação provoca também um espessamento da camada interna mista de Cr^{3+} e Fe^{3+} . Para pequenos tempos de polarização (até 2h), a cristalinidade do filme passivo decresce com o aumento do conteúdo de cromo da liga [27, 28]. A cristalização da camada interna de óxido ocorre com orientação epitaxial do tipo $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0 0 0 1) || Fe-22Cr(1 1 0) com três diferentes orientações azimutais, no caso da liga ferrítica [26], e $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0 0 0 1) || Fe-18Cr-13Ni (1 0 0) com $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [2 1 3 0] || Fe-18Cr-13Ni [0 1 1], no caso da liga Fe-18Cr-13Ni (1 0 0) [28]. Comparações entre as taxas de cristalização de Fe-22Cr (1 1 0) e Fe-18Cr-13Ni (1 0 0) revelam que a taxa de cristalização é maior no aço inoxidável austenítico. Os autores sugerem que isso se deve a um efeito regulador do níquel, enriquecido na fase metálica logo abaixo do filme, o qual diminui a formação de óxido de cromo na camada interna, favorecendo um processo de cristalização mais completo [28]. O envelhecimento de filmes passivos em solução aquosa, também causa drásticas modificações químicas, produzindo um aumento do enriquecimento de Cr^{3+} na camada de óxido interna [27, 28]. O envelhecimento aumenta significativamente a resistência da liga à corrosão localizada em soluções de cloreto [29].

2.1.5 Propriedades Eletrônicas de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, um filme passivo pode ser ou isolante, ou semicondutor. Os filmes de óxidos formados em ferro, níquel, cromo e aços inoxidáveis são semicondutores e, como tal, podem ser convenientemente descritos por um modelo de banda, com uma lacuna entre a banda de valência e a banda de condução. Por convenção, se a lacuna entre as bandas é maior do que 3 eV, o material é dito isolante e se for menor ele é um semicondutor [3, 12]. Em um óxido semicondutor, a cinética de reações de transferência de elétrons é afetada pela densidade de transportadores de carga na superfície e pela distribuição de potencial na interface óxido-eletrólito. As posições relativas dos níveis de energia, tanto na solução como no óxido, determinam a probabilidade de transferência de elétrons no óxido [3].

Filmes passivos formados em níquel são semicondutores do tipo-p [3]. Entretanto, há uma grande dispersão em relação aos valores medidos para a lacuna entre as bandas desses filmes, podendo ir de 1,8 eV, para a passivação em soluções fortemente ácidas [30], até 3,45 eV em soluções levemente ou fortemente alcalinas [3]. Wilhem e Hackerman reportaram valores de 3,1 eV para a passivação em solução-tampão de borato com pH 8,4. [31]. Esses dados foram reinterpretados por Stimming [32], que obteve um valor para a lacuna entre as bandas de 3,4 eV, diretamente, e um valor de 2,1 eV, indiretamente. Filmes passivos formados em ferro em solução-tampão de borato possuem propriedades semicondutoras do tipo-n e lacuna de banda de 1,9 eV na faixa de pH de 4,8 até 13 [32-34]. Para um filme formado em uma solução fortemente ácida (pH 0,3), a lacuna entre as bandas é aproximadamente 1,6 eV [30]. Tanto no níquel como no ferro, as concentrações de receptores e de doadores, respectivamente, estão na ordem de 10^{20} cm^{-3} , o que os torna semicondutores altamente dopados [32].

Em cromo passivado em soluções ácidas, há uma mudança no tipo de condutividade de acordo com o potencial de passivação. Foram medidas condutividades do tipo-p e do tipo-n a potenciais de passivação baixos e altos, respectivamente [35-37]. Os valores de lacuna entre as bandas estão na faixa de 2,4 a 3,3 eV, dependendo do potencial e do tempo de passivação. Essa variação de lacuna entre as bandas corresponde ao grau de hidratação da camada de óxido, sendo que os valores mais altos de 3,15 eV (3,3 eV para uma polarização prolongada), medidos a um potencial alto (900 mV / ENH) em 0,5 M de H_2SO_4 (pH 0,3), são atribuídos a filmes de Cr_2O_3 praticamente não-hidratados; enquanto

que os valores mais baixos (2,4 a 2,5 eV), medidos a um potencial mais baixo (-50 mV / ENH) em soluções de pH 0,3 e em toda a região passiva a um pH neutro (6,5), são atribuídos a óxidos hidratados, que poderiam corresponder a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [3, 38, 39].

Os filmes passivos formados em aços inoxidáveis apresentam comportamento semicondutivo e, conseqüentemente, suas propriedades eletrônicas exercem uma função importante sobre a resistência à corrosão [25]. Em determinadas condições, a estrutura eletrônica desses filmes pode ser mais adequadamente descrita por um modelo de dupla camada, composta por uma região externa de óxido de ferro e de hidróxidos do tipo-n (próxima à solução) e uma região interna de óxido de cromo do tipo-p (próxima ao substrato metálico) [25, 40]. As regiões externas dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis e ferro são muito similares; razão pela qual os resultados obtidos por vários autores [33, 38, 41-43], mostram que os filmes passivos formados em ambos os materiais se comportam como um semicondutor do tipo-n [40]. Hakiki et. al [40] estudaram o comportamento capacitivo de filmes passivos formados em aços inoxidáveis AISI304 e em ligas Fe-Cr ($0 \leq \text{Cr} \leq 30\%$) em solução-tampão de borato, verificando que os filmes se comportam como semicondutores do tipo-n e do tipo-p nas faixas de potencial acima e abaixo do potencial de banda plana, respectivamente. Os autores [40], baseados em análises por espectroscopia de elétrons Auger, consideram que o comportamento semicondutivo dessas ligas são conseqüência das propriedades semicondutivas das regiões de óxidos de ferro e de cromo que compõem os filmes passivos [40]. A estrutura eletrônica dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis pode ser comparada a uma heterojunção na qual as regiões de carga espacial não estão em contato umas com as outras, mas localizadas nas interfaces metal-filme e filme-eletrólito, devido aos processos de migração que ocorrem durante o crescimento do filme [40]. Supõe-se que se forme um excesso de vacâncias na região de carga espacial desenvolvida na interface metal- Cr_2O_3 do tipo-p; do mesmo modo que, na interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -eletrólito do tipo-n, se desenvolva uma região de carga espacial de elétrons [40]. Normalmente, a heterojunção é formada entre um semicondutor do tipo-n de lacuna estreita e um semicondutor do tipo-p de lacuna larga, sendo que as regiões de carga espacial presentes no filme passivo se comportam, através de deslocamento de potencial, como regiões de acumulação ou depleção. Conseqüentemente, o filme passivo age como uma barreira de Schottky acima e abaixo de E_{bp} [40]. Baseado nessas considerações, Hakiki et al. [40] propuseram um modelo de estrutura eletrônica, que descreve as propriedades semicondutivas dos filmes passivos em aços inoxidáveis (Fig. 4).

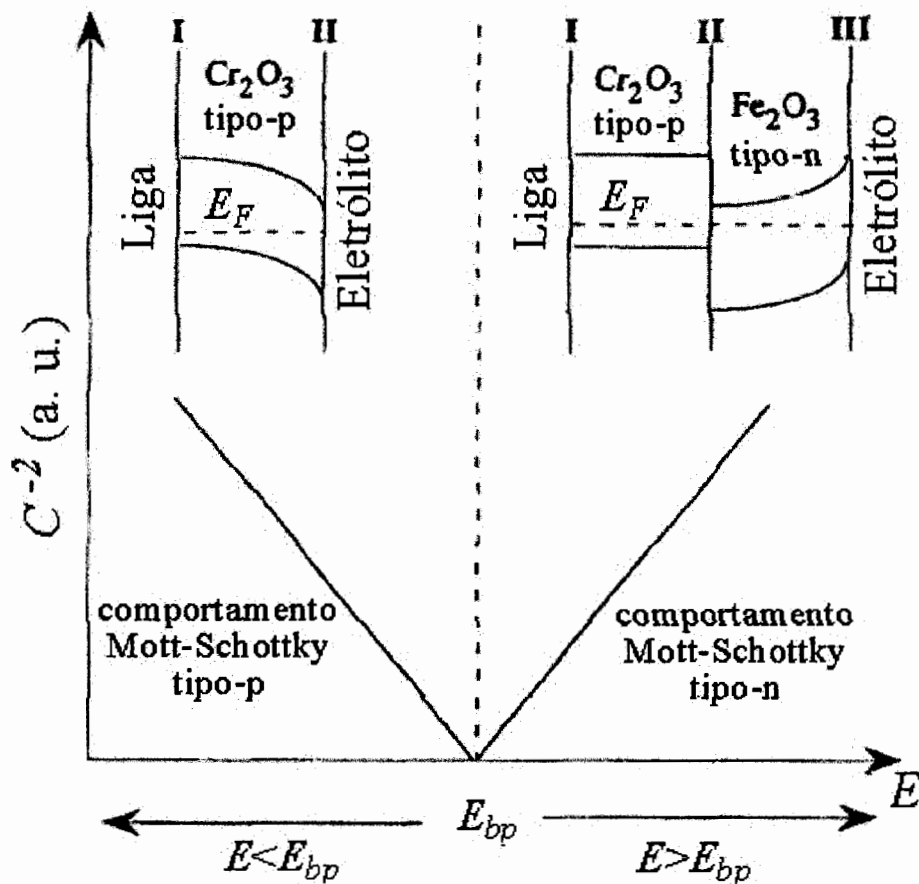


Fig. 4. Representação esquemática do modelo de estrutura eletrônica para filmes passivos formados em aços inoxidáveis (tipo AISI304 e ligas Fe-Cr), quando investigado por medidas de capacitância [40].

No modelo proposto, o óxido de cromo age como uma barreira de Schottky na faixa de potencial onde o óxido de ferro se comporta como um condutor e vice-versa. Na região passiva de potencial acima de E_{bp} (-250 mV), e por causa da grande diferença entre as concentrações de elétrons no substrato metálico e na região de óxido de cromo semicondutora do tipo-p, há um possível acúmulo de vacâncias na interface I (Fig. 4). Dessa forma, a interface I está em contato ôhmico e as medidas de capacitância representam somente as cargas espaciais na interface III, onde a carga espacial de depleção de elétrons é formada devido à diferença entre a carga doadora ionizada do filme e a carga da camada de Helmholtz. Como consequência, a interface III aparece como uma barreira de Schottky [40]. A natureza da interface II é determinada pelo processo de migração iônica entre a região interna de óxido de cromo e a região externa de óxidos mistos de ferro e de níquel; entretanto, propriedades como espessura e natureza e densidade de cargas, as quais são influenciadas pela composição química do aço inoxidável, ainda não estão bem

estabelecidas [40]. Para polarização a potenciais abaixo do E_{bp} , as bandas se curvam para baixo e a situação anteriormente descrita se inverte, ocorrendo um acúmulo de elétrons, na interface filme-eletrólito. Essa interface se comporta como um contato ôhmico e, se a polarização for alta, há uma degeneração das propriedades semicondutivas da região de óxido de ferro. Dessa forma, as medidas de capacitância conduzidas nessa faixa de potencial estão relacionadas à região de carga espacial da interface II [40]. O comportamento do tipo-n, observado acima de -250 mV, depende somente da parte externa do filme passivo. A contribuição do óxido de cromo é negligenciável, uma vez que a região de carga espacial desenvolvida nessa parte do filme é uma condição de acumulação (a interface filme-substrato metálico se comporta como um condutor). Portanto, qualquer que seja a concentração de cromo em ligas Fe-Cr, o comportamento capacitivo dos filmes passivos depende do óxido de ferro [40]. Por outro lado, abaixo de -250 mV, a semicondutividade do tipo-p observada está estritamente relacionada ao óxido de cromo, situado na parte interna do filme. A contribuição da parte externa de óxido de ferro pode ser negligenciada, uma vez que a região de carga espacial na interface óxido de ferro-eletrólito está agora em uma condição de acumulação. Isso significa que a redução parcial ou completa do óxido de ferro não modifica o comportamento capacitivo observado quando o potencial aplicado é menor que E_{bp} . Dessa forma, nessa faixa de potencial, os resultados de capacitância refletem as propriedades semicondutivas do óxido de cromo interno [40].

Hakiki e Da Cunha Belo [44] estudaram o efeito do molibdênio sobre a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis ferríticos (Fe-17%Cr e Fe-17%Cr-5%Mo), utilizando uma relação de Mott-Schottky generalizada que leva em conta a contribuição dos múltiplos estados eletrônicos na lacuna entre as bandas do semicondutor, e verificaram que o comportamento capacitivo do filme está relacionado a um nível doador ionizado muito próximo à banda de condução e a um nível doador profundo, aproximadamente a $0,4$ eV abaixo da banda de condução, que não é ionizado sob condições de banda plana, mas torna-se ionizado na zona de carga espacial, sob polarização. A adição de molibdênio à liga decresce a densidade de doadores tanto do nível raso, quanto do profundo [44]. O mecanismo pelo qual o cromo afeta a estrutura de defeitos do filme passivo é descrito em termos da ocupação de posições octaédricas e tetraédricas em uma célula unitária de uma estrutura do tipo espinélio [42]. O molibdênio também causa uma mudança na distribuição das espécies catiônicas na rede cristalina do filme protetor. Com o aumento do conteúdo de molibdênio, há um decréscimo no número

de Fe^{2+} (espécies doadoras) nas posições octaédricas. Isso concorda com o fato de que as *condutividades desse óxidos são mais provavelmente governadas por um mecanismo de saltos entre Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos [44]. As análises fotoeletroquímicas revelam que o nível doador profundo se comporta como uma armadilha situada na lacuna de banda [44].*

Hakiki et al. [25] também investigaram, por medidas de capacitância e fotoeletroquímica, os filmes passivos formados em aços inoxidáveis austeníticos (AISI304 e AISI316) e em ligas de alta pureza com diferentes conteúdos de Cr, Ni e Mo em soluções-tampão de borato (pH 9,2). Para essas ligas, foi constatado que as propriedades semicondutoras dos filmes passivos também são determinadas pela região interna de óxido de cromo e pela região externa de óxido de ferro [25]. Portanto, assim como em aços inoxidáveis ferríticos [44], a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados em aços austeníticos AISI304 e AISI316 também pode ser comparada a uma heterojunção em que regiões de carga espacial estão localizadas nas interfaces metal-filme e filme-eletrólito [25, 44]. A densidade de doadores e de receptores nos aços AISI304 e AISI316, na faixa de potencial de -50 mV até 1050 mV, está entre 10^{20} a 10^{21} cm^{-3} e seus valores não dependem do tipo de aço [44]. Adições de níquel a ligas Fe-Cr levam a um decréscimo na densidade de dopantes. Esse efeito provavelmente ocorre mais significativamente nas camadas externas do filme, uma vez que é nessa região que o níquel normalmente se encontra. A presença de molibdênio na liga não afeta a existência da junção p-n, mas causa um decréscimo na densidade de vacâncias na camada interna de cromo e também na densidade de elétrons na camada externa de óxido de ferro [25].

Mais recentemente, Tsuchiya et al. [39] analisaram o comportamento semicondutor de filmes passivos formados em ligas Fe-Cr em soluções 0,1 M de ácido sulfúrico, verificando que os filmes são constituídos por uma camada externa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, com energia de lacuna entre as bandas de 2,5 eV, e por uma camada interna de Cr_2O_3 , com energia de lacuna entre as bandas entre 3,6 e 3,7 eV. A energia de lacuna entre as bandas de cada componente é quase constante para diversos potenciais aplicados e períodos de polarização. As camadas externa e interna, que possuem propriedades semicondutoras do tipo-n e do tipo-p respectivamente, são conectadas através de uma heterojunção p-n [39], similar àquela descrita por Hakiki et al. [40].

2.1.6 Nucleação e Crescimento de Filmes Passivos

Os filmes passivos estão constantemente mudando e se adaptando ao meio. Dessa forma, o entendimento dos processos de dissolução e crescimento de filmes é essencial para determinar a estabilidade desses filmes em diferentes meios. Embora os filmes passivos tenham sido objeto de extensos estudos por várias décadas, os processos fundamentais que controlam o crescimento do filme ainda não estão plenamente estabelecidos. No caso de aços inoxidáveis, as altas taxas de reação e as dimensões reduzidas dos filmes fazem com que seja difícil obter informações detalhadas a respeito desses filmes [7, 45]. Numerosas tentativas de modelar o crescimento de filmes baseadas em diferentes conceitos tem sido propostas [3, 7, 46-48]. Para filmes passivos cobrindo toda a superfície, pode-se distinguir entre dois tipos de processos controladores da taxa de reação: transporte iônico através do filme assistido por um campo elétrico forte (em torno de 10^6 a 10^7 V cm⁻¹) ou transferência de carga na interface metal/filme ou na interface filme/solução. Os modelos referentes a esses processos são denominados, respectivamente, de modelos de alto campo e modelos de interface [7, 12, 45].

No modelo de alto campo, baseado no trabalho pioneiro de Cabrera e Mott [46], assume-se que o campo elétrico aumenta com uma mudança no potencial; nesse caso, o crescimento do filme será limitado pela condução iônica de alto campo através do óxido. A corrente total nessas condições pode ser expressa por [7, 45-47]:

$$i_{tot} = i_0^{hf} e^{\left[\frac{B[d_0 \varepsilon_0 + \Delta E(t)]}{d(t)} \right]} \quad (6)$$

onde i_0^{hf} é uma constante proporcional ao número de portadores de carga no filme, ε_0 é o campo elétrico no filme antes da mudança de potencial, d_0 é a espessura inicial do filme e ΔE é a mudança no potencial aplicado, a qual está relacionada com o potencial aplicado por $E = E_0 + \Delta E$. A constante i_0^{hf} podem ser determinada pela expressão:

$$i_0^{hf} = 2s \nu c^+ e^{-\Delta G/RT} \quad (7)$$

onde $2s$ é a distância de salto característica no óxido, ν é a frequência de salto, c^+ é a concentração de portadores de carga positiva e ΔG é a barreira de energia que os portadores de carga tem de superar para mudar de sítios da rede. A outra constante, B , é representada por:

$$B = \alpha^{hf} z^+ F / RT \quad (8)$$

onde α^{hf} é o fator de simetria do modelo de alto campo, normalmente com valor entre 0 e 1, F é a constante de Faraday e z^+ é a carga dos cátions.

No modelo de alto campo, a equação de crescimento do filme é dada por:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = k_{filme} i_0^{hf} R_g(t) e^{\frac{BE}{d}} \quad (9)$$

onde k_{filme} é a constante de crescimento do filme, calculada de V_{ox}/nF , onde V_{ox} é o volume molar do óxido e n , a valência. R_g , a fração de crescimento, pode ser definida como i_{cresc} / i_{tot} .

A resolução da equação (9) leva a uma lei logarítmica inversa para a taxa de crescimento [3, 46, 48]. Fehlner e Mott, por outro lado, demonstraram que uma taxa de crescimento logarítmica direta pode ser derivada da equação (9), através de algumas modificações no modelo de Cabrera-Mott [3, 48]. Nesse caso, o gradiente de um gráfico $\log i / \log t$ resulta em uma inclinação de -1. Esse tipo de comportamento foi verificado em ferro e cromo puros e em ligas constituídas por esses elementos [49, 50]. Burstein e Marshall [51] analisaram a cinética de repassivação do aço AISI304L, cujo filme de óxido foi removido mecanicamente, em solução 0,1 M de KOH e constataram que a taxa de crescimento do filme também é controlada por condução iônica de alto campo, porém com duas regiões cineticamente distintas.

A alternativa ao modelo de alto campo é considerar a reação na interface metal/filme, ou na interface filme/eletrólito, como sendo aquela que controla a taxa de crescimento. Um processo controlado por reação na interface metal/filme é a base do modelo de defeitos pontuais [48]. Por outro lado, Vetter e Gorn propuseram um modelo no qual uma reação na interface filme/solução controla o crescimento do filme [7]. A corrente de crescimento, obtida pela aproximação de Vetter-Gorn, pode ser expressa por:

$$i_{cresc} = i_0^{if} e^{\frac{\alpha_1^+ F}{RT} [\Delta E(t) - \varepsilon_0 \Delta d(t)]} \quad (10)$$

onde α_1^+ é um coeficiente de transferência de carga e i_0^{if} é a corrente de troca. A equação que representa a corrente de crescimento obtida pelo modelo de defeitos pontuais é similar à expressão anterior e, posteriormente, Olsson et al. [45] demonstraram que, independentemente de qual interface é considerada, a taxa de crescimento do filme pode ser descrita por uma equação geral:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = k_{filme} i_0^{if} e^{k_{int}[\Delta E(t) - \varepsilon_0 \Delta d(t)]} \quad (11)$$

onde k_{int} é uma constante que, para o modelo de Vetter-Gorn, é igual a $\alpha_1^+ F/RT$.

Os modelos de interface levam a uma lei de crescimento logarítmica direta [45, 48]. Chao et al. [48] verificaram uma boa concordância entre dados obtidos da literatura para o crescimento de filmes em ferro e o modelo de defeitos pontuais. Olsson et al. [45] avaliaram a validade dos modelos de alto campo e interface para Cr depositado por PVD em soluções de ácido sulfúrico e constataram que ambos os modelos são adequados para descrever a mudança de espessura do filme, com uma pequena vantagem para o modelo de interface.

Uma tentativa de unificar os modelos de alto campo e de interface foi realizada por Kirchheim, utilizando experimentos com ferro em soluções de ácido sulfúrico [47]. Kirchheim dividiu a corrente total (i_{tot}) em uma parte relacionada com a dissolução do metal (i_{corr}) e outra relacionada com o crescimento do filme (i_{cresc}): $i_{tot} = i_{corr} + i_{cresc}$. Nesse modelo, assume-se que a corrente de crescimento é controlada por um equilíbrio na interface e que a corrente total é limitada por um mecanismo de alto campo. Kirchheim observou que nenhuma das duas condições anteriores pode explicar isoladamente todas as observações experimentais [47].

Em materiais como ferro, níquel, cromo, o filme passivo pára de crescer porque a taxa de formação é igual à taxa de dissolução na interface óxido-eletrólito [3]. Para a determinação da dissolução em estado estacionário na região passiva em ligas ferro-cromo, Heusler [52] utilizou diferentes taxas de difusão para os cátions de ferro e cromo no filme, encontrando uma concordância com os dados experimentais para taxas de difusão do ferro oito vezes maiores do que as do cromo. Kirchheim [49] verificou, através de análises por XPS e de medidas da corrente passiva, um enriquecimento de cromo em filmes passivos formados em ácido sulfúrico em ligas ferro-cromo. Esse comportamento foi atribuído à baixa mobilidade do cromo no filme e à dissolução preferencial do ferro no eletrólito [49]. Outra possibilidade de medir a corrente de dissolução é o uso da análise da solução. Esse procedimento foi adotado com sucesso por Castle e Qiu [53] em estudos de aços Fe-17Cr e Fe-15Cr-4Mo passivados em soluções de ácido sulfúrico, os quais mostraram que o material dissolvido é predominantemente composto por ferro.

Uma combinação das idéias acima foi introduzida na tentativa de criar uma teoria geral para o crescimento de filmes passivos, o modelo de condução mista, que foi aplicado em cromo puro [54] e em ligas Fe-Cr [55, 56], Ni-Cr [57], Fe-Mo [58] e Fe-Cr-Mo [59, 60]. O modelo de condução inclui um passo controlador da taxa na interface, assim como, transporte através do filme. Esse modelo parte de uma equação de difusão, que para passos de potencial na direção anódica se reduz ao modelo de alto campo. O modelo de condução mista se ajustou bem a dados de impedância e de condutividade do filme passivo [54-60].

Os mecanismos de crescimento incluem os diferentes estágios da formação do filme, indo da superfície exposta do metal até o estado estacionário de passividade [3]. Dados de STM obtidos “in situ” para o ferro em solução tampão de borato aumentam as evidências de que a formação de filmes passivos inclui um processo de nucleação, seguido pelo crescimento do óxido até a formação de um filme regular contínuo [61]. Levando em conta os modelos clássicos e os dados mais recentes, os vários estágios da formação do filme passivo podem ser descritos, conforme mostrado na Fig. 5 [3]. Em primeiro lugar, ocorre uma adsorção dissociativa de H_2O ou adsorção de grupos OH^- , resultando na hidroxilação da superfície (estágio 1). Após essa primeira etapa, o crescimento pode seguir dois diferentes caminhos dependendo da natureza do metal, da estabilidade relativa dos óxidos e hidróxidos, do pH do eletrólito, do potencial de passivação e da temperatura. Um caminho possível é a recombinação de grupos OH^- adjacentes (desidratação) ou desprotonação resultante da formação de ilhas de óxido de espessura de monocamadas (estágio 2a). A seguir, ocorre a hidroxilação superficial e crescimento lateral de ilhas de óxido para formar uma monocamada completa de óxido com grupos de hidroxila superficiais (estágio 3a) e, por último, o crescimento perpendicular à superfície de um óxido que ainda possui hidroxilação superficial (estágio 4a). O outro caminho é o crescimento perpendicular à superfície de uma camada de hidróxido ou oxi-hidróxido cobrindo completamente o metal (estágio 2b), seguido pela desidratação ou desprotonação e formação de ilhas de óxidos na parte interna do filme passivo (estágio 3b) e crescimento lateral de ilhas de óxido e formação de uma camada interna de óxido completa sob uma camada externa de hidróxido ou oxi-hidróxido (estágio 4b). O avanço dessa reação pode levar a uma desidratação aproximadamente completa do filme passivo com somente uma monocamada de hidróxido ou oxi-hidróxido permanecendo na superfície [3].

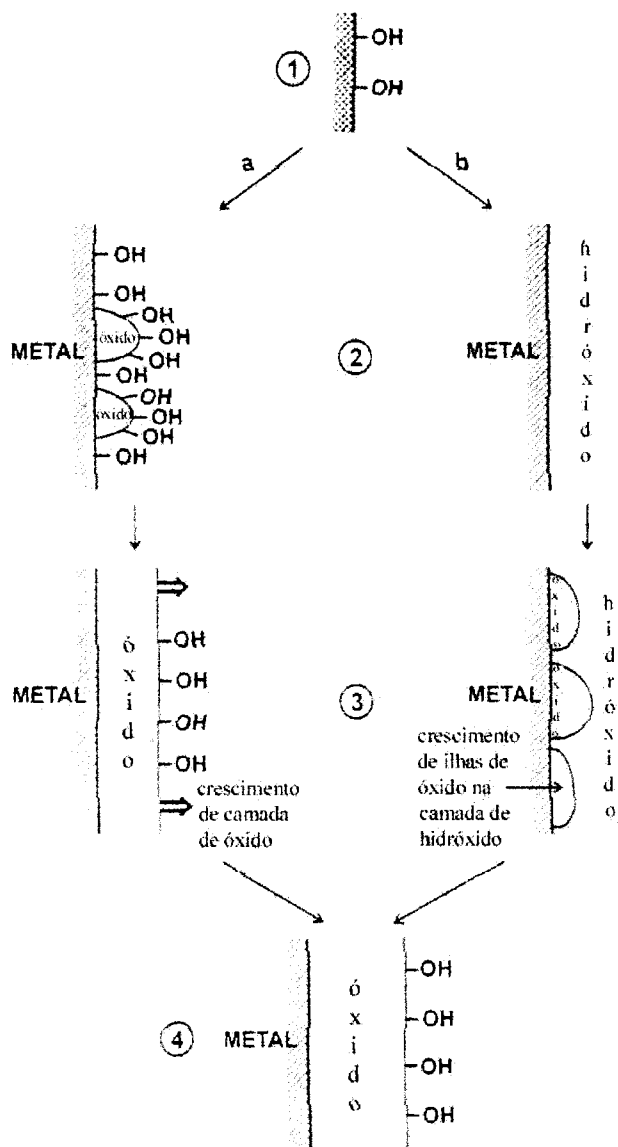


Fig. 5. Mecanismos de crescimento para filmes passivos com uma formação inicial de uma monocamada de grupos hidroxila seguido de dois caminhos possíveis [3].

Análises recentes de filmes passivos em cristais simples de Cr [16] e de ligas Fe-22Cr [27] e Fe-18Cr-13Ni [28], obtidas por XPS e STM, forneceram uma evidência direta do processo de desidratação (desprotonação ou desidroxilação), que ocorre durante o envelhecimento dos filmes passivos. Nos aços inoxidáveis, enquanto o crescimento de filmes passivos ocorre em segundos ou minutos, o processo de ordenamento do filme é consideravelmente mais lento, podendo levar várias horas [7].

2.2 Quebra de Passividade

A quebra de passividade ocorre quando o filme passivo torna-se instável, por motivos químicos ou eletroquímicos. Esse evento pode ocorrer em toda a superfície ou ser restrito a regiões localizadas [15]. A quebra do filme passivo pode ser mecânica, eletrônica ou iônica [12]. A quebra mecânica introduz fissuras microscópicas dentro do filme, que são causadas por tensões internas elevadas associadas com o filme [12]. A quebra eletrônica, que é causada por uma corrente de avalanche eletrônica, ocorre apenas em filmes espessos. Durante o processo de oxidação anódica, os ânions do eletrólito entram no óxido como impurezas doadoras e fornecem níveis de energia eletrônicos localizados dentro da lacuna entre as bandas do óxido. Sob a influência de um campo anódico alto, essas impurezas podem ser ionizadas liberando uma corrente de elétrons dentro da banda de condução do óxido. Esses elétrons, estando na banda de condução, são acelerados pelo campo anódico levando a uma avalanche eletrônica por um mecanismo de ionização de impacto [12]. O filme deve ser espesso o bastante para que esses elétrons ganhem energia suficiente para a ionização de impacto. A quebra do filme ocorrerá quando a corrente de avalanche eletrônica atingir um valor crítico além do qual a descarga altamente localizada resulte em uma destruição local do filme [12]. A quebra eletrônica não ocorre em filmes finos, os quais, no entanto, freqüentemente sofrem quebra iônica na presença de ânions agressivos, tais como íons cloreto. A quebra iônica do filme, em eletrólitos aquosos, é usualmente seguida ou por repassivação ou por dissolução local por pites nos sítios de quebra [12]. Em aços inoxidáveis, a quebra de passividade é normalmente localizada [15].

2.2.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada, na qual somente pequenas áreas da superfície do metal são atacadas, enquanto que o restante do metal permanece praticamente incólume [3, 15, 62]. A corrosão por pites é normalmente causada pela adsorção e entrada de ânions, particularmente íons cloreto, que levam à instabilidade e à quebra do filme passivo [3, 62]. Os pites podem apresentar formas diferentes, dependendo do tipo de ataque, podendo ir do formato hemisférico (com superfície polida) até o cristalográfico (os lados dos pites são planos cristalinos) [15, 62]. O processo de corrosão por pites costuma ser dividido em duas etapas: a nucleação de pites, na qual pites

microscópicos são formados, podendo ou não ocorrer a repassivação; e a propagação de pites, na qual os pites não podem repassar e continuam a crescer [3, 12, 15].

Nas curvas de polarização anódica de metais passivados, o início da corrosão por pites é caracterizado por um potencial de início de pite específico (E_{pit}), que normalmente decresce com o aumento da concentração de íons cloreto [12] (Fig. 6a). A quebra de filmes passivos geralmente ocorre a potenciais mais nobres do que um potencial crítico, denominado potencial de quebra (E_q), sendo que os picos de corrente, observados acima desse potencial (Fig. 6a), indicam eventos de quebra e reparação do filme (pites metaestáveis ou instáveis) [3].

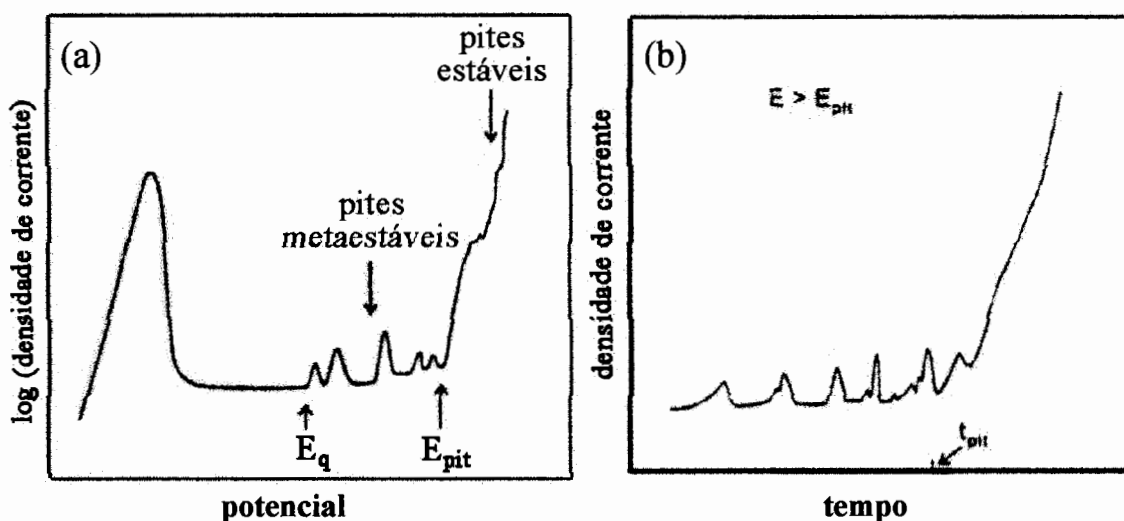


Fig. 6. (a) Curva de polarização anódica de metal passivo, na presença de cloretos, mostrando o potencial de quebra do filme (E_q), picos de corrente característicos de pites metaestáveis e potencial de pite (E_{pit}); (b) curva corrente versus tempo, mostrando o tempo característico do início da corrosão por pites (t_{pit}), na presença de cloretos para $E > E_{pit}$ [3].

Os pites estáveis ocorrem a potenciais mais nobres do que o E_{pit} , porém, uma vez que estejam formados, eles continuarão a crescer também a potenciais menores do que o E_{pit} , desde que estejam acima do potencial de repassivação (E_r) [3]. Inclusões de sulfeto, quando presentes, desempenham o papel principal na corrosão por pites, agindo como sítios de nucleação de pites [63-67]. Em aços inoxidáveis comerciais, dados experimentais indicam que as inclusões de sulfeto se dissolvem até mesmo em soluções que não contenham cloreto; entretanto, o crescimento de pites estáveis ocorre somente na presença de cloretos [65, 66].

A corrosão por pites também é caracterizada por um tempo de indução (t_{pit}), que é normalmente observado em uma curva densidade de corrente versus tempo medida a um

potencial maior do que o E_{pit} (Fig. 6b) [3, 12]. Após um tempo maior do que o t_{pit} , pites estáveis são formados e se propagam [3]. Durante a formação de pites metaestáveis, a presença de uma cobertura nos pites, remanescente do filme passivo, tem sido sugerida [68, 69]. Após a ruptura desta cobertura, o pite pode repassivar ou crescer, dependendo da composição da superfície do pite e da solução dentro do pite. A formação de um filme de sal na superfície do pite favorece a transição de pites metaestáveis para estáveis [68, 69]. As condições que evitam a repassivação da superfície do metal corroído no fundo do pite envolvem a composição superficial do material, em particular a formação de um filme de sal, a composição do eletrólito no pite, a queda de potencial no pite, o transporte de massa no pite e o pH local resultante da hidrólise dos cátions dissolvidos (acidificação) [3].

A corrosão por pites pode ser convenientemente descrita por uma aproximação estatística, uma vez que não existe um entendimento determinístico completo dos fenômenos de iniciação e propagação de pites [64, 70, 71]. Assume-se normalmente que os pites metaestáveis nucleiam de um modo randômico com uma certa probabilidade P_{pm} por unidade de tempo e de área. Dessa forma, a probabilidade de formação de pites estáveis P_{pe} é função de P_{pm} [70]:

$$P_{pe} = P_{pm} \exp(-\mu \tau_c) \quad (12)$$

onde τ_c é um tempo crítico além do qual o pite torna-se estável e cresce e μ é uma probabilidade de repassivação, independente do tempo.

2.2.1.1 Mecanismos de Nucleação de Pites

A quebra iônica do filme inicia com uma competição pela adsorção, na interface filme-eletrólito, entre íons hidroxila e ânions cloreto [3, 12]. O próximo passo é, apesar da abundante literatura sobre mecanismos de iniciação de pites, um tanto quanto controverso [3, 12]. Os mecanismos propostos podem ser agrupados em três categorias principais: penetração de íons cloreto; adsorção, complexação e afinamento do filme passivo e, por último, quebra de filme [3]. O mecanismo de penetração de íons cloreto envolve a entrada de Cl^- no filme, após a adsorção superficial, e seu transporte através do filme passivo até a interface metal-óxido, onde o íon causa a quebra do filme protetor. A acumulação de Cl^- na interface ou a formação de cloretos metálicos podem causar a quebra do filme [3, 12]. A observação de cloretos na camada de óxido interna de filmes passivos em níquel [72] e em ligas Fe-Cr [29] dão sustentação ao mecanismo de penetração. De acordo com o modelo de

defeitos pontuais [48, 73], a adsorção e incorporação de cloretos na superfície do óxido é acompanhada pela formação de vacâncias catiônicas que difundem para interface metal-óxido, podendo coalescer nessa interface, o que causaria a quebra do filme passivo.

No mecanismo de complexação, os íons cloreto adsorvidos na superfície do óxido formariam um complexo com os cátions superficiais. A alta solubilidade do complexo aumentaria a dissolução, o que provocaria um afinamento localizado do filme passivo, acarretando a despassivação local e a formação de pite [3, 12]. Esse mecanismo encontra suporte experimental na observação do afinamento de filmes em ferro expostos a fluoreto e cloreto [74] e de filmes em níquel expostos a fluoreto [75].

Por outro lado, tem sido sugerido que os filmes passivos estão continuamente sujeitos a eventos de quebra e repassivação localizados, os quais seriam causados por tensões mecânicas em sítios de defeitos [3, 12]. Na ausência de íons agressivos, o filme repassa rapidamente; enquanto a presença de cloretos manteria as superfícies localmente expostas e, assim, haveria a nucleação de pites. Esse é o princípio do mecanismo de quebra de filme, no qual a quebra de passividade não é causada diretamente pelos íons cloreto, mas sim inerente à natureza dos filmes passivos [3, 12]. Nesse mecanismo, a adsorção de cloretos, apesar de não ser o fator principal da quebra do filme, permanece sendo um passo necessário na inibição da repassivação e na formação de um filme de sal [3, 12].

2.2.1.2 Propagação de Pites

Seja qual for o mecanismo de iniciação de pites, o resultado final é a exposição de uma pequena área da superfície do metal ao eletrólito. Após a formação de núcleos de corrosão localizada, pode ocorrer ou a repassivação, ou a propagação dos pites [12]. A dissolução anódica do metal, nos sítios de quebra, é acompanhada por um processo de transporte de massa em uma camada de difusão do eletrólito em contato com a superfície do metal corroído [12, 76]. A perturbação dinâmica que ocorre espontaneamente no processo de transporte de massa cria uma concentração local de íons de metal dissolvido e, conseqüentemente, de íons cloreto, que migram da solução, provocando flutuações no campo elétrico na camada de difusão [12, 76]. De acordo com a teoria de estabilidade linear, a perturbação de concentração ou de campo elétrico pode ser representada por uma onda periódica bidimensional nos planos paralelos à superfície do metal [76]. A perturbação de transporte de massa aumenta quando o comprimento de onda da

perturbação (λ) excede um comprimento de onda limite (λ^*), cuja magnitude depende de várias condições do sistema metal-eletrólito, como potencial do eletrodo e concentração de íons no eletrólito. Pode-se assumir que λ^* decresce com o aumento do potencial anódico [76, 77], conforme mostrado na Fig. 7. Quando λ é menor do que λ^* , a concentração local de cloretos metálicos diminui, e os sítios de quebra são rapidamente repassivados. Entretanto, quando λ é maior do que λ^* , a concentração local de cloretos cresce, aumentando a acidificação local e, dessa forma, evitando a repassivação dos sítios de quebra; conseqüentemente, os pites se propagam de maneira estacionária [76].

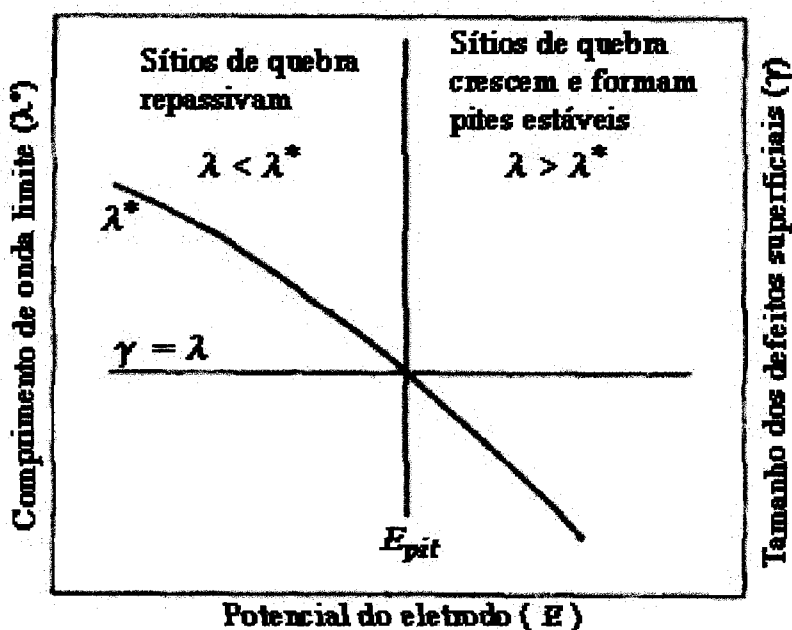


Fig. 7. Comprimento de onda limite, λ^* , do transporte de massa para início de pites estáveis nos sítios de quebra e tamanho dos defeitos superficiais, γ , o qual determina o tamanho da quebra do filme e, dessa forma, o comprimento de onda da perturbação de transporte de massa, λ , nos sítios de quebra de filme [12].

Aparentemente, λ está relacionada ao tamanho da quebra do filme onde a dissolução localizada do metal ocorre e, dessa forma, ao tamanho dos defeitos superficiais, γ , tais como inclusões não-metálicas e zonas de depleção de elementos de liga, o qual é independente do potencial anódico. Uma vez que λ^* depende do potencial e λ é independente do potencial, existe um potencial crítico acima do qual λ é maior do que λ^* [76]. Esse potencial crítico corresponde ao potencial de pite abaixo do qual os sítios de quebra de filme são repassivados e acima do qual a quebra do filme leva à formação de

pites estacionários. Se o tamanho da quebra do filme aumenta, λ também aumenta e então o potencial crítico de pite diminui [76, 78]. A quebra de filme e o início da corrosão por pites são processos estocásticos, os quais são definidos por um conjunto de variáveis aleatórias. Em vista disso, valores característicos, como potencial de pite e tempo de incubação, são observados espalhados em análises estatísticas [12]. A distribuição de E_{pit} obedece a uma função probabilística normal e a geração de pites a um potencial constante está relacionada a um processo markoviano, ou seja, para se determinar o comportamento estocástico da geração de pites ao longo de um curto período de tempo no futuro, não é necessário o valor inicial desse processo, nem o modo como esse valor foi atingido. Normalmente, assume-se que processos estocásticos de nucleação e repassivação atuam na corrosão por pites em aços inoxidáveis [12]. A taxa de geração de pites aumenta com o potencial anódico, enquanto que a taxa de repassivação independe do potencial [12].

2.2.2 Efeito do Molibdênio sobre a Corrosão Localizada

O molibdênio é um dos principais elementos de liga de aços inoxidáveis, perdendo em importância somente para o cromo e o níquel. A adição de molibdênio a aços inoxidáveis aumenta a resistência à corrosão localizada, como corrosão por pites, corrosão por frestas e trincamento por corrosão sob tensão, bem como a resistência à corrosão generalizada em meios oxidantes e redutores [3, 15]. Apesar da enorme quantidade de trabalhos desenvolvidos, utilizando métodos de análise superficial combinados com medidas eletroquímicas, o mecanismo exato do efeito do molibdênio ainda não é completamente conhecido, tendo em vista a complexidade da química do molibdênio [3, 79]. Entretanto, todos os dados experimentais indicam que o aumento da resistência à corrosão obtido por adição de molibdênio a ligas se deve a diferentes fenômenos [3, 79]. Um desses fenômenos é a redução da taxa de dissolução anódica no estado ativo, que pode ser verificada através da comparação de curvas potencial-corrente de ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni [80]. Verifica-se também que uma pequena quantidade de molibdênio (alguns %atômico) pode diminuir a taxa de dissolução em toda a superfície. Esse comportamento é explicado considerando que o molibdênio está localizado preferencialmente em sítios de defeitos na superfície, os quais normalmente agem como sítios de dissolução. A diminuição na taxa de dissolução pode ocorrer devido ao aumento da força de ligação do metal com os seus

ligantes onde o molibdênio está presente [3]. No filme passivo, o molibdênio é encontrado em dois estados químicos distintos, que são o Mo^{4+} e o Mo^{6+} . O Mo^{6+} está localizado principalmente na parte externa do filme, enquanto o Mo^{4+} está na parte interna [3, 81]. Não há um grande enriquecimento de molibdênio no filme passivo, quando comparado com o conteúdo de Mo no metal [23, 80]. A presença desses dois estados químicos do molibdênio poderia aumentar a estabilidade do filme em meios que provocam pites na liga, embora não haja evidências claras sobre tal efeito [3]. Outro fenômeno observado é o acentuado enriquecimento de molibdênio logo abaixo do filme passivo, o qual é acompanhado, em aços inoxidáveis austeníticos, por um enriquecimento de níquel, conforme indicado na Seção 2.1.4 [23, 80, 82]. Nesse caso, a melhoria da resistência do filme é atribuída novamente a um efeito estabilizante dessa fase metálica rica em molibdênio [23, 80, 82]. Além disso, o enriquecimento de molibdênio diminui a taxa de dissolução no estado ativo, levando, dessa forma, à formação do filme durante a passivação e, também, durante a repassivação em condições que levem ao ataque localizado [80, 82, 83]. O molibdênio também contrabalança o efeito nocivo do enxofre. Isso se dá através do enriquecimento de molibdênio na superfície, onde ele se liga ao enxofre adsorvido e então dissolve, removendo as espécies nocivas da superfície [3].

Ilevbare e Burstein [84] observaram, comparando o comportamento de aços AISI304 e AISI316 em soluções ácidas contendo cloretos, que a presença de molibdênio como elemento de liga reduz a incidência de núcleos de pites e a formação de pites metaestáveis, o que torna mais difícil o crescimento de pites estáveis. Kaneko e Isaacs [85] estudaram o efeito do molibdênio em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos e verificaram que para os aços do tipo ferrítico ocorre aumento do potencial de pite em soluções contendo cloreto de acordo com o conteúdo de molibdênio da liga. No entanto, aços austeníticos possuem um potencial de pite superior ao de aços ferríticos com o mesmo conteúdo de molibdênio [85]. O modelo de dissolução, no qual o crescimento dos pites só pode ocorrer se a taxa de dissolução de metal é suficientemente alta para compensar a difusão e eletromigração na solução saturada com produtos de corrosão existente no interior do pite, se aplica bem somente aos aços inoxidáveis ferríticos [85]. Kaneko e Isaacs [85] verificaram que o aumento do potencial de pite em aços inoxidáveis austeníticos não pode ser explicado somente pelas diferenças nas taxas de dissolução, ou pelo modo como ocorre a repassivação, em solução saturada dos produtos dissolvidos e sugeriram que o E_{pit} , nesses aços, são influenciados principalmente por limitações nos eventos de nucleação de pites.

2.2.3 Efeito do Nióbio sobre a Corrosão Localizada

O nióbio, da mesma forma que o titânio e o tântalo, é incluído para se combinar preferencialmente com o carbono e o nitrogênio, prevenindo a sensibilização em soldas e eliminando, assim, a susceptibilidade à corrosão intergranular, a qual ocorre em aços inoxidáveis austeníticos, assim como em ligas Fe-Cr-Ni, como resultado da precipitação de carbeto de cromo ao longo dos contornos de grão [1, 6, 15, 86, 87]. O nióbio possui uma grande afinidade por carbono e por nitrogênio, formando carbeto e nitreto, os quais têm a grande vantagem de não se desprender da matriz [1, 6, 15, 88].

A adição de nióbio a aços inoxidáveis nitrogenados com alto conteúdo de Mn aumenta a resistência à corrosão em meios que acarretam erosão ou corrosão-erosão [89]. Por outro lado, o nióbio aumenta muito pouco a resistência à oxidação a temperaturas superiores a 1000 °C de aços inoxidáveis 17%Cr, ficando muito abaixo da melhoria proporcionada pelo Ti e muito abaixo da do Zr [88]. Nióbio é adicionado ao aço inoxidável 347 para prevenir a precipitação de carbeto de cromo, em uma quantidade relativamente grande (dez vezes mais que o conteúdo de carbono). Entretanto, a adição de tal quantidade de elemento estabilizante causa concomitantemente a degradação da soldabilidade nos aços inoxidáveis austeníticos [87]. Hamada e Yamauchi [86] estudaram a resistência à corrosão intergranular de ligas Fe-Cr-Ni UNS N06082 e verificaram que quando o parâmetro de estabilização, \bar{N} , que consiste dos conteúdos de nióbio, titânio e carbono, de cada metal soldado, for menor que 12, a taxa de corrosão intergranular de um metal soldado é reduzida para valores menores que 0,5 mm/d, que é suficiente para uma excelente resistência à quebra por corrosão sob tensão intergranular, sendo que entre os dois elementos estabilizantes, o nióbio é o dominante. O parâmetro de estabilização é dado pela expressão:

$$\bar{N} = 0,13 \frac{Nb + 2Ti}{C} \quad (13)$$

Quando soldadas, as ligas Fe-Cr-Ni contêm considerável quantidade de compostos de carbeto ricos em nióbio e titânio [86]. Hamada e Yamauchi [86], baseados em estudos de solubilidade de carbeto de nióbio (NbC), consideraram que esses carbeto se formam durante a soldagem e resfriamento após a solidificação. Quando uma quantidade suficiente de nióbio está presente, tais precipitações de carbeto de nióbio e titânio a altas temperaturas podem reduzir a concentração de carbono retido na matriz a um

nível baixo no qual não ocorre a precipitação de carbeto de cromo (Cr_{23}C_6) durante tratamentos térmicos a 600°C , posteriores à soldagem [86]. O mesmo comportamento foi verificado em aços inoxidáveis do tipo 308 [90]. Uno et al. [87] estudaram o efeito de adição de pequenas quantidades de Nb sobre a precipitação intergranular de carbeto de cromo em aços inoxidáveis 304 contendo N, verificando que a adição de 0,07% de Nb retarda significativamente a precipitação intergranular de carbeto de cromo. Os autores observaram a precipitação de nitretos de cromo e nióbio (CrNbN), acompanhados por uma alta densidade de discordâncias, precipitados na matriz dos aços inoxidáveis enriquecidos em Nb. O retardamento da precipitação intergranular em aço enriquecido em Nb é interpretado em termos da captura de carbono pelo nitreto, o que oferece sítios de captura de carbono mais efetivos na matriz do que outros precipitados e atrasa a difusão de átomos de carbono para os contornos de grão [87].

Seo et al. [90] investigaram o efeito do nióbio sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos Fe-26Cr em soluções de ácido sulfúrico e constataram que adições de 0,39 e 0,67% em massa de nióbio produzem um enriquecimento significativo desse elemento na superfície do aço, durante a dissolução ativa; entretanto, esse enriquecimento não é tão efetivo na diminuição da dissolução ativa, quanto o do molibdênio e o do cobre. Allonso-Falleiros e Wolyneć [6] verificaram que adições de nióbio a aços inoxidáveis ferríticos 17% Cr, em quantidade maior do que a necessária para estabilizar os elementos intersticiais, afeta consideravelmente o comportamento desses aços em 0,5 M de H_2SO_4 . Enquanto para o ligas contendo molibdênio a taxa de corrosão é constante com o tempo, para ligas contendo nióbio, após um estágio inicial de aproximadamente 60 min, a taxa de corrosão muda com o tempo. Allonso-Falleiros e Wolyneć [6] sugeriram que essa mudança estaria associada aos produtos de corrosão formados na superfície e ao enriquecimento de nióbio na superfície do aço, o que afetaria os sobrepotenciais tanto das reações anódicas, quanto das catódicas.

2.3 Tratamentos Superficiais de Aços Inoxidáveis

Os tratamentos superficiais anódicos em aços inoxidáveis se resumem basicamente ao processo, extensivamente estudado, de coloração de aço inoxidável e a um tratamento químico com nitrato de cério, desenvolvido por Lu e Ives [92].

2.3.1 Tratamentos Superficiais em Soluções Contendo Cério

O tratamento superficial de aços inoxidáveis austeníticos, em eletrólitos contendo cério, foi primeiramente desenvolvido por Lu e Ives [92]. Os autores [92] constataram que aços inoxidáveis tratados em solução 0,05 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, durante 1 h, a temperaturas de 90-95°C, apresentam melhoria da resistência à corrosão localizada, em soluções 0,1 M de Na_2SO_4 + 0,6 M de NaCl, e, particularmente, da resistência à corrosão por frestas. Também foi constatada uma inibição da reação de redução de oxigênio. A inibição das reações catódicas e anódicas foi atribuída à formação de um filme enriquecido em cromo, juntamente com a precipitação de complexos de Ce^{3+} , os quais teriam um efeito bloqueador, sobre os sítios ativos do metal [92]. Mansfeld et al. [93] e Breslin et al. [94] compararam tratamentos em diversos tipos de soluções contendo ou não íons cério, mantidas a 95°C, durante períodos de tempo de 1h a 2h. Também foram realizados tratamentos com íons cério e molibdênio, imergindo as amostras em soluções de Na_2MoO_4 , aplicando-se potenciais de +750 mV (ENH) por 50 min a 95°C, seguido por imersão em soluções de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 95°C por 1h [93]. Os autores [93, 94] verificaram, nesses trabalhos, que os tratamentos por imersão em soluções contendo íons cério (e molibdênio) surtiram pouco efeito sobre as correntes catódicas. A melhoria da resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis tratados em eletrólitos contendo cério foi atribuída, não à incorporação de compostos de cério na superfície, mas sim a um enriquecimento de cromo na camada de óxido, devido à presença de ânions de nitrato altamente oxidantes na solução [93, 94]. O aumento do potencial de pite também foi associado à dissolução de inclusões de MnS durante o tratamento, levando, dessa maneira, a uma superfície com menor quantidade de sítios de nucleação de pites [93, 94]. Virtanen et al. [95] investigaram, também, o mecanismo de formação e modificação da camada de óxido durante o tratamento em nitrato de cério. Nesse trabalho [95], foi verificado que ocorre um enriquecimento de cromo no filme passivo, durante o tratamento, devido à dissolução de

ferro, e que, posteriormente, há uma precipitação de compostos insolúveis de cério nos sítios catódicos presentes na superfície. Os autores [95] sugeriram que o efeito de inibição das reações catódicas se deve não somente à formação de uma camada rica em óxido de cromo, mas, também, à precipitação dos compostos de cério, os quais aumentam ainda mais a eficiência de inibição catódica.

2.3.2 Coloração de Aços Inoxidáveis

A coloração de aços inoxidáveis é um processo que leva à formação de um filme de óxido/hidróxido poroso, rico em cromo e que apresenta cores de interferência [96-99]. O método de colorimento mais conhecido é o processo INCO, que consiste simplesmente na imersão de aço inoxidável em uma solução aquosa contendo trióxido de cromo (CrO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) à quente (temperatura em torno de 70°C) [11, 96, 99]. Evans [96] propôs um modelo para o processo de colorimento, no qual a reação foi separada em estágios distintos e definiu a duração de cada estágio através da curva de potencial versus tempo de uma amostra de aço inoxidável (Fig. 8). Nesse modelo, Evans [96] sugeriu que o filme é formado por um processo de dissolução e precipitação, ao invés de uma reação envolvendo a difusão de estado sólido.

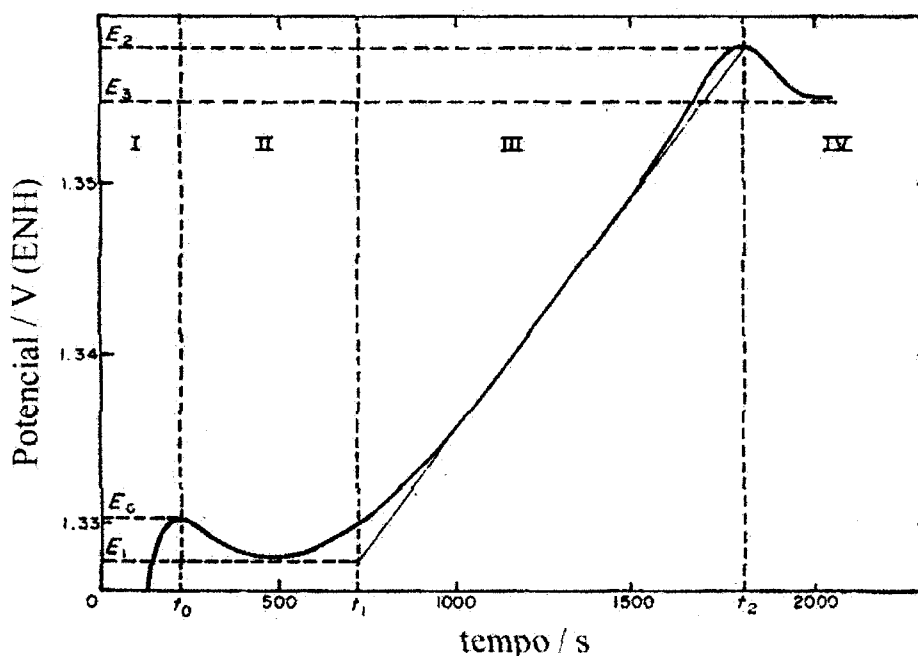


Fig. 8. Curva de potencial versus tempo durante o colorimento de uma amostra de aço inoxidável em uma solução aquosa contendo CrO_3 e H_2SO_4 à temperatura de 70°C [96].

A cor da amostra pode ser monitorada com a utilização da curva de potencial versus tempo durante a coloração [96, 97]. O potencial atingido acima do potencial E_1 na Fig. 8 está relacionado com a cor que a amostra exibe (Tab. 2).

Tab. 2. Relação entre o potencial acima de E_1 e a cor produzida para amostras de aço inoxidável [97].

Potencial acima de E_1 ΔV (mV)	Cor
4	marrom pouco visível
6	bronze azulado
8	azul
10	azul pálido
12	dourado / azul
14	dourado pálido
16	dourado
18	vermelho
21	verde azulado
23	verde

O filme atinge uma espessura máxima de cerca de 400 nm entre 20 e 25 min de tratamento, ocorrendo um decréscimo na espessura após esse intervalo de tempo [98]. Após atingir o potencial E_2 , a cor do filme vai, lentamente, se tornando marrom e a textura fica cada vez mais granular [96]. Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS) estabeleceram que o filme consiste de pequenos cristais com diâmetro entre 6 e 14 nm, é poroso, com uma densidade de poros da ordem de 10^{15} m^{-2} e uma fração de poros de 20 a 30 % [96-98]. O tamanho dos poros (em torno de 10 a 20 nm) e sua distribuição não variam com a espessura dos filmes [98]. O filme tem a mesma orientação cristalográfica do substrato metálico e características do substrato, como contornos de grão, contornos de macla e planos de deslizamento, são claramente reproduzidas na estrutura do filme [96]. Além disso, o filme possui uma estrutura de espinélio e é bastante hidratado [98]. Estudos de XPS confirmaram a presença de nove diferentes espécies no filme, principalmente Fe, Cr e O, as quais não variam com a espessura [97]. O cromo está presente no filme em pelo menos dois estados de valência e pode haver também espécies de cromo com estados de oxidação intermediários entre Cr^{6+} e Cr^{3+} . Manganês e enxofre também foram detectados, embora o níquel não tenha sido detectado em nenhum estágio. A proporção de cromo no filme, em relação aos outros elementos, é muito maior do que no aço inoxidável [97].

Posteriormente, Ogura et al. [8] desenvolveram um método de coloração de aços inoxidáveis, em solução de ácido crômico e ácido sulfúrico, a temperatura ambiente, através da aplicação de pulsos alternados de potencial. Nesse método, os pulsos são aplicados entre um potencial E_1 , na região passiva, e um potencial E_2 , na região transpassiva, com um intervalo de tempo entre os pulsos variando entre 5 e 30s. A espessura do filme e, conseqüentemente a cor, está diretamente relacionada com a amplitude de potencial ($E_2 - E_1$) e o intervalo de tempo entre os pulsos [8]. A espessura do filme aumenta linearmente com o tempo total de eletrólise. O processo requer a dissolução anódica do aço, na região transpassiva, porém, se o valor de E_2 for excessivamente grande, ocorre dissolução do óxido, assim como do substrato, levando a um afinamento do filme. Os íons de metal formados na dissolução anódica do aço e na redução catódica de Cr^{6+} a Cr^{3+} são hidrolisados e precipitam na forma de um óxido rico em cromo [8]. A coloração por pulsos de potencial alternados tem a vantagem de poder ser realizada a temperatura ambiente, minimizando problemas, como exaustão de poluentes e corrosão dos materiais usados no reator, que ocorriam no método tradicional. Os mesmos autores conseguiram obter resultados similares pela aplicação de varredura triangular de corrente [9]. A corrente aplicada varia entre um valor mínimo negativo (I_{min}) e um valor máximo positivo (I_{max}). O princípio de formação do filme, basicamente o mesmo do processo de pulsos de potencial, é atribuído a uma dissolução do metal, quando a corrente passa por valores anódicos na região transpassiva, seguida de redução de íons Cr^{6+} da solução, quando a corrente atinge valores catódicos [9]. Os autores verificaram que a espessura do filme formado varia linearmente com o tempo total do tratamento e com o logaritmo do espaço entre duas ondas triangulares [9]. Outras possibilidades de se obter filmes coloridos em aços inoxidáveis são a aplicação de pulsos quadráticos de corrente [100-103] ou a polarização com um potencial senoidal sobreposto a um potencial constante [11]. Wang et al. [102] analisaram diversos processos de coloração de aços e constataram uma melhoria da resistência à corrosão por pites de aços coloridos com tratamento químico, processo de pulso de corrente e processo INCO, nessa ordem. Conrado et al. [104] avaliaram, recentemente, a resistência à corrosão uniforme e por pites de aços coloridos por pulsos de potencial alternado e observaram que todas as amostras coloridas são menos susceptíveis à corrosão uniforme. Por outro lado, a resistência à corrosão por pites é praticamente a mesma para amostras coloridas e não-coloridas [104].

Existe ainda um outro processo de coloração, desenvolvido por Fujimoto et. al. [99, 105], que têm a vantagem de não utilizar íons Cr^{+6} . Nesse processo, um filme de óxido muito espesso é obtido pela aplicação de ondas quadradas de potencial, em soluções 0,5M e 5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a temperaturas entre 50-80°C. A formação dos filmes pode ser classificada em dois processos, denominados anódico e catódico, de acordo com os potenciais aplicados. Para o tipo anódico, Fe e Cr dissolvem ativamente, no potencial mais baixo da onda quadrada (E_L), em Fe^{2+} e Cr^{2+} e, então, os íons se oxidam novamente no potencial mais alto (E_H), na região passiva, para se tornarem, principalmente, óxido de Cr^{3+} . Por outro lado, para o tipo catódico, Fe e Cr dissolvem em E_H , que está na região transpassiva, formando então íons Cr^{6+} , os quais são reduzidos em óxido de Cr^{3+} em E_L , na região passiva [99]. Análises por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o filme poroso é constituído de nanocristais de diâmetro em torno de 20-30 nm e que possui muitos caminhos de difusão interligados, permitindo, assim, que íons e água penetrem facilmente. A camada porosa possui um excesso de cromo e é basicamente composta por nanopartículas de óxido do tipo espinélio Cr_2FeO_4 , cobertas por uma camada de hidróxido ou óxido de cromo. A composição química, tamanho de partícula e também os parâmetros da rede cristalina podem ser controlados por mudanças em E_H , E_L e pelos comprimentos dos pulsos de potencial, t_H e t_L [99].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de aço inoxidável AISI304L e AISI316L, obtidas a partir de chapas de aço fornecidas pela ACESITA, com as seguintes composições:

Tab. 3. Composição de chapas de aço em porcentagem de massa.

Aço	Fe	Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	Outros
AISI304L	71,19	18,04	8,76	0,02	0,02	1,35	0,45	0,17
AISI316L	68,99	16,64	10,10	0,02	2,08	1,52	0,49	0,25

As chapas de espessura de 2,5 mm foram cortadas em tiras menores, medindo aproximadamente 25 × 10 mm. Após o corte, as amostras foram lixadas até granulometria #4000 e polidas com pasta de diamante 1µm. Logo a seguir, foi realizada a limpeza das amostras com água destilada e desionizada, álcool etílico e acetona e secagem com ar quente.

As soluções de anodização foram preparadas utilizando-se molibdato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), marca Merck p.a., e oxalato de niobila hidratado ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os pHs foram ajustados para valores mais baixos, adicionando-se ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) marca Merck p.a. em oxalato de niobila ou ácido sulfúrico em molibdato de sódio. Quando necessário, o aumento do pH de soluções de oxalato de niobila foi obtido através de adição de hidróxido de amônio (NH_4OH), marca Merck p.a. A fórmula estrutural do oxalato de niobila (NbO-oxalato) é apresentada a seguir (Fig. 9):

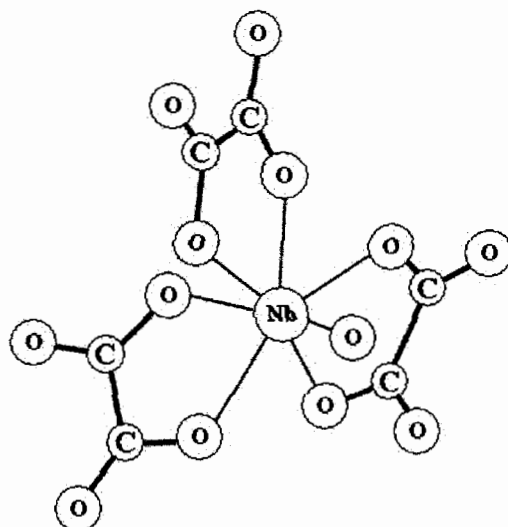


Fig. 9. Representação esquemática do ânion $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Para cada grupamento oxalato, existe um íon NH_4^+ ou H^+ ligado.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, além das soluções de anodização, foram utilizadas soluções de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), marca Merck p. a. As soluções de cloreto de sódio (NaCl) e de sulfato de sódio (Na_2SO_4), utilizadas respectivamente nos ensaios de corrosão e de impedância eletroquímica, foram preparadas com reagentes marca Merck p. a.

3.2 Métodos

3.2.1 Polarização Potenciodinâmica nas Soluções de Anodização

As amostras de aço inoxidável foram submetidas à polarização potenciodinâmica nas soluções de anodização. Foram utilizadas soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 , no pH normal do eletrólito que é 7,1 ou ajustado para 1,8; e 0,25 M de oxalato de niobila (pH 1,1), aplicando-se uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ a temperatura de 95°C . Os potenciais foram escolhidos de tal maneira que a varredura iniciasse na região onde ocorre a redução de hidrogênio e fosse até a região transpassiva do metal, fazendo um ciclo completo. Esses ensaios tinham por objetivo determinar o intervalo de potencial onde o metal passivava nas respectivas soluções de anodização.

Também foram realizadas varreduras de potencial de amostras de aço em soluções de 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6); e 0,75 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 1,3) nas mesmas condições utilizadas nos ensaios anteriores. Além disso, foram realizadas voltametrias nas mesmas soluções descritas acima, porém utilizando como eletrodo de trabalho a platina. Esses ensaios tinham por objetivo verificar a ocorrência de reações similares na presença de eletrólitos que não continham nióbio e molibdênio. Foram realizadas também voltametrias nas mesmas soluções descritas acima, porém utilizando como eletrodo de trabalho a platina, com o objetivo de se determinar possíveis reações devidas ao eletrólito apenas, independentemente do material utilizado como eletrodo de trabalho.

Todas as polarizações potenciodinâmicas em soluções de tratamento superficial, as anodizações (ver seção 3.2.2) e os ensaios de impedância eletroquímica (ver seção 3.2.6) foram realizados utilizando-se eletrodo de referência de sulfato de mercúrio ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ (3,5 M)) e contra-eletrodo de platina. Todos os potenciais reportados neste trabalho se referem ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Os experimentos eletroquímicos, descritos acima, incluindo os ensaios de corrosão (ver seção 3.2.3) foram realizados utilizando um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT30, fabricado pela EcoChemie.

3.2.2 Anodização

Aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L foram submetidos a tratamentos superficiais em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) e 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a temperatura de 95 °C. No aço AISI316L, foram aplicados potenciais constantes de 750 mV nas duas soluções e de 1000 mV na solução de molibdato de sódio. O aço AISI304L foi polarizado potenciostaticamente, aplicando-se 750, 1000, 1200, 1400 ou 1500 mV em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) e aplicando-se 750, 1000 ou 1200 mV em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3). Também foram realizadas anodizações de aços AISI304L em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 , com pH ajustado para valores entre 1,3 e 2,0 e em 0,25 M de NbO-oxalato com pH ajustado para 2,8, aplicando-se potenciais de 750, 1000 ou 1200 mV a 95 °C. Além disso, foram anodizadas amostras de aço AISI304L em soluções de H_2SO_4 (pH 1,8) a 95 °C polarizando-se a 750 ou 1000 mV e em água destilada e desionizada a 95 °C. Na temperatura de 50 °C, aços inoxidáveis AISI304L foram

submetidos a tratamentos superficiais, apenas em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1), aplicando-se potenciais de 750, 1000, 1200, 1500 ou 2000 mV.

Todas as anodizações foram realizadas imergindo a amostra na solução e polarizando, imediatamente, com um potencial fixo por 1h. As variações de densidade de corrente foram medidas, simultaneamente, durante as anodizações.

3.2.3 Ensaio de corrosão

As amostras anodizadas foram submetidas a polarizações potenciodinâmicas em soluções 0,5 M de NaCl a 25 °C, utilizando-se uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, com o objetivo de determinar se havia melhoria na resistência à corrosão uniforme e à corrosão por pites. Foram utilizados eletrodo de referência de cloreto de prata ($\text{Ag}|\text{AgCl}$), imerso diretamente na solução de teste, e contra-eletrodo de platina. Todos os ensaios de corrosão foram iniciados na região onde ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio. Ao atingir o potencial de pite, fazia-se a varredura no sentido inverso até o potencial inicial, completando, dessa forma, um ciclo. Os parâmetros extraídos dos voltamogramas são expressos como a média de no mínimo três experimentos, obtidos sob as mesmas condições.

3.2.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford foi utilizada para detectar a incorporação de molibdênio ou nióbio na camada protetora do aço inoxidável e a espessura da mesma após a anodização. A técnica de RBS permite a determinação de perfis de concentração elementar a partir da superfície da amostra, através da energia de partículas alfa retroespalhadas. Essa técnica permite a detecção de elementos presentes em camadas de espessura inferior a 10 nm, porém, não pode ser utilizada quando não há uma diferença razoável de massa entre os elementos presentes na amostra. Não foi possível, portanto, verificar os perfis de concentração de ferro, cromo e níquel em amostras de aço inoxidável submetidas a tratamentos superficiais anódicos, utilizando-se RBS, uma vez que a diferença entre as massas atômicas desses elementos é mínima. As análises por RBS foram realizadas com um acelerador de íons HVVEE - 400 keV (High Voltage Europe Engineering) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS,

utilizando-se um feixe de He^{2+} com energia de 1,4 MeV e um ângulo de 165° entre o feixe e o detector.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para análise por microscopia eletrônica de transmissão, as amostras anodizadas foram preparadas em vista lateral (“cross-section”), uma vez que se desejava caracterizar a estrutura do óxido formado durante a anodização e a interface metal-óxido. Para tal, as amostras foram cortadas em um tamanho adequado (2 X 4 mm), coladas face-a-face com resina epóxi G1 da Gatan e afinadas mecanicamente com o auxílio de um “Disc Grinder” Gatan até uma espessura em torno de 30 μm . As pequenas fatias foram então polidas com pasta de diamante até uma granulometria de 0,25 μm . Após o afinamento mecânico, foram colados nas amostras pequenos anéis de níquel para suportá-las. O conjunto formado pela amostra e pelo anel foi cortado no formato de um pequeno disco de 3 mm de diâmetro com um estampador Gatan. As amostras foram então afinadas com a técnica de “ion milling”, a qual consiste de um desgaste iônico da amostra com íons argônio, utilizando um “ion mill” Gatan, modelo 691, em um ângulo de 4° . Com esse procedimento, foram obtidas amostras transparentes a elétrons, sendo possível, dessa forma, analisá-las por microscopia eletrônica de transmissão.

As amostras anodizadas foram caracterizadas, usando um microscópio eletrônico de transmissão Philips modelo CM30, com tensão máxima de 300 kV, equipado com um espectrômetro por dispersão em energia de raio-X (EDS) no Laboratório de Microcaracterização (WW7) do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade de Erlangen - Nuremberg (FAU). Foram utilizadas, em conjunto com as análises por EDS, técnicas complementares, como microscopia eletrônica de transmissão-varredura (STEM) e varredura de linha (“linescan-EDS”). A microscopia eletrônica de transmissão e as técnicas de análises associadas possibilitaram a determinação da morfologia e da estrutura do óxido e de precipitados resultantes de incorporações de ânions do eletrólito usado nas anodizações.

3.2.6 Ensaios de Impedância Eletroquímica

Os filmes passivos formados nos aços inoxidáveis submetidos a tratamentos superficiais foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução 0,5 M de Na_2SO_4 (pH 5,8) a 25 °C, desaerada através de borbulhamento de nitrogênio. As medidas de impedância foram realizadas sempre a um potencial de +500 mV, que corresponde à região passiva do aço AISI304L no eletrólito utilizado, para todos os tipos de tratamento. Para determinação da região passiva dos aços anodizados em sulfato de sódio, foram realizadas polarizações potenciodinâmicas a uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de serem iniciadas as medidas de impedância, as amostras foram polarizadas durante 20 a 40 min no potencial de passivação até que a corrente se estabilizasse. Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,2 mHz, utilizando-se uma amplitude de potencial de 10 mV. A técnica de impedância eletroquímica permite a representação de um sistema eletroquímico por um circuito equivalente e a determinação dos componentes desse circuito. Através desses componentes, é possível avaliar o sistema (eletrodo-eletrólito) em termos da taxa de reação, espessura e propriedades eletrônicas dos filmes passivos [106]. Os ensaios de impedância eletroquímica e as polarizações potenciodinâmicas foram realizados em uma célula eletroquímica específica, utilizando um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT30, com analisador de frequência FRA2 acoplado. A célula eletroquímica de impedância foi mantida a uma temperatura constante com o auxílio de um termostato Haake modelo F6. Os dados obtidos por impedância foram analisados utilizando o programa Circuito Equivalente, desenvolvido por B. A. Boukamp [107].

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras tratadas, antes e após os ensaios de corrosão, foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM-5800, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com tensão máxima de 30 kV e equipado com um espectrômetro por dispersão em energia de raio-X. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou a determinação do efeito dos tratamentos superficiais utilizados sobre a morfologia dos pites formados nos ensaios de corrosão, comparando-os com os de amostras de aços não-anodizadas que também sofreram ataque em soluções contendo cloretos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Polarização Potenciodinâmica nas Soluções de Anodização

São apresentadas a seguir as curvas voltamétricas dos aços inoxidáveis (AISI316L e 304L) e platina nas soluções de anodização: molibdato e borato neutros (Figs. 10, 12 e 13), molibdato ácido e H_2SO_4 (Fig. 14) e oxalato de niobila e ácido oxálico (Figs. 15, 16 e 17).

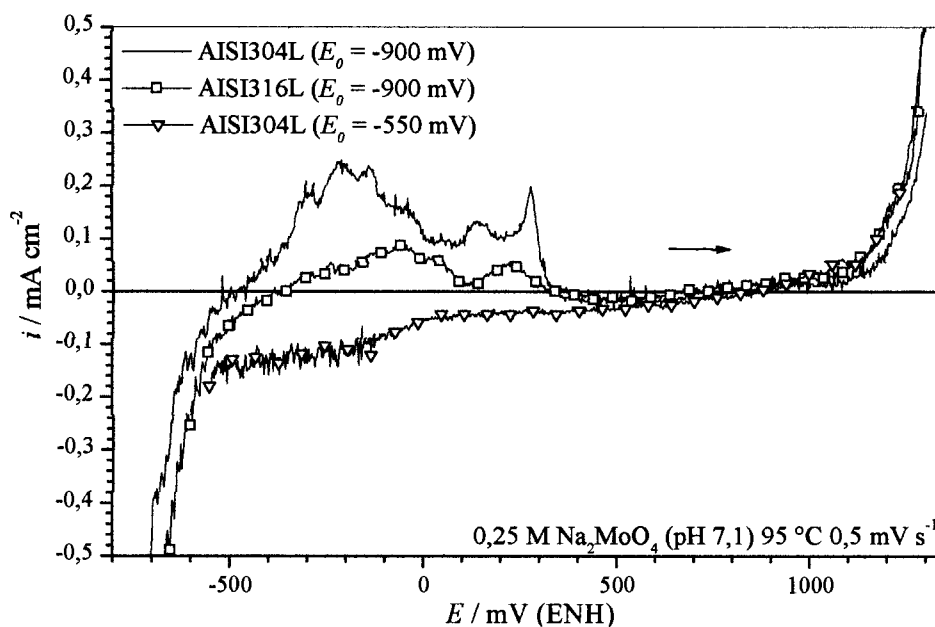


Fig. 10. Curvas de polarização potenciodinâmica (somente para potenciais crescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em solução 0,25 M Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 95 °C, iniciadas a diferentes potenciais ($v = 0,5$ mV s⁻¹).

Na Fig. 10 são apresentados voltamogramas típicos para amostras de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em solução 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 95 °C, com diferentes potenciais iniciais. Quando a varredura é iniciada a um potencial de -900 mV ocorre, nos dois tipos de aços inoxidáveis, a formação de um depósito, sobre o eletrodo de trabalho, cuja cor, a princípio, é azul-escura. Se o aço for mantido em um potencial catódico menor que -500 mV, durante um tempo suficientemente grande (em torno de 5 min), o depósito fica com coloração preta intensa e saem do corpo de prova filetes azuis-escuros, que fazem a solução adquirir a mesma cor. Abaixo de -500 mV, também ocorre desprendimento de hidrogênio formado na superfície do metal. Com o aumento do potencial, o depósito se dissolve completamente. Ao se atingir um potencial

suficientemente anódico, também começam a sair filetes azuis do contra-eletródo, podendo inclusive ser depositada a mesma substância escura sobre a platina. Quando o contra-eletródo com o depósito é imerso em solução 20% em volume de H_2SO_4 , sem polarização, a limpeza completa da platina só ocorre após 15 h ou mais, indicando a alta estabilidade química do composto. O depósito possui uma morfologia semelhante a barro seco (Fig. 11), com várias rachaduras, característica de desidratação posterior a sua formação. A composição química, obtida por espectrometria por dispersão de energia, é 79%at O, 16%at Mo e 5%at Na, o que indica ser o filme provavelmente composto por uma mistura de óxidos de molibdênio, com uma pequena quantidade de sódio incorporado da solução. Lu e Clayton [108] verificaram que, para molibdênio puro em soluções 0,1 M HCl, há o crescimento de um filme relativamente espesso constituído por uma mistura de Mo_2O_3 , MoO_2 , $MoO(OH)_2$, Mo_2O_5 e MoO_3 . Entretanto, esse filme não se forma em potenciais catódicos, mas sim na região transpassiva. Não sendo objeto direto deste trabalho, o comportamento eletroquímico e a estrutura dos óxidos de molibdênio formados não foi estudada.

Para varreduras iniciadas em aproximadamente -500 mV, não há a formação de depósitos, o que pode ser verificado por MEV. Comparando-se as curvas de polarizações do aço AISI304L iniciadas a -500 mV e a -900 mV, observa-se a ausência de picos de corrente na primeira na faixa que vai de -400 mV a 400 mV (Fig. 10). Esse comportamento se deve provavelmente à redução do óxido formado espontaneamente no aço a potenciais abaixo de -500 mV. Quando o potencial atinge valores maiores, o filme volta a se formar, produzindo os picos de corrente observados na curva de polarização com $E_0 = -900$ mV. O voltamograma do aço AISI316L quando iniciado em cerca de -500 mV, apresenta comportamento similar ao do AISI304L mostrado na Fig. 10, com praticamente as mesmas densidades de corrente. Na varredura de potenciais decrescentes, a curva i versus E é semelhante à curva da varredura de potenciais crescentes, quando o potencial inicial está em torno de -500 mV.

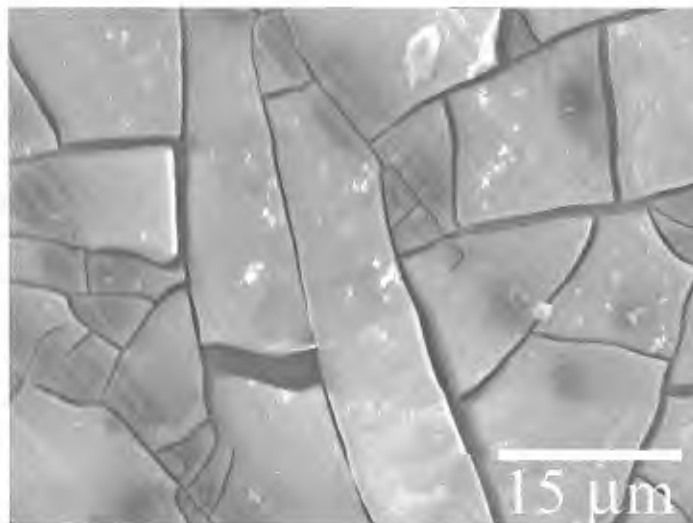


Fig. 11. Imagem de MEV, mostrando o depósito formado sobre aço em solução 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a $95\text{ }^\circ\text{C}$, na região de desprendimento de hidrogênio.

Pela análise dos voltamogramas da Fig. 10, verifica-se que a região na qual ambos os aços exibem passividade, em solução 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a $95\text{ }^\circ\text{C}$, vai de 250 mV aproximadamente até um pouco acima de 1000 mV.

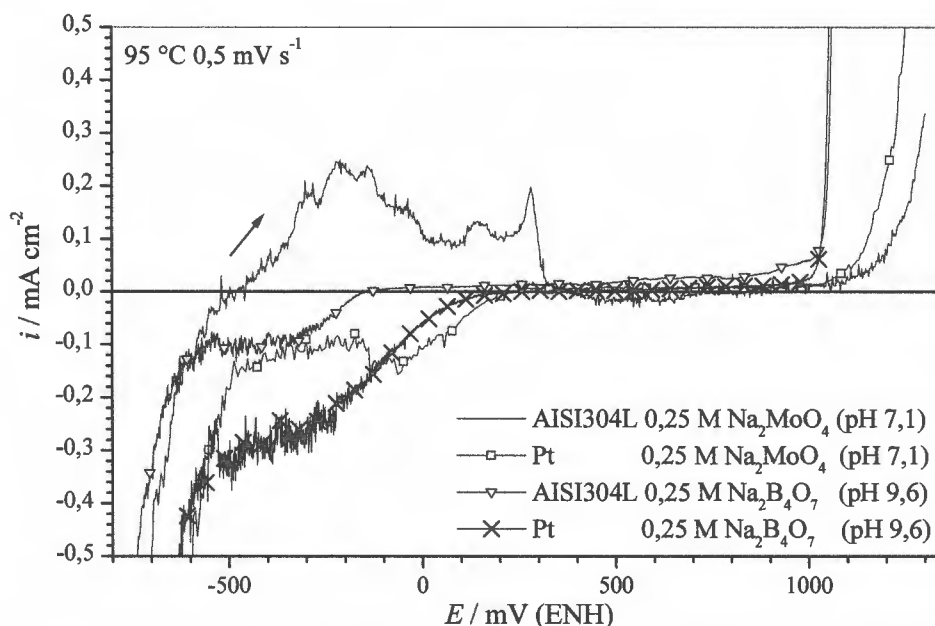


Fig. 12. Curvas de polarização potenciodinâmica (E crescente) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) ou 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6) a $95\text{ }^\circ\text{C}$ ($v = 0,5\text{ mV s}^{-1}$), iniciadas em -900 mV .

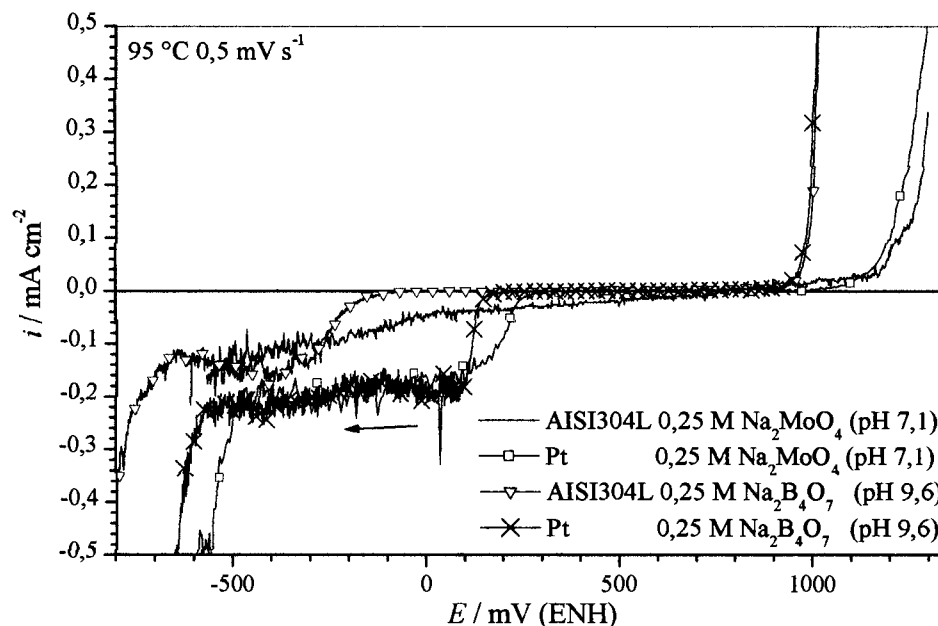


Fig. 13. Curvas de polarização potenciodinâmica (E decrescente) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) ou 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6) a 95°C ($v = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), iniciadas em -900 mV .

Nas Figs. 12 e 13, observam-se curvas de polarização, no sentido positivo e negativo respectivamente, para aço inoxidável AISI304L e para platina em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) e 0,25 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9,6) a 95°C , iniciando-se a potenciais em torno de -900 mV . Verifica-se que, independentemente do eletrodo de trabalho ser constituído por aço ou por platina, ocorre a formação do depósito azul-escuro. Na platina, o depósito desaparece completamente acima de 400 mV . Com isso, constata-se que a formação do depósito depende exclusivamente da solução de molibdato de sódio. O desprendimento de oxigênio, tanto no aço quanto na platina, inicia um pouco acima de 1000 mV , que é um potencial superior ao valor de 815 mV , esperado para reação de oxidação do oxigênio da água em soluções com pH neutro. Não se verifica a presença de vários picos durante a varredura em solução de molibdato para a platina, indicando novamente que estes picos estão associados à reoxidação do filme de óxido formado espontaneamente, o qual foi reduzido ao polarizar o aço a potenciais menores que -500 mV .

Para o aço AISI304L polarizado em solução 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) a 95°C (Fig. 14), observa-se que a região passiva ocupa a faixa de potencial entre aproximadamente 200 mV e 1100 mV . Em potenciais na região onde ocorre desprendimento de hidrogênio, também há a deposição de material contendo molibdênio e

ao mergulhar o eletrodo de trabalho na solução, aplicando-se um potencial de -150 mV, esta fica imediatamente com coloração azul-escura intensa, permanecendo assim durante todo o teste. Isso indica que um pH mais ácido facilita a formação do depósito. Acima de 600 mV, o material depositado desaparece completamente. A mesma reação ocorre sobre a platina, como esperado, quando se aplica um potencial mais positivo sobre o eletrodo de trabalho, visto que, nesse caso, a platina está sendo polarizada catodicamente. Verifica-se também a existência de uma região de passivação secundária no AISI304L em $0,25$ M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) entre 1300 mV e 1600 mV, com alta corrente de passivação (i_{pass}) em torno de $0,5$ mA cm^{-2} .

Uma região de passivação secundária também é observada em aços AISI304 polarizados em solução de H_2SO_4 (pH 1,8), conforme mostrado na Fig. 14, e em solução $0,5$ M de H_2SO_4 [109], o que indica que essa região está relacionada com o ácido sulfúrico adicionado à solução de molibdato de sódio para o ajuste do pH.

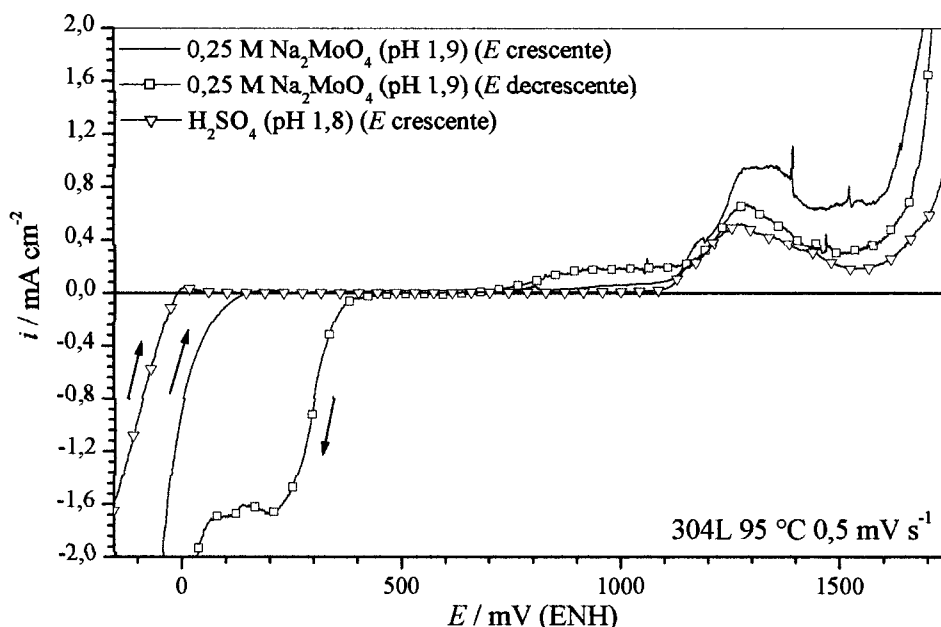


Fig. 14. Curvas de polarização potenciodinâmica de aço AISI304L em soluções $0,25$ M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) e H_2SO_4 (pH 1,8) a 95 °C, iniciada em -150 mV ($v = 0,5$ mV s^{-1}).

Aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L possuem uma região passiva entre 0 mV e 1000 mV em solução 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 95°C (Fig. 15), portanto em uma extensão menor do que em molibdato ácido. O aço AISI304L apresenta um pico ativo que atinge uma densidade de corrente bastante elevada em torno de $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (Fig. 15). O aço AISI316L, por sua vez, não exibe pico ativo (Fig. 15). Não há diferenças significativas entre as curvas de polarização com potenciais crescentes e decrescentes para o aço AISI316L e, por esse motivo, é mostrada somente a curva de potenciais crescentes do aço AISI316L. Na curva de retorno para o aço AISI304L, observa-se uma inibição na reação de desprendimento hidrogênio, quando se compara com a curva de potenciais crescentes do mesmo, o que mostra que o óxido é modificado durante a varredura anódica.

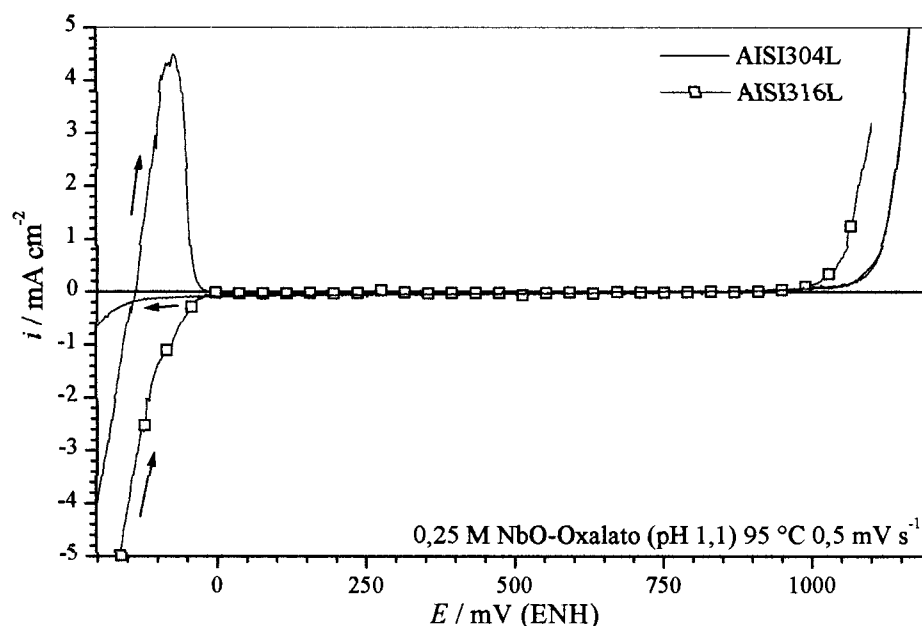


Fig. 15. Curvas de polarização potenciodinâmica de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em solução 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 95°C, iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Nas Figs. 16 e 17, observam-se curvas de polarização, com potenciais crescentes e decrescentes respectivamente, para aço inoxidável AISI304L e para platina em soluções 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) e 0,75 M de ácido oxálico (pH 1,3) a 95°C. Nos ensaios potenciodinâmicos em solução de ácido oxálico, utilizou-se uma concentração três vezes maior do que a concentração de NbO-oxalato, para se ter a mesma molaridade em ânions oxalato nas duas soluções.

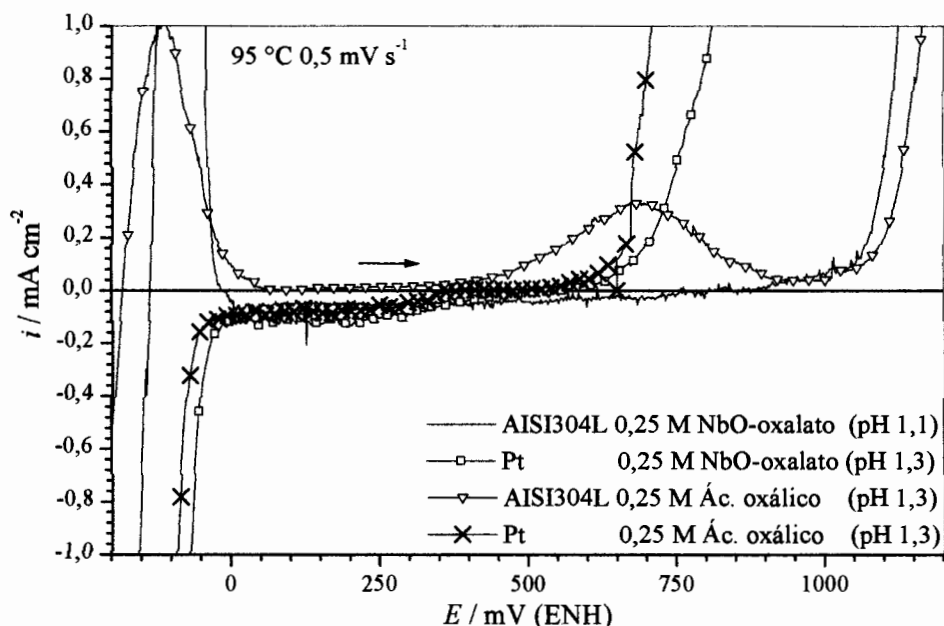


Fig. 16. Curvas de polarização potenciodinâmica (potenciais crescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,75 M de ác. oxálico (pH 1,3) ou 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a 95°C, iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

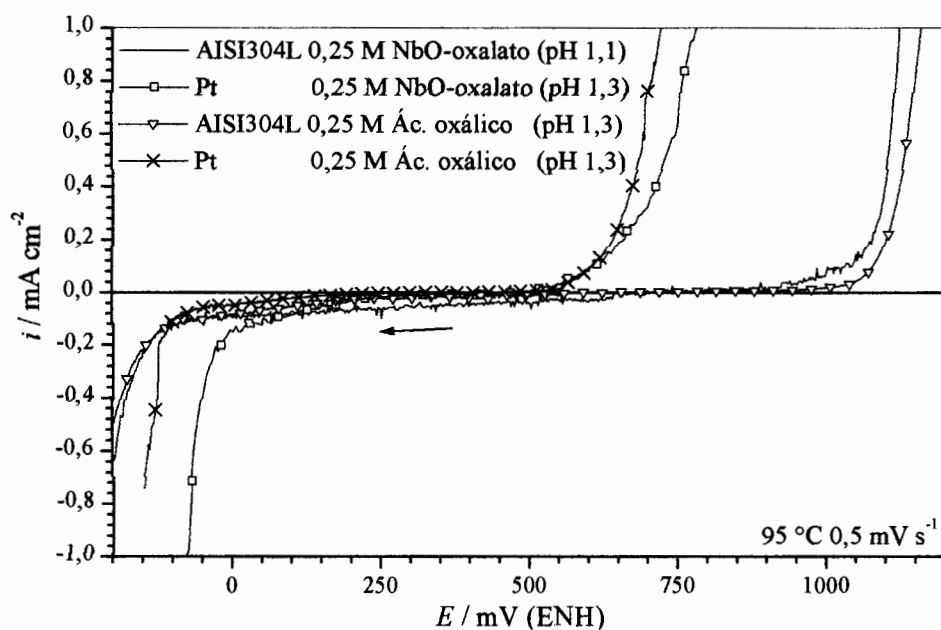


Fig. 17. Curvas de polarização potenciodinâmica (potenciais decrescentes) de aços inoxidáveis AISI304L e de platina em soluções 0,75 M de ác. oxálico (pH 1,3) ou 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a 95°C, iniciando em -200 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Verifica-se, através das curvas que o comportamento do aço AISI304L em ambas as soluções é muito semelhante, exceto pela presença em ácido oxálico de um pico anódico adicional entre os potenciais de 500 mV e 900 mV e diminuição da corrente de dissolução ativa para um valor próximo a 1 mA cm^{-2} (Figs. 16 e 17). O pico observado a 650 mV para o AISI304L em ácido oxálico pode estar associado à oxidação de um depósito amarelado que se forma sobre o aço logo após o potencial de corrosão. De acordo com a norma ASTM A262-93a [110], que trata dos métodos-padrão para detectar a susceptibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos, durante o teste com o ácido oxálico também observa-se a formação gradual de um filme amarelo-esverdeado no cátodo de aço. A norma recomenda a remoção desse filme em solução 30 %massa de HNO_3 , pois o filme aumenta a resistência da célula de aço onde se realizam os testes [110]. A solução de ácido oxálico se torna amarelada e gradualmente esverdeada à medida que se atinge potenciais mais positivos, o que pode estar associado à dissolução dos metais que compõem a liga, visto que ocorre ataque severo ao contorno de grão nessa solução, conforme observado na Fig. 18. A estrutura de ataque mostrada na Fig. 18, de acordo com a norma ASTM A262-93a [110], seria considerada aceitável para um aço AISI304; ou seja, o aço em questão não estaria sensibilizado. No entanto, no teste em ácido oxálico dessa norma [110] é utilizada solução 0,88 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e densidade de corrente de 1000 mA cm^{-2} , que é muito superior a densidade de corrente máxima de 6 mA cm^{-2} atingida durante a polarização, não sendo aplicável micrografia obtida (Fig. 18) para detectar a sensibilização do aço AISI304.

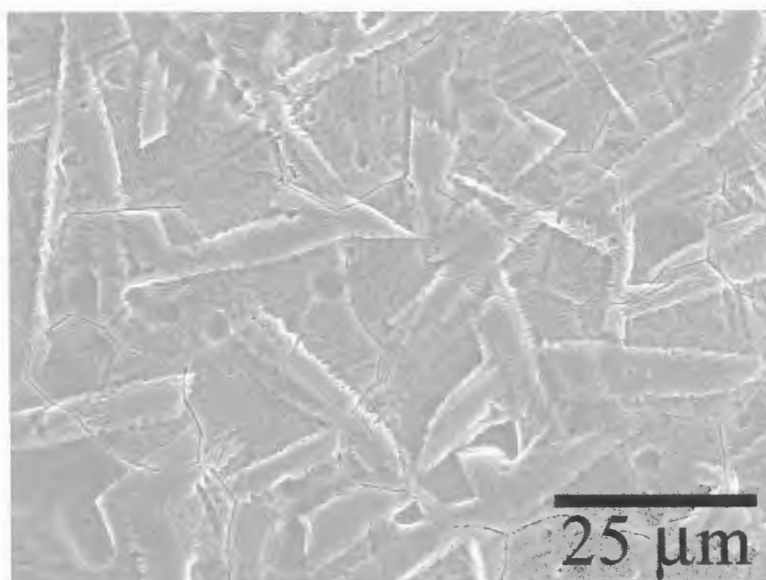


Fig. 18. Imagem de MEV, mostrando o ataque aos contornos de grão, de aço AISI304L polarizado a potenciais superiores a 900 mV em solução 0,75 M de ácido oxálico (pH 1,3) a 95 °C.

Os resultados sugerem que o comportamento eletroquímico do aço AISI304L é mais influenciado pelo ânion oxalato do que pela presença de nióbio no eletrólito, uma vez que as curvas na volta são idênticas e as regiões ativa, passiva e transpassiva são praticamente as mesmas em ambas as soluções (Figs. 16 e 17). O nióbio presente na solução de oxalato de nióbio aparentemente evita a formação do depósito amarelo. A diminuição do pico ativo do aço AISI304L em ácido oxálico, poderia ser explicada pela presença do depósito na superfície do metal, o qual inibiria, parcialmente, a dissolução anódica. As curvas de polarização de platina, em ácido oxálico e em NbO-oxalato, não exibem praticamente nenhuma diferença, tanto na ida quanto na volta, o que indica novamente que as características eletroquímicas das soluções são relacionadas principalmente com os ânions oxálicos (Figs. 16 e 17). O início da reação de desprendimento de oxigênio em platina ocorre a potenciais menores que 1150 mV, o que é o esperado para soluções de pH 1,3.

4.2 Anodizações (Ensaio potencioestático)

As curvas de polarização potencioestáticas (quasi-estacionárias) da anodização do AISI304L em diferentes eletrólitos e condições são mostrados na Fig. 19. Os valores de correntes dessas curvas potencioestáticas foram obtidos dos valores médios das correntes estacionárias (i_e), medidos após 1 h de polarização, como mostrado nos transientes de corrente das Figs. 20-24. Todos os pontos das curvas potencioestáticas que apresentam barra de erro foram calculados a partir de 15 a 25 valores de i_e , no mínimo, com exceção dos pontos correspondentes ao potencial de 1200 mV, calculados a partir de 7 a 10 valores de i_e , e ao potencial de 1500 mV para o aço 304 em molibdato neutro, obtido a partir de 3 medidas de i_e . As curvas potencioestáticas mostram transições do estado passivo para o transpassivo, as quais são indicadas por aumentos abruptos das densidades de corrente para potenciais maiores do que 1000 mV, dependendo das condições de anodização (Fig. 19). Conforme os voltamogramas potenciodinâmicos com $\partial E/\partial t = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (Figs. 10, 14 e 15), o potencial aplicado de 1200 mV nas anodizações potencioestáticas se situa em uma região totalmente transpassiva para o aço AISI304 em molibdato neutro e NbO-oxalato ácido e intermediária entre passiva primária e secundária para o aço 304 em molibdato ácido. No entanto, foram realizadas anodizações em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 com

pHs ácidos a um potencial de 1200 mV para que fosse possível estabelecer uma comparação, no mesmo valor de potencial, com os aços tratados em soluções de oxalato de niobila e de molibdato de sódio neutro. Pela análise dos voltamogramas potencioestáticos, observa-se que a corrente passiva (i_{pass}) aumenta e o potencial limite da transição passiva-transpassiva ($E_{pass-transp}$) torna-se menor com o aumento da temperatura (Fig. 19). Isso também é verificado quando o valor de pH é diminuído e quando o oxalato de niobila está presente (Fig. 19). No caso do oxalato de niobila, a corrente passiva aumenta com a diminuição do pH, porém na região transpassiva, a densidade de corrente é bem maior para a solução de NbO-oxalato com pH 2,8 (Fig. 19). Esse comportamento deve estar relacionado com o hidróxido de amônio adicionado à solução de oxalato de niobila para aumentar o pH, o qual deve aumentar a solubilidade do óxido. A análise das curvas de polarização potencioestáticas sugerem, portanto, que na região passiva predomina o efeito do pH, enquanto, na região transpassiva predomina o efeito dos agentes complexantes adicionado às soluções. Os fatores que tornam mais negativo $E_{pass-transp}$ e que aumentam a i_{pass} são os mesmos para os quais se espera o aumento da solubilidade do filme de óxido, ou seja, o aumento da temperatura, a diminuição do pH e a presença de complexantes como oxalato e NH_4OH .

Para o aço AISI316L, foram medidas densidades de corrente de $0,2 \mu A cm^{-2}$ a 750 mV e $0,46 \mu A cm^{-2}$ a 1000 mV em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) e de $1,15 \mu A cm^{-2}$ a 750 mV em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1), sendo que todos estes potenciais estão na região passiva. As densidades de corrente medidas no aço AISI316L têm valores dentro da margem de erro das densidades de corrente obtidas em aços AISI304L submetidos a anodizações nas mesmas condições, porém mais próximos do limite inferior. Esses resultados ficam dentro do esperado, uma vez que as correntes de passivação em aços inoxidáveis AISI316L normalmente são menores do que em aço AISI304L.

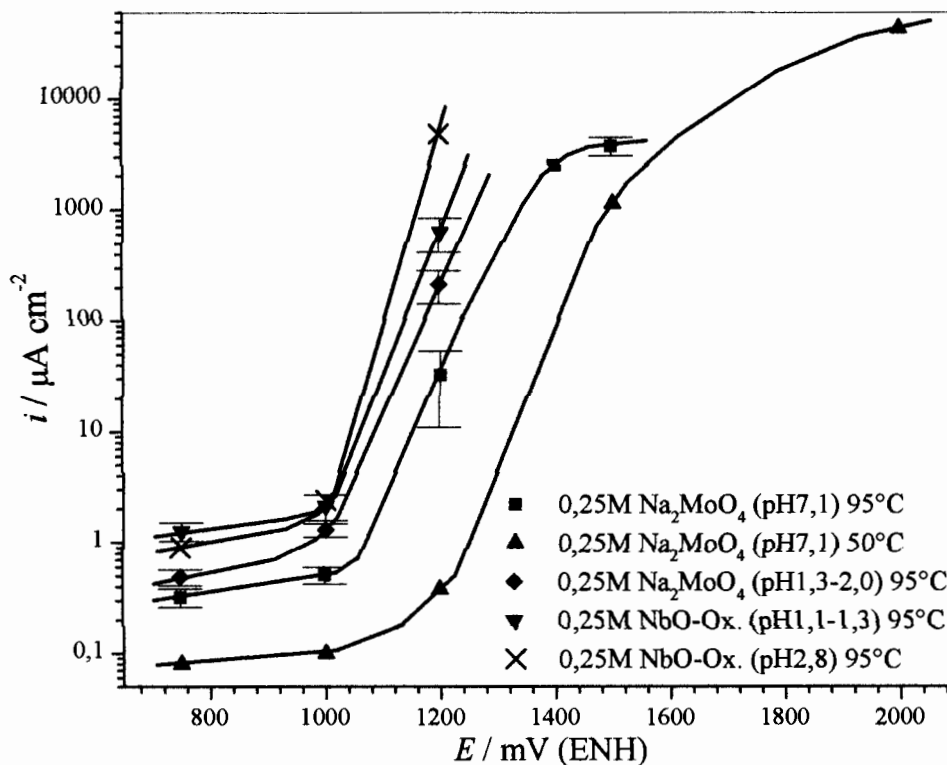


Fig. 19. Curvas de polarização potencioestáticas de aço inoxidável AISI304L anodizado em diferentes eletrólitos e condições.

Para amostras de aço AISI304L tratadas em H₂SO₄ (pH 1,8), foram calculados valores médios para as densidades de corrente, na zona passiva, de $0,46 \pm 0,19 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 750 mV e $1,56 \pm 0,22 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 1000 mV (médias obtidas de 5 medidas nos dois potenciais). Ambas as densidades de corrente possuem valores similares às do aço AISI304L tratado em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 1,3-1,8) aplicando-se os mesmos potenciais, o que sugere uma maior influência da acidez do eletrólito do que da presença do molibdato.

Típicos cronoamperogramas medidos durante a anodização de aço AISI304L são mostrados na Fig. 20 para potenciais aplicados na região passiva em soluções de oxalato de niobila a um pH de 1,1. A densidade de corrente decai rapidamente durante os primeiros 100 s para todos os tratamentos superficiais dentro da região passiva, até atingir um valor de poucos $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Cronoamperogramas similares são apresentados nas Figs. 21, 22 e 23, para aços AISI304L tratados em soluções 0,25 M de Na₂MoO₄, com pH 7,1 e pH 1,8; e H₂SO₄ (pH 1,8), respectivamente, também para potenciais na região passiva.

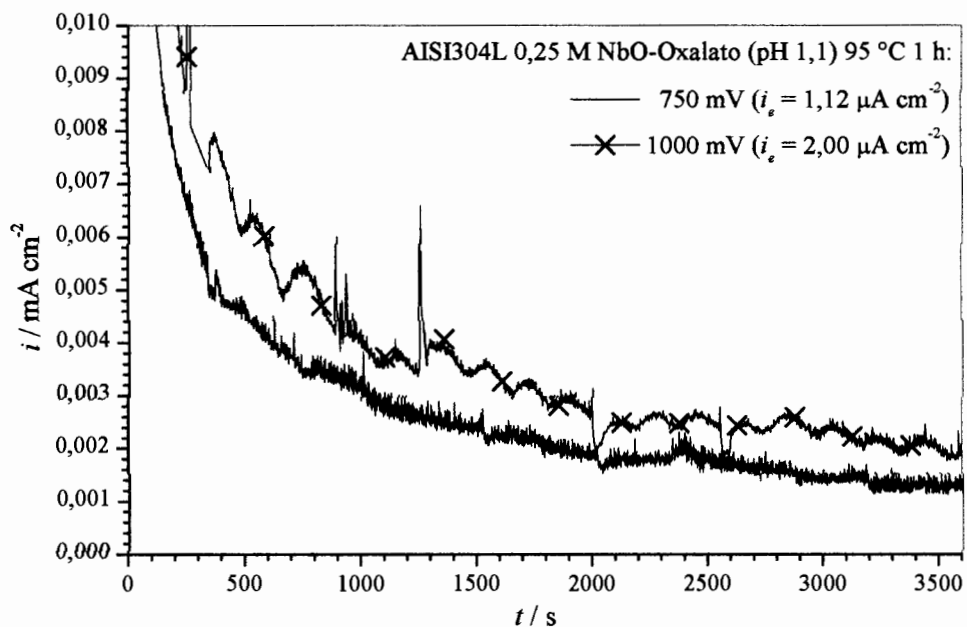


Fig. 20. Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em 0,25 M de NbO-Oxalato (pH 1,1) por 1 h a 95 °C, mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

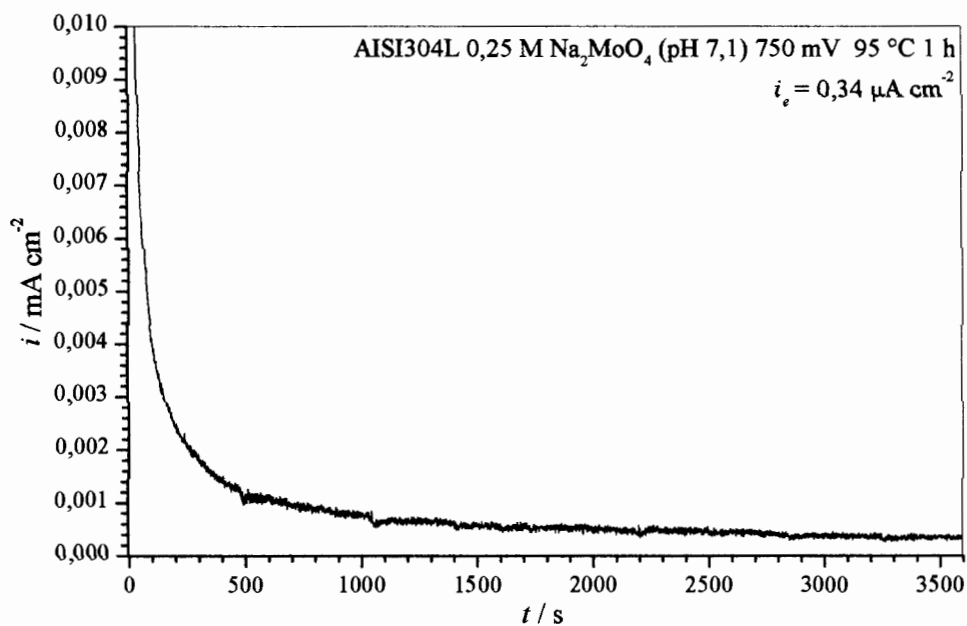


Fig. 21. Cronoamperograma de aço AISI304L polarizado a 750 mV em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1 h a 95 °C, mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

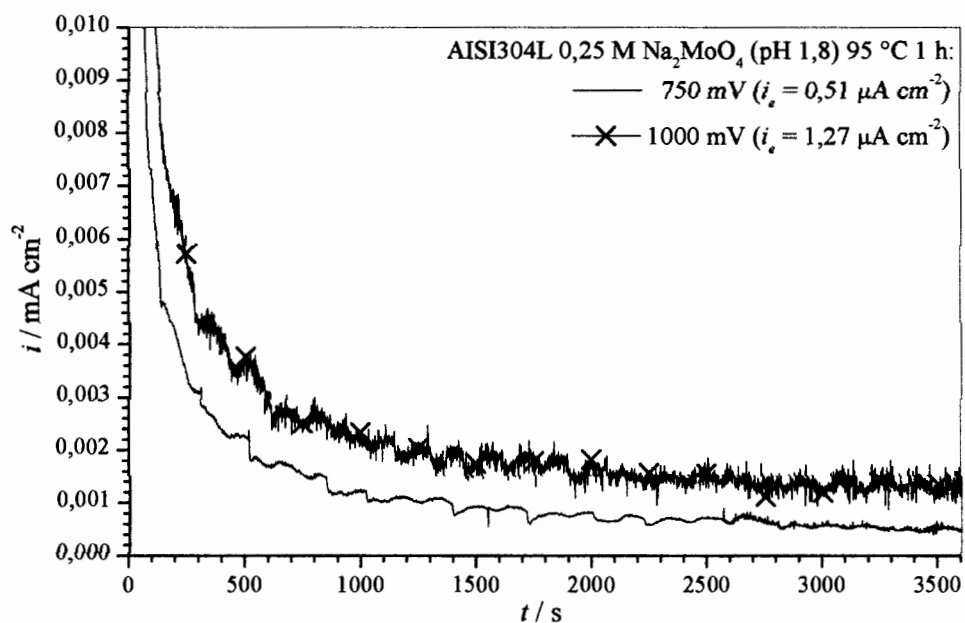


Fig. 22. Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 1,8) por 1 h a 95 °C, mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

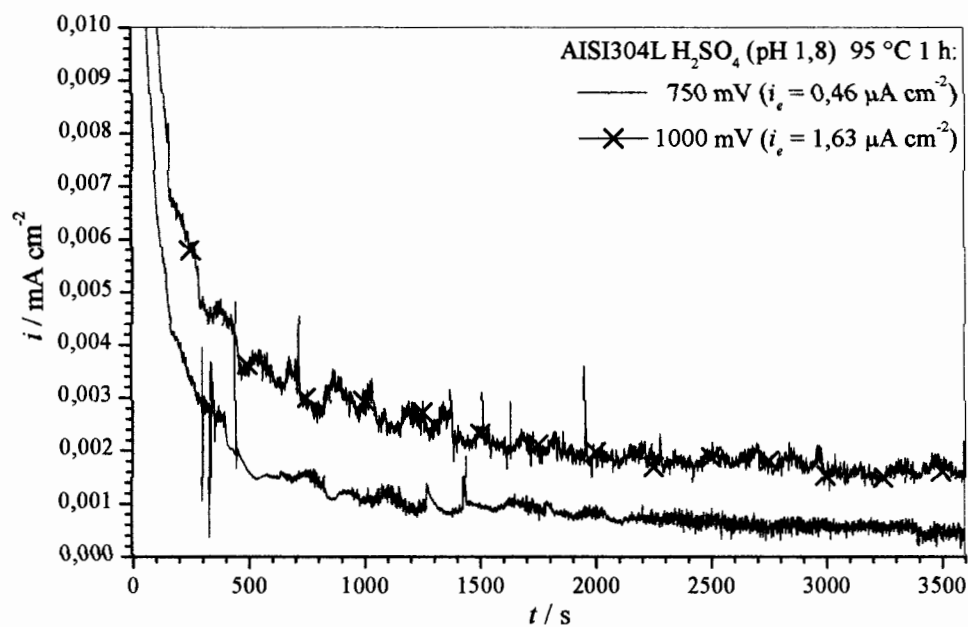


Fig. 23. Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado na região passiva em H₂SO₄ (pH 1,8) por 1 h a 95 °C, mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

Os transientes apresentados na Fig. 24 foram obtidos para tratamentos superficiais de aços AISI304L, aplicando-se o potencial de 1200 mV, em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,8) e em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1). Para o aço tratado em solução de molibdato com pH ácido, o potencial de 1200 mV corresponde a uma zona de transição entre dois estados passivos, conforme visto na seção 4.1. No entanto, o transiente de corrente apresenta comportamento semelhante ao do transiente para o aço 304 em oxalato de niobila na região transpassiva. Para potenciais aplicados na região transpassiva, após um decaimento inicial, a densidade de corrente exibe uma inflexão depois de 100s, que é seguida por um aumento até atingir um valor constante para todos os eletrólitos utilizados nos experimentos. Este aumento de corrente está associado à nucleação do ataque ao contorno de grão, como é visto na Fig. 25 para o AISI304 em NbO-oxalato.

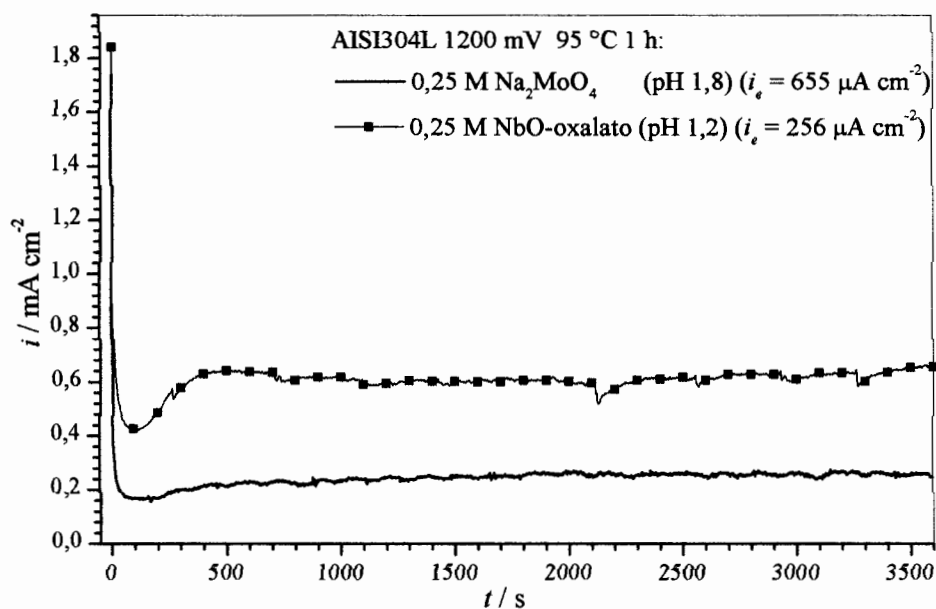


Fig. 24. Cronoamperogramas de aço AISI304L anodizado aplicando-se um potencial de 1200 mV em Na_2MoO_4 (pH 1,8) ou em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1 h a 95 °C, mostrando a corrente final de estabilização (i_e).

Oscilações de corrente, durante as anodizações, são mais pronunciadas para potenciais dentro da região transpassiva, indicando instabilidade do estado passivo. O aumento dessas oscilações também é observado para maior acidez e maior temperatura dos eletrólitos, ou seja, comparando-se os tratamentos nos diferentes eletrólitos, verifica-se que as oscilações de corrente, na zona passiva, aumentam em ordem crescente para 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,8), H_2SO_4 (pH 1,8) e em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1). A ocorrência de oscilações é associada a maiores valores de corrente passiva e menores valores de potencial de transição passiva-transpassiva nas curvas de polarização potenciostática (Fig.

19). Isso pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do óxido, resultando, conseqüentemente, na instabilidade da camada passiva.

Normalmente, as soluções de molibdato de sódio ficam esverdeadas após a adição de ácido sulfúrico para ajuste de pH. Se o pH for ajustado para valores de 1,2 ou menos, ocorre a precipitação de molibdato de sódio de cor branca com uma leve tonalidade verde. Quando amostras de aço são anodizadas em 0,25 M de Na_2MoO_4 com pH ácido, a potenciais de 1000 mV ou mais, surgem filetes azuis no contra-eletródo, tornando o eletrólito azul, e ocorre a deposição da substância azul-escura descrita na seção 4.1 sobre o mesmo. Isso é esperado, uma vez que o contra-eletródo é polarizado com o potencial oposto ao do eletródo de trabalho. Eventualmente, a potenciais de 750 mV, também ocorre o desprendimento de substância azulada do contra-eletródo. O mesmo ocorre em soluções 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1), porém a potenciais maiores do que 1200 mV.

O ataque ao contorno de grão também foi observado em colorimento de aços inoxidáveis em banhos de misturas de ácido sulfúrico e crômico [11, 104]. Aços AISI304L anodizados na região transpassiva em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 95°C apresentam cor dourada intensa e a solução, após algum tempo, torna-se esverdeada, sendo que a cor verde fica cada vez mais intensa à medida que o experimento progride, indicando a dissolução de elementos da liga. Não se observa, nos aços tratados nos outros eletrólitos, cores de interferência. Entretanto, em aços AISI304L verifica-se eventualmente a presença de depósitos visíveis a olho nu, os quais não apresentam cores.

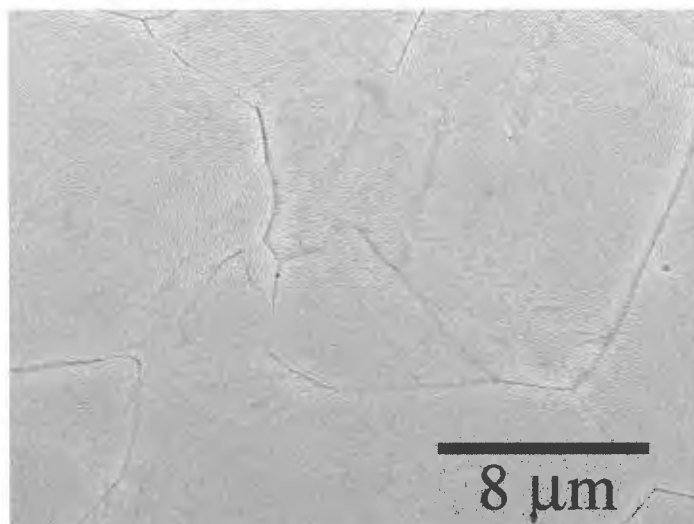


Fig. 25. Imagem de MEV de aço AISI304L anodizado na região transpassiva em solução 0,25 M de oxalato de nióbio (pH 1,1) a 95 °C, mostrando o ataque aos contornos de grão.

4.3 Ensaios de Corrosão

Para avaliação da resistência à corrosão após os tratamentos superficiais, as amostras de aço inoxidável AISI304 foram polarizadas potenciodynamicamente a $\partial E/\partial t = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ em soluções 0,5 M de NaCl e comparadas com amostras de aços AISI304L e AISI316L não-anodizadas. As Figs. 26-30 mostram voltamogramas típicos de aços AISI304 e AISI316 não-tratados e de aços AISI304 tratados em diferentes condições. Estas medidas foram repetidas de 3 a 4 vezes e os valores médios e desvios-padrão de potencial de pite, corrosão e repassivação estão listados na Tab. 4, para diferentes condições e eletrólitos de anodização. Conforme as Figs. 26-28, vários tratamentos no aço AISI304 resultam em um E_{pit} que atinge valores muito mais altos do que aqueles observados para o aço AISI316. Para as condições que resultam em um baixo valor de E_{pit} , o aumento da corrente, que caracteriza a formação de pites estáveis, é precedido por oscilações de corrente, exceto para os tratamentos a potenciais de 1200 mV, nas soluções com pH ácido (Figs 26 e 27). As oscilações, características de nucleação de pites metaestáveis, indicam um filme passivo menos estável.

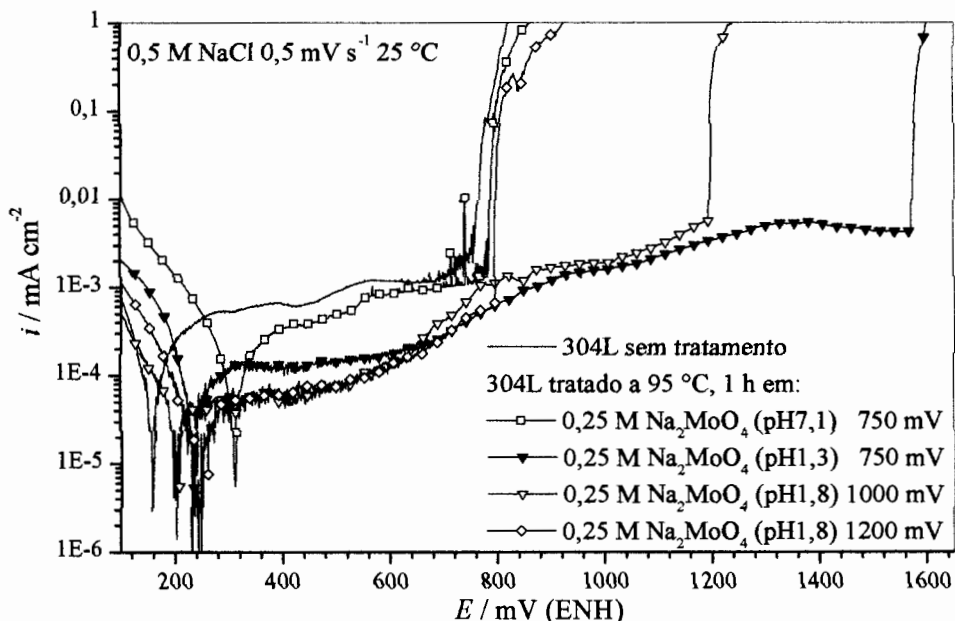


Fig. 26. Voltamogramas potenciodinâmicos (potenciais crescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25 °C, não-tratado e anodizado em 0,25 M de Na₂MoO₄ com pH ácido ou neutro a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

O aumento da resistência à corrosão não pode ser atribuído a um espessamento do óxido associado à temperatura do eletrólito, pois, para tratamentos em H₂O a 95 °C, não há um aumento significativo no potencial de pite (Fig. 28 e Tab. 4). Nenhuma alteração no E_{pit} foi observada para os tratamentos envolvendo soluções neutras. Isso indica que a maior solubilidade de óxidos em eletrólitos ácidos é requerida antes que o enriquecimento de cromo ou espessamento do óxido possa ocorrer. Mansfeld et al. [92] e Breslin et al. [93] mostraram que a maior solubilidade das inclusões de sulfeto de manganês (MnS) em meios de acidez elevada, as quais estão associadas com a nucleação de pites, tem um efeito benéfico sobre a corrosão. No entanto, amostras polarizadas em soluções ácidas na região transpassiva mostram geralmente nenhum ou um pequeno deslocamento no E_{pit} em direção ao potencial positivo (Tab. 4 e Fig. 27). Sob essas condições, as inclusões de MnS também deveriam ser dissolvidas, porém o espessamento e o enriquecimento de cromo não ocorreriam como no caso da polarização na região passiva.

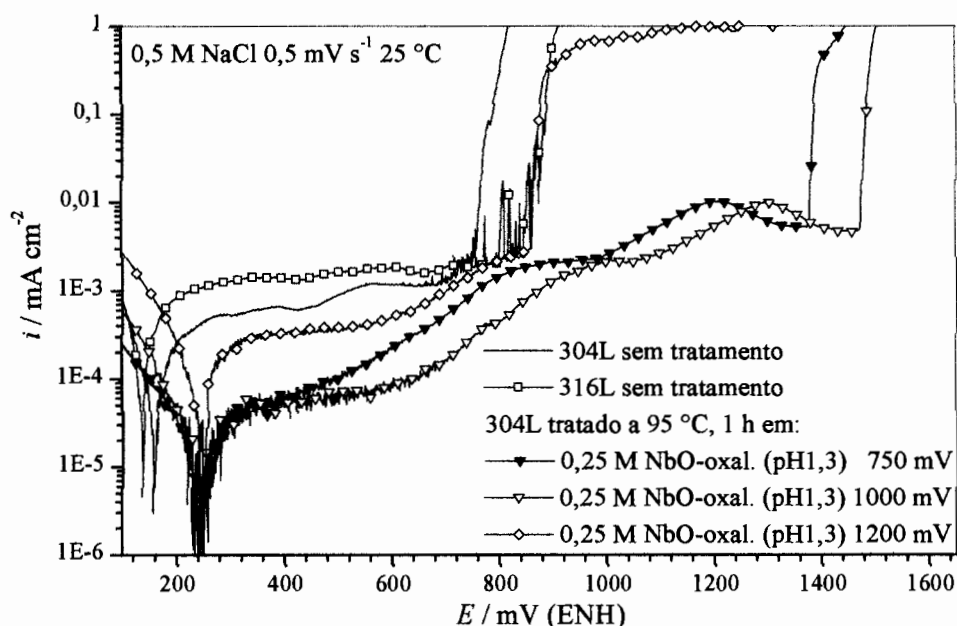


Fig. 27. Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes), em 0,5 M de NaCl a 25 °C, de aços AISI304L e AISI316L não-tratados e de AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1-1,3) a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Define-se o deslocamento no potencial de pite (ΔE_{pit}) como a diferença entre os valores médios de E_{pit} para um aço submetido a um determinado tratamento superficial e para o aço AISI304L não-tratado. Dessa forma, os maiores deslocamentos no potencial de pite (Tab. 4) foram obtidos em soluções ácidas 0,25 M de Na_2MoO_4 , para um potencial de 750 mV ($\Delta E_{pit} = 795$ mV) e 0,25 M de NbO-oxalato ($\Delta E_{pit} = 741$ mV), para um potencial de 1000 mV. Entretanto, resultados similares foram observados para tratamentos potencioestáticos a 1000 mV em H_2SO_4 (pH 1,8) ($\Delta E_{pit} = 788$ mV). Por outro lado, há um bom aumento no potencial de pite para polarização a 750 mV em H_2SO_4 (pH 1,8) ($\Delta E_{pit} = 652$ mV) e em 0,25 M de oxalato de niobila ($\Delta E_{pit} = 659$ mV) e a 1000 mV em molibdato acidificado ($\Delta E_{pit} = 335$ mV).

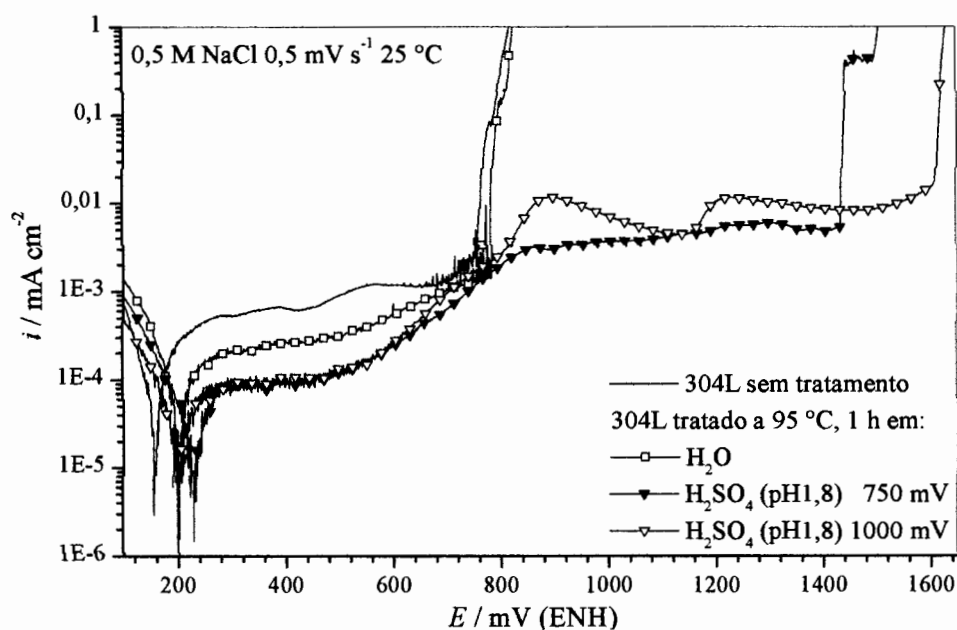


Fig. 28. Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes) de aço AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25 °C, não-tratado e anodizados em H_2O e H_2SO_4 (pH 1,8) a diferentes potenciais ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Tab. 4. Potenciais de pite (E_{pit}), corrosão (E_{cor}) e repassivação (E_r) medidos através de polarização potenciodinâmica em 0,5 M de NaCl de aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.

Aço	Eletrólito de anodização	pH	E_a / mV	E_{pit} / mV	E_{cor} / mV	E_r / mV
316L	não-tratado	-	-	860 ± 30	146 ± 14	338 ± 28
304L	não-tratado	-	-	772 ± 6	162 ± 7	334 ± 40
	H ₂ O	7,0	-	800 ± 42	196 ± 8	340 ± 25
	0,25 M Na ₂ MoO ₄	7,1	750	782 ± 23	314 ± 7	213 ± 68
			1000	742 ± 10	344 ± 5	176 ± 15
			1200	785 ± 35	272 ± 43	245 ± 57
		1,3-2,0	750	1567 ± 13	229 ± 5	315 ± 29
			1000	1107 ± 127	230 ± 37	268 ± 6
			1200	801	246	291
	0,25 M Ox.-NbO	1,1-1,3	750	1431 ± 67	237 ± 13	315 ± 35
			1000	1513 ± 49	237 ± 7	400 ± 14
			1200	867	248	340
	H ₂ SO ₄	1.8	750	1424 ± 21	249 ± 27	310 ± 14
			1000	1560 ± 78	214 ± 19	285 ± 7

O potencial de corrosão (E_{cor}) apresentado na Tab. 4, na verdade é o potencial no qual a corrente é zero ($E_{i=0}$) nos voltamogramas potenciodinâmicos apresentados nas Figs. 26-28, que pode ou não ser aproximadamente igual ao $E_{i=0}$ obtido das curvas de polarização potencioestáticas. Conforme verificado nas Figs 26-28 e na Tab. 4, não há diferenças significativas entre os potenciais de corrosão (E_{cor}) medidos em soluções de cloreto, quando são comparados os valores obtidos para aços AISI304L anodizados e não-anodizados. Os deslocamentos de E_{cor} ficam entre 50 mV e 90 mV na direção positiva para todos os tratamentos em soluções ácidas. Os potenciais de corrosão são maiores para tratamentos em soluções neutras de molibdato (Fig. 26 e Tab. 4), o que, no entanto, não indica um aumento na resistência à corrosão. Esses valores mais elevados de E_{cor} estão associados com as correntes catódicas mais elevadas de redução de oxigênio (Fig. 29). A temperatura tem pouca influência sobre os valores de E_{cor} , visto que o tratamento em água destilada e desionizada causa um deslocamento muito pequeno no potencial de corrosão (Fig. 28 e Tab. 4).

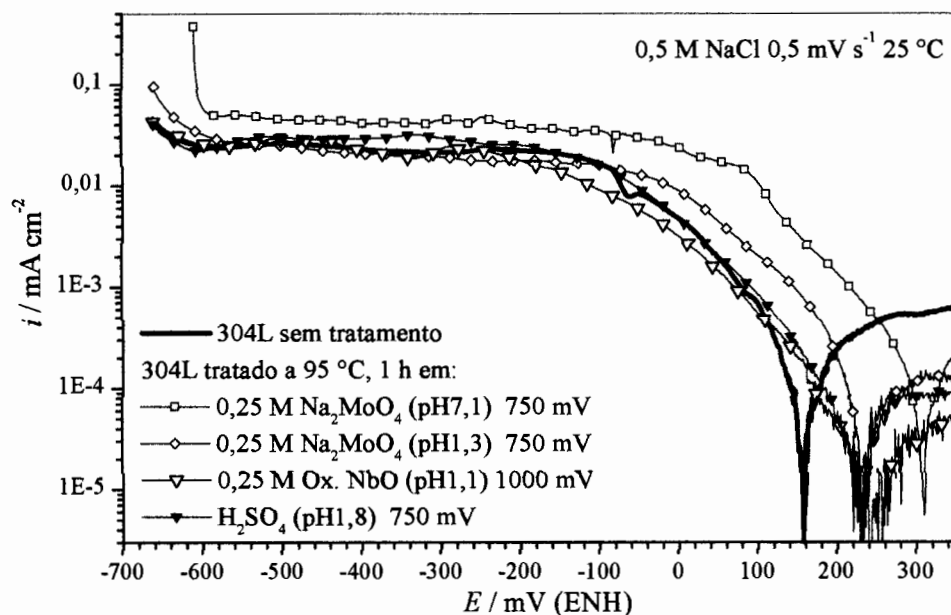


Fig. 29. Voltamogramas potenciodinâmicos (potenciais crescentes) de aços AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25 °C, não-tratado e anodizados em 0,25 M de Na₂MoO₄, com pHs 7,1 ou 1,3 em 0,25 M de NbO-oxalato e em H₂SO₄ ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Na Fig. 29, estão apresentados os ramos catódicos das curvas de polarização para aços AISI304L submetidos a vários tratamentos superficiais e não-anodizado. Verifica-se, através das curvas, que as anodizações praticamente não influenciam as reações catódicas, como no caso dos tratamentos em soluções de cério [92, 95].

Não há grandes variações nos potenciais de repassivação, os quais ficam entre os valores de 270 mV e 400 mV para aços inoxidáveis tratados e não-tratados (Fig. 30 e Tab. 4). Esses resultados concordam com o fato de os tratamentos superficiais em meio ácido exercerem um efeito inibidor sobre o processo de nucleação de pites e, após a quebra de passividade, os aços anodizados se comportarem novamente como um aço inoxidável comum. A inibição do processo de formação de pites também explicaria a ausência de pites metaestáveis nos aços tratados em eletrólitos ácidos.

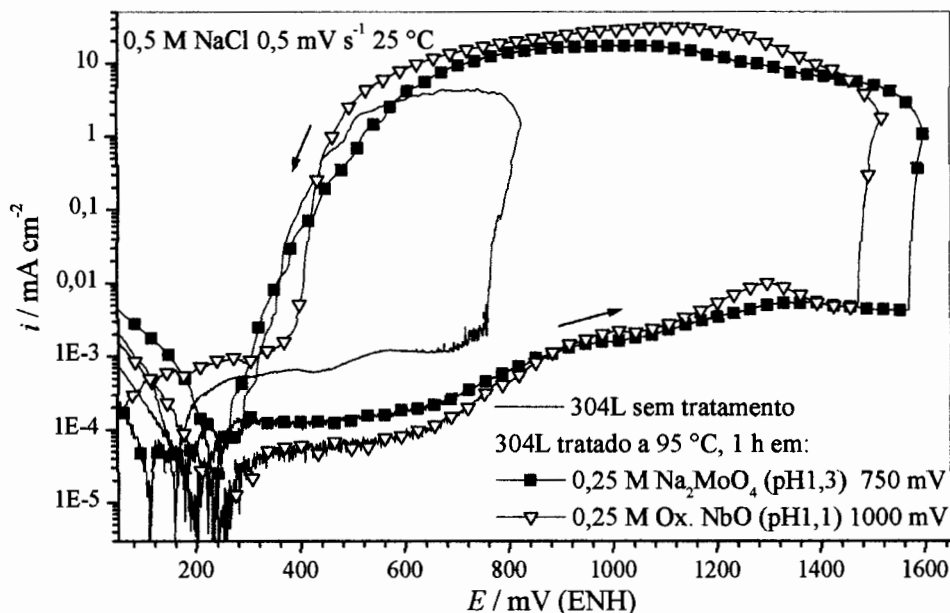


Fig. 30. Voltamogramas potenciodinâmicos (para potenciais crescentes e decrescentes) de aço AISI304L em 0,5 M de NaCl a 25 °C, não-tratado e anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pHs 1,3) a 750 mV e em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 1000 mV ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Para verificação da incorporação de molibdênio ou nióbio, foram realizadas análises por RBS em aços anodizados em potenciais na região passiva, e em aço AISI304L não-tratado. No espectro de retroespalhamento (contagens versus energia), as partículas α (He^{2+}) de maior energia são aquelas retroespalhadas por átomos da superfície [111]. A energia das partículas retroespalhadas por átomos da superfície é expressa por $K_{elem}E_0$, sendo K_{elem} o fator cinemático de retroespalhamento e E_0 a energia do feixe incidente. O fator cinemático depende unicamente da relação de massas atômicas da partícula incidente (M_I), no caso He^{2+} , e do átomo com o qual ela se choca (M_{elem}) e do ângulo de espalhamento θ [111]:

$$K_{elem} = \left[\frac{(M_{elem}^2 - M_I^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_I \cos \theta}{M_I + M_{elem}} \right]^2 \quad (14)$$

Para os elementos presentes em aço AISI304L, os fatores cinemáticos, calculados para um ângulo de 165° , são 0,7385; 0,7542 e 0,7647 para o Cr, Fe e Ni, respectivamente. Tendo em vista que as partículas α incidem sobre o metal com uma energia de 1400 keV, as energias das partículas retroespalhadas por átomos da superfície são 1034,32 keV, 1056,23 keV e 1070,65 keV, para o Cr, Fe e Ni, respectivamente. Uma vez que os elementos que compõem o aço austenítico têm massas atômicas muito próximas, as energias das partículas espalhadas por esses elementos também têm valores muito próximos, o que impossibilita a separação desses elementos em uma análise por RBS. A energia que uma partícula retroespalhada por um átomo superficial de um dado elemento possui também é denominada borda do elemento [111]. Nos espectros das Figs. 31 e 32, estão indicadas as bordas do Ni, Nb (1182,09 keV) e Mo (1188,32 keV).

Quando uma partícula incidente penetra na amostra, há perda de energia cinética, devido a uma sucessão de colisões, que está relacionada com a distância percorrida pela partícula no interior do substrato [111]. Se uma partícula incidir perpendicularmente em relação à superfície da amostra, conforme visto na Fig. 31, a energia da partícula retroespalhada por um átomo localizado a uma profundidade x é determinada multiplicando-se K_{elem} pela energia que a partícula tem ao se chocar com o átomo, que é igual a E_0 menos a perda de energia associada ao caminho percorrido na entrada (x) dada por $x(dE/dx)_{ent}$.

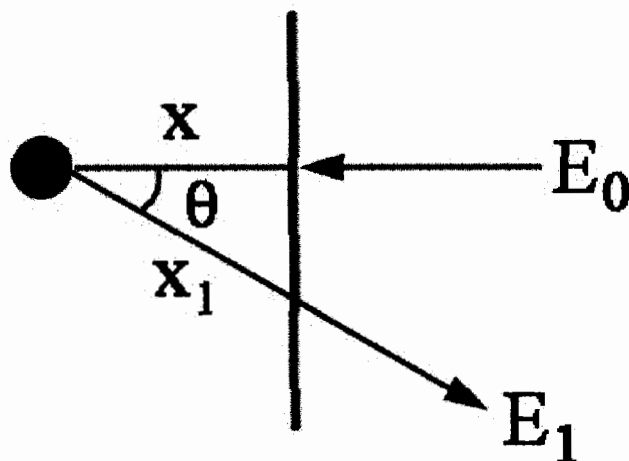


Fig. 31. Esquema mostrando o processo de entrada e saída de uma partícula retroespalhada por um átomo localizado a uma profundidade x a partir da superfície do alvo.

Dessa forma, a energia que a partícula terá ao sair da amostra (E_I) será igual a energia da partícula retroespalhada menos as perdas de energias associadas aos caminho percorrido pela partícula na saída ($x = x_I \cos \theta$):

$$E_I = \left[E_0 - x \left(\frac{dE}{dx} \right)_{ent} \right] K_{elem} - \frac{x}{\cos \theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} \quad (15)$$

A quantidade de energia perdida pela partícula depende da massa e energia do íon incidente, da densidade e da composição do alvo [111]. Normalmente, quando x é uma região muito próxima à superfície (≈ 100 nm), $(dE/dx)_{ent}$ é determinado em função de E_0 e $(dE/dx)_{saida}$ é determinado em função de $K_{elem} E_0$. Fazendo uso dessa aproximação, denominada aproximação pela energia superficial, a expressão (15) pode ser reescrita como:

$$x = \frac{K_{elem} \times E_0 - E_I}{\left[K_{elem} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} - \frac{1}{\cos \theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{K_{elem} E_0} \right]} \quad (16)$$

A perda de energia por profundidade, dE/dx , pode ser definida por um fator de proporcionalidade, independente da densidade volumétrica do material, chamado seção de freamento (ε), dada em eV cm², de acordo com a relação:

$$\frac{dE}{dx} = N \varepsilon \quad (17)$$

onde N é a densidade atômica em átomos cm⁻³.

Dessa forma, é possível determinar a profundidade x na qual um determinado átomo está localizado através da expressão:

$$x_{elem} = \frac{K_{elem} \times E_0 - E_I}{N_{substrato} \times \left[K_{elem} \varepsilon_{E_0} - \frac{1}{\cos \theta} \varepsilon_{K_{elem} E_0} \right]} \quad (18)$$

Na expressão (18), θ é o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o detector (no caso 15°) e ε a seção de freamento do substrato, que é um valor tabelado em função da composição da matriz e da energia da feixe incidente [111].

Na Fig. 32, estão apresentados perfis de RBS para amostras de aço AISI304L tratadas em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 7,1) a 750 mV e 1000 mV e em 0,25 M de NbO-oxalato a 750 mV e para aço AISI304L sem tratamento. Em todas as anodizações, observa-se a existência de picos que estão localizados um pouco antes da energia correspondente às bordas do Mo ou Nb, os quais não estão presentes no espectro do aço AISI304L não-

tratado (Fig. 32). Uma vez que os finais dos picos de Mo ou Nb praticamente coincidem com a borda de energia para esses elementos, constata-se a incorporação de Mo ou Nb na superfície das amostras durante os tratamentos em seus respectivos eletrólitos. Os espectros de RBS para aços AISI316L polarizados a 750 mV em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) e em 0,25 M de NbO-oxalato apresentam comportamento similar (Fig. 33). Os patamares que aparecem antes dos picos de Mo e Nb são as contagens do molibdênio presente no aço AISI316L.

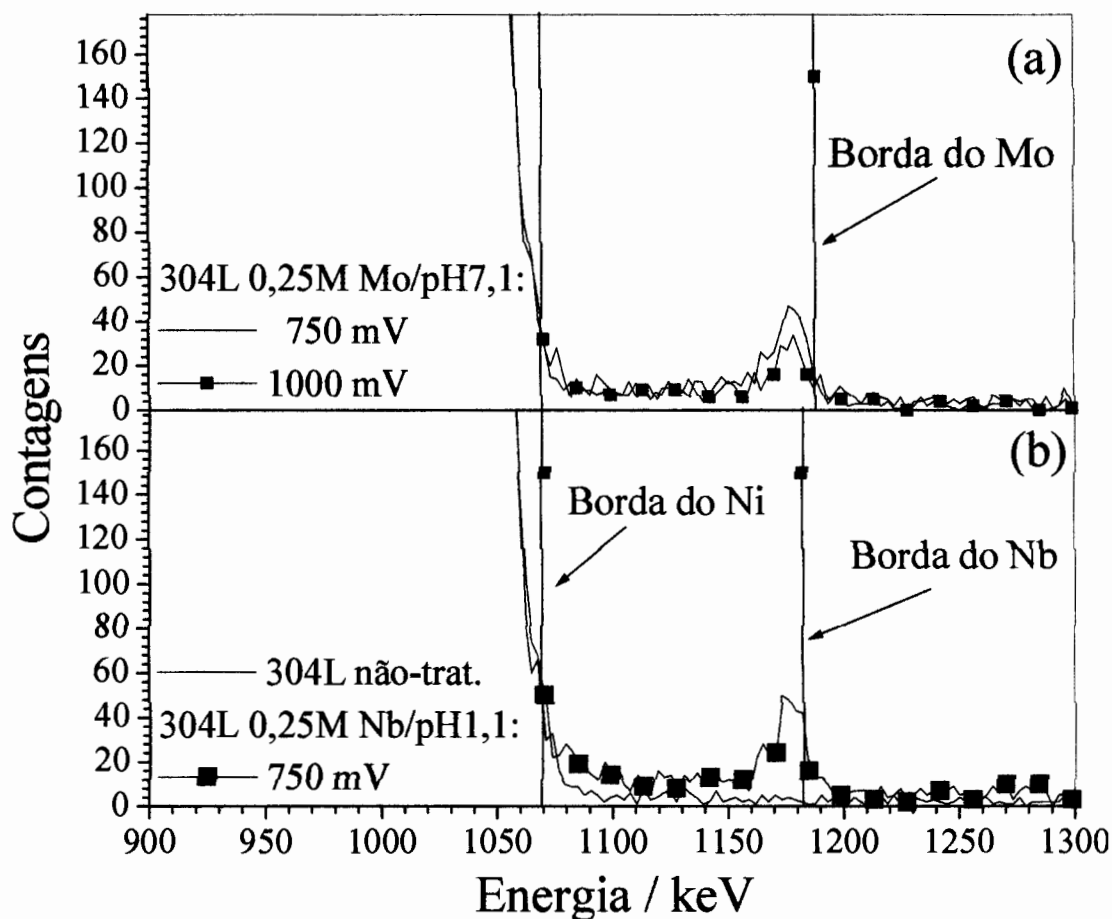


Fig. 32. Perfis de RBS de aço AISI304L não-tratado e de aços AISI304L anodizados por 1h a 95 °C (a) em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 750 mV ou 1000 mV e (b) em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a 750 mV, mostrando a energia de borda do Ni, Nb e Mo.

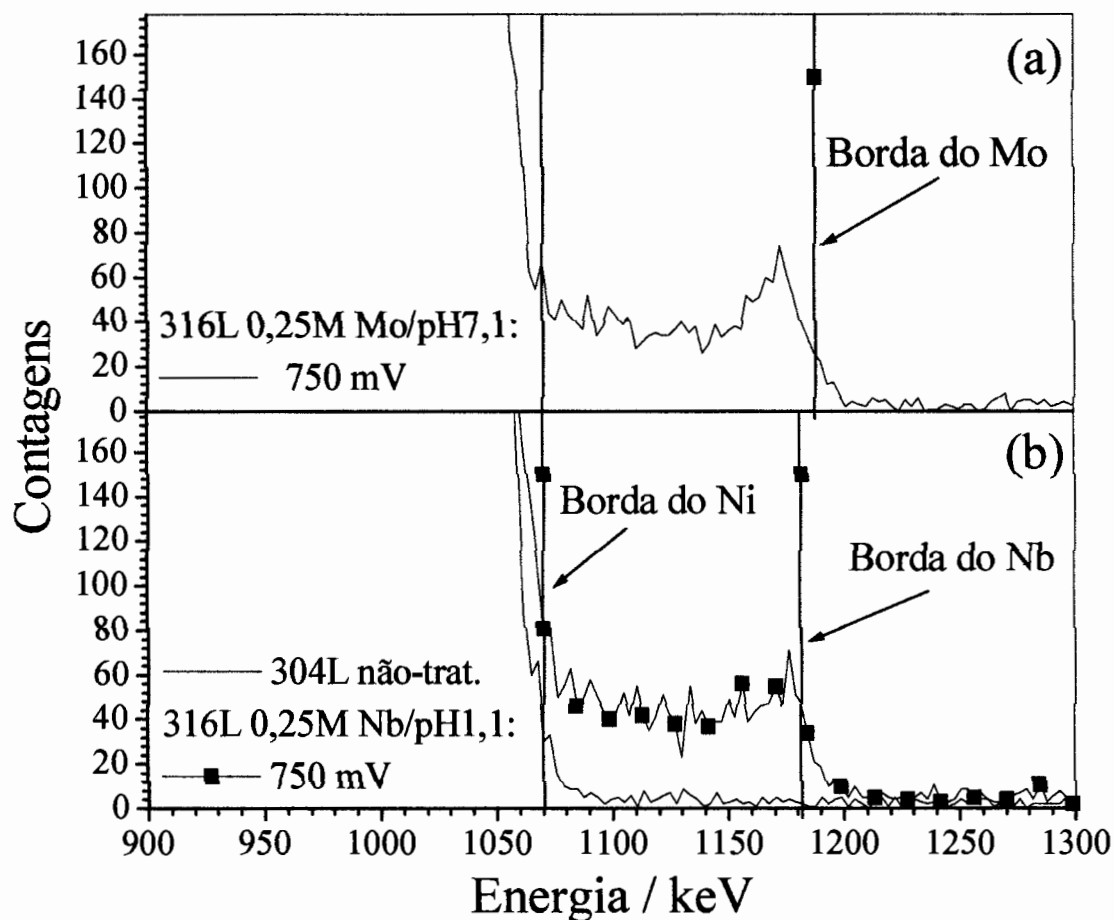


Fig. 33. Perfis de RBS de aço AISI304L não-tratado e de aços AISI316L anodizados por 1h a 95 °C em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) a 750 mV e (b) em 0,25 M de NbO -oxalato (pH 1,1) a 750 mV, mostrando a energia de borda do Ni, Nb e Mo.

Utilizando-se a expressão (18), é possível calcular as espessuras das camadas incorporadas, que estão listadas na Tab. 5. As espessuras, calculadas através da medida da largura a meia altura do pico nos espectros (Full Width Height Medium – FWHM), estão na faixa de 4 a 6 nm para todos os tratamentos. Esses valores estão um pouco abaixo do limite de resolução da técnica de RBS, que é aproximadamente 10 nm para átomos de hélio [111]; entretanto, é possível visualizar os picos tanto do Nb quanto do Mo, pois estes elementos possuem uma massa bem maior do que a massa dos elementos que compõem o aço. Por outro lado, visto que a borda do oxigênio corresponde a uma energia de 513 keV para um E_0 de 1400 keV este aparece sobreposto aos patamares do Fe, Cr e Ni e, conseqüentemente, não foi possível detectar este elemento através da análise por RBS.

Tab. 5. Espessuras (L) de camadas de Nb e Mo incorporadas em aços inoxidáveis tratados em diferentes condições (1 h, 95 °C).

Aço	Eletrólito de anodização	pH	E_a / mV	L / nm
AISI304L	0,25 M Na ₂ MoO ₄	7,1	750	6
			1000	5
	0,25 M Ox. NbO	1,1	750	6
AISI316L	0,25 M Na ₂ MoO ₄	7,1	750	5
	0,25 M Ox. NbO	1,1	750	4

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por MET mostrou que a anodização de aços inoxidáveis AISI304L e AISI316L em soluções neutras de molibdato a 95 °C produz camadas de óxido muito finas de 6 a 10 nm de espessura. Os tratamentos nos mesmos eletrólitos a 50 °C produzem filmes com espessuras menores do que 4 nm. Na Fig.34, observa-se uma imagem de campo claro de um aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 7,1), aplicando-se 750 mV, a 95°C. A imagem mostra claramente a existência de uma fina camada contínua sobre a superfície, a qual possui uma espessura média de 7 nm. A morfologia e a composição desses filmes extremamente finos não podem ser determinados precisamente por MET. Isso pode ser observado na Fig. 35, na qual a imagem obtida por STEM, acompanhada da análise de EDS, realizada por varredura de linha (“linescan”), mostra um enriquecimento de oxigênio na interface metal-cola. No entanto, não é possível obter um padrão de difração de elétrons desse filme superficial, pois a menor abertura de área selecionada do microscópio possui dimensões muito maiores que o filme. As camadas de óxido de aços tratados em molibdato neutro a 95 °C são pouco mais espessas do que aquelas reportadas por Sato [12] e Davenport [112] para aços AISI304 não-tratados (de 2 a 5 nm); entretanto, não são espessas o suficiente para resultar em uma resistência à corrosão por pites maior do que a do aço AISI304L não-anodizado (Fig. 26, Tab. 4).

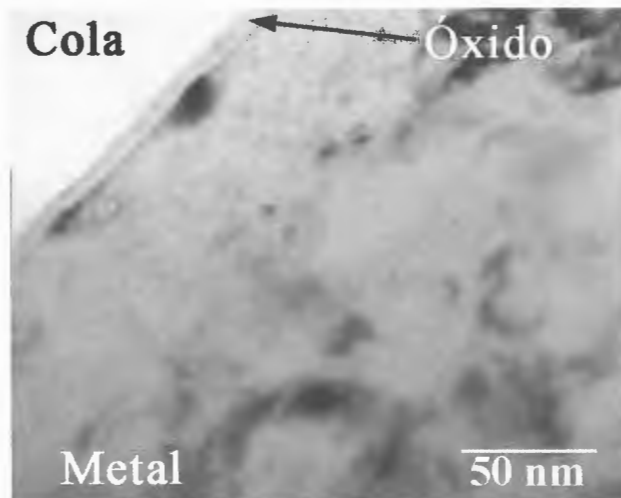


Fig. 34. Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

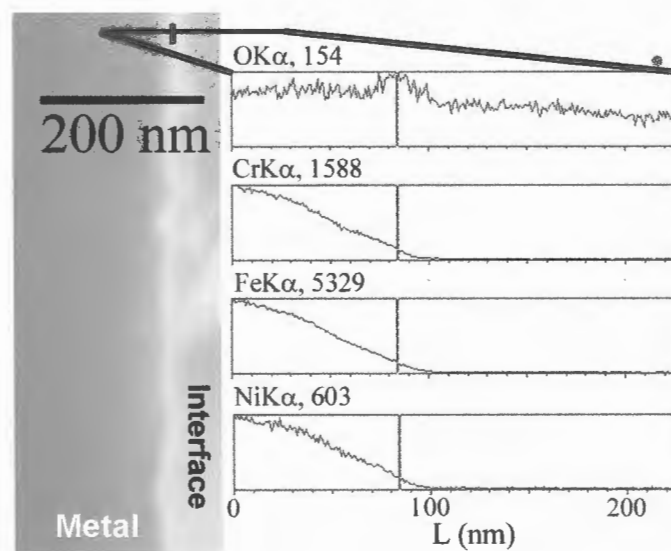


Fig. 35. Imagem de STEM - campo claro com a correspondente varredura de linha de EDS de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 7,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

A anodização em eletrólitos de molibdato ácidos resulta na formação de um filme mais grosso, com espessura irregular variando entre 100 e 400 nm (Fig. 36). Esse filme é constituído por duas camadas, sendo que a interna tem uma espessura constante de 35 nm e aparentemente uma menor densidade, o que pode ser constatado pela maior transparência aos elétrons do feixe do que a camada externa. A camada externa é porosa, com poros seguindo uma direção quase perpendicular em relação à superfície. As análises por EDS dessas amostras não mostraram nenhuma evidência da incorporação de molibdênio. Também foi verificado por STEM-EDS que a camada interna é mais rica em Cr, quando comparada com a camada externa. Na Fig. 37a, observa-se o padrão de difração do aço AISI304L tratado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH1,9), obtido através da região delimitada pela abertura de área selecionada indicada na Fig. 37b. Os padrões de difração de área selecionada mostram que o filme é constituído de nanocristais de espinélio de Cr, Fe e Ni (Fig. 38) com diâmetros na faixa de 3,5 a 10 nm, na camada interna, e de 10 a 50 nm na camada externa (Fig. 38). Não é possível definir exatamente o tipo de espinélio de que é constituído o óxido, visto que os padrões de difração para os espinélios estequiométricos FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 e NiFe_2O_4 são muito semelhantes e os cristalitos que formam o filme possuem dimensões muito reduzidas, o que faz com que os anéis dos padrões de difração sejam difusos. Isso dificulta a determinação exata das distâncias interplanares características. A difração de área selecionada (SAD) não permite determinar a composição do espinélio devido à pequena variação dos parâmetros de rede com a substituição do Fe^{2+} e Fe^{3+} por Ni^{2+} e Cr^{3+} , porém, a STEM-EDS possibilita a determinação da composição do filme de espinélio misto, a qual varia continuamente da interface interna para a superfície.

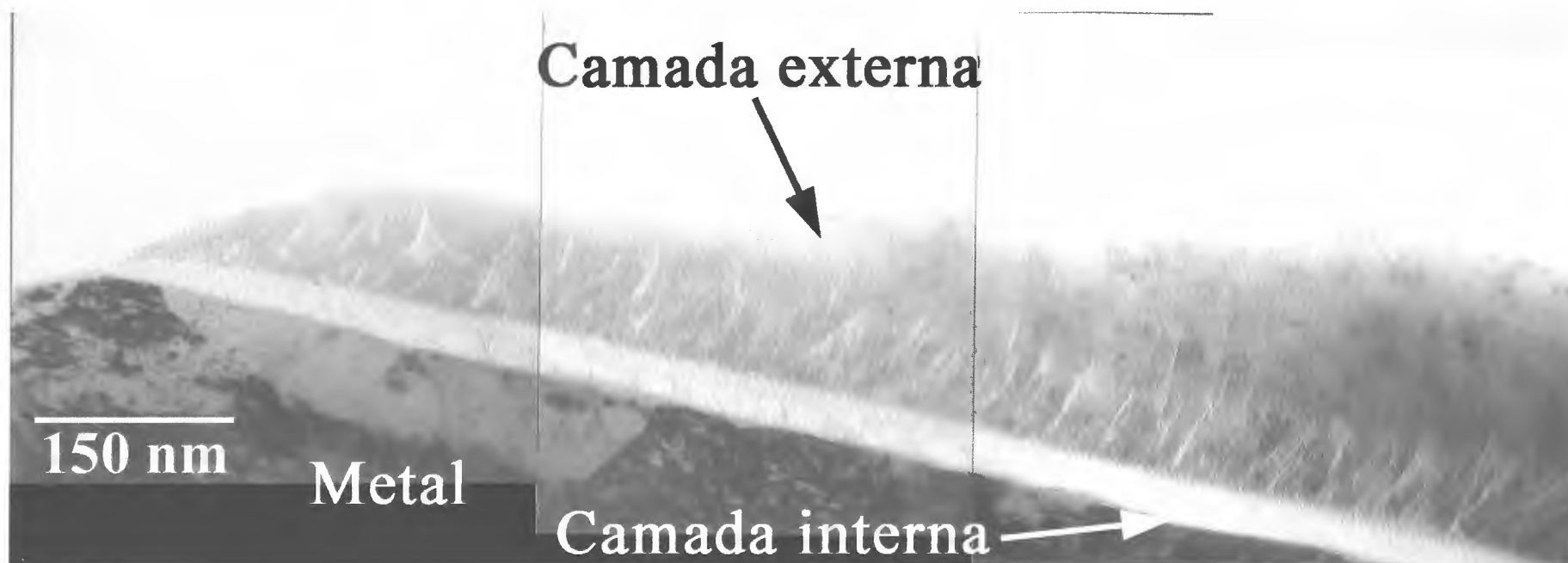


Fig. 36. Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

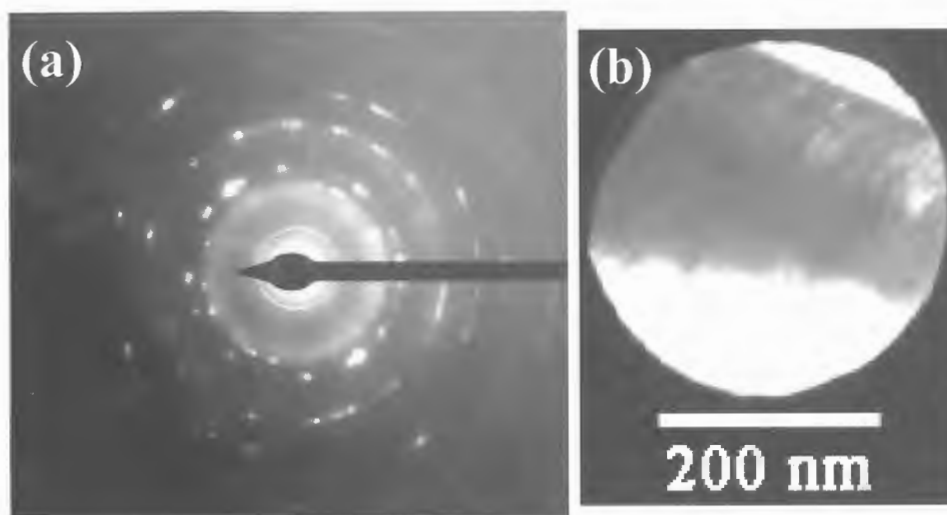


Fig. 37. (a) Padrão de difração obtido a partir da região marcada com a abertura de área selecionada na (b) imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

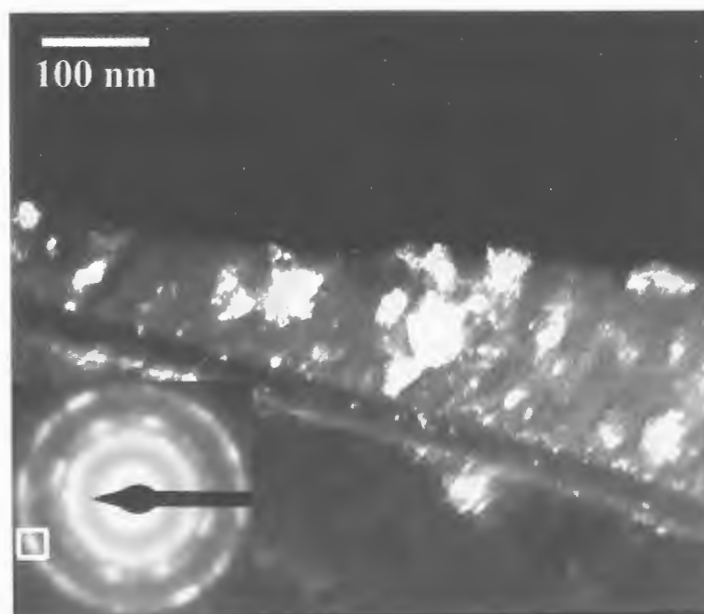


Fig. 38. Imagem de campo escuro obtida do ponto marcado no padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,9) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

Filmes de óxido com espessura irregular são também obtidos em NbO-oxalato (pH 1,1), os quais são similares àqueles obtidos em Na_2MoO_4 ácido, porém mais espessos (200 a 700 nm). A quebra do filme de óxido durante a preparação de amostras e análise por MET também foi observada, porém não tão extensivamente como nos filmes formados em molibdato ácido. O filme de óxido também consiste de duas camadas, como observado na Fig. 39 para o aço AISI316L, mas diferentemente daqueles filmes formados em molibdato de sódio, a camada interna, com uma espessura de cerca de 5 nm, é mais compacta que a externa. A camada externa, por sua vez, é aparentemente porosa.

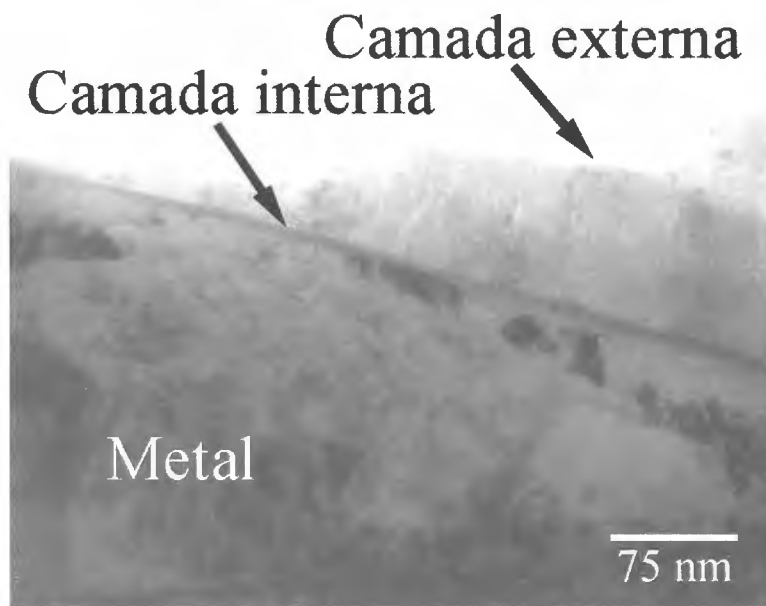


Fig. 39. Imagem de campo claro de filme de óxido para aço AISI316L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

A presença de Nb foi detectada na camada interna do óxido (Fig. 40) em uma região de aproximadamente 15 nm de espessura, que é maior do que a espessura de 6 nm, determinada por RBS para o enriquecimento de nióbio. As diferenças entre as zonas de enriquecimento de Nb e Mo, quando determinadas por MET e RBS se devem a menor resolução de profundidade da técnica de RBS.

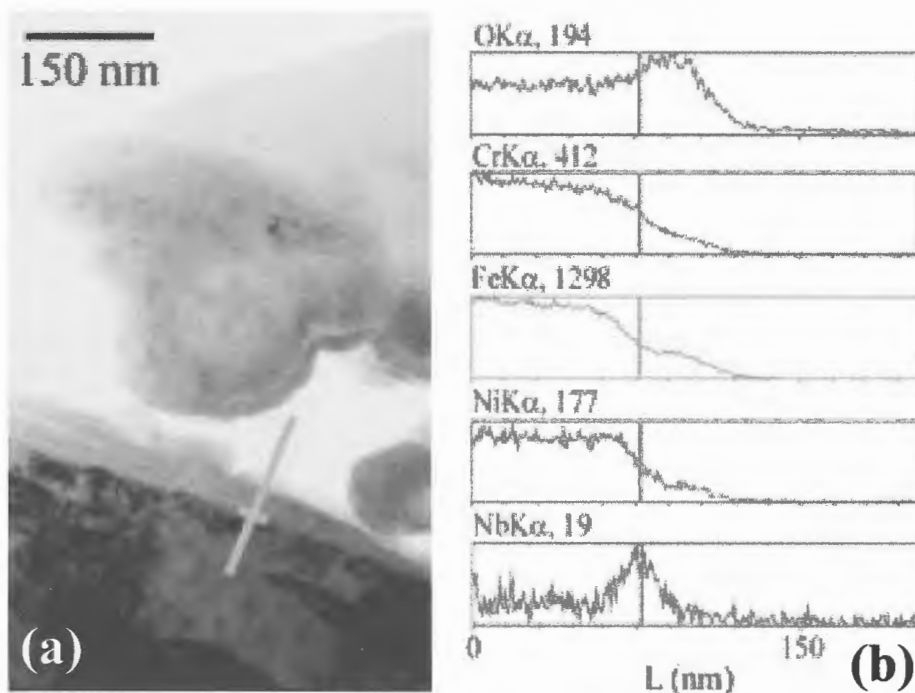


Fig. 40. (a) Imagem de campo claro com a correspondente (b) varredura de linha de EDS de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

Os padrões de difração dos filmes formados em soluções de oxalato de niobila (Fig. 41) não diferem daqueles observados para filmes formados em molibdato ácido, o que indica a mesma estrutura de espinélio. Nanocristais levemente menores do que os obtidos em soluções ácidas de Na_2MoO_4 foram encontrados nas camadas de óxido interna e externa de filmes formados em oxalato de niobila. Os pequenos cristais da camada interna são menores que 5 nm, enquanto que o tamanho dos cristalitos da camada externa está na faixa de 5 a 40 nm (Fig. 42).

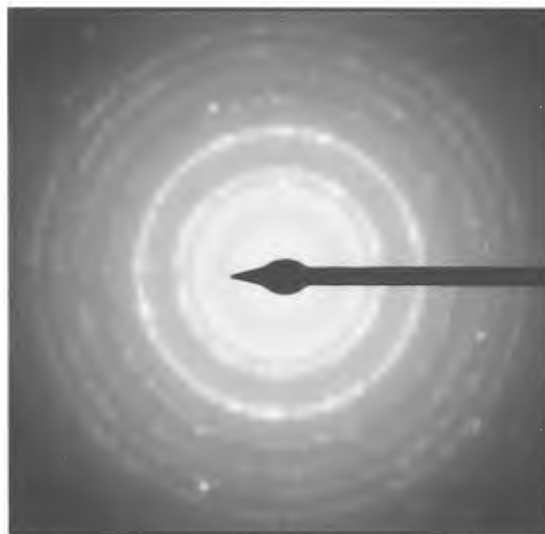


Fig. 41. Padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

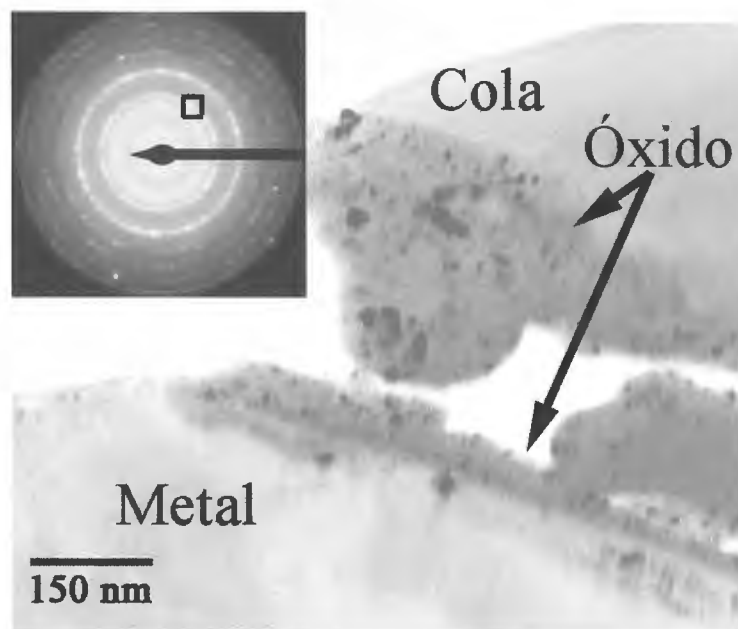


Fig. 42. Imagem de campo escuro obtida do ponto marcado no padrão de difração de filme de óxido para aço AISI304L anodizado em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) por 1h a 95 °C, aplicando-se 750 mV.

As frações atômicas dos cátions metálicos nos filmes de óxido foram calculadas através de análises pontuais de EDS e também por varredura de linha de EDS. No último caso, os valores são semi-quantitativos, uma vez que foram calculados diretamente das contagens medidas durante a varredura de linha, na janela de energia $K\alpha$ dos elementos Ni, Fe e Cr. As porcentagens atômicas de Cr, Ni e Fe e as respectivas frações catiônicas que são determinadas pela razão entre a porcentagem atômica de um dos cátions metálicos (Me_i) e a soma da porcentagem atômica de todos os outros cátions (ΣMe_i) estão relacionadas na Tab. 6 para filmes de óxido de aços tratados em eletrólitos ácidos e para o substrato (AISI304L). Devido às incertezas associadas às medidas de EDS em MET, esses dados podem somente ser comparados qualitativamente. Como esperado, frações de Cr mais altas e frações de Fe mais baixas são encontradas na camada de óxido, em comparação com o substrato de aço. Para um potencial mais alto, aplicado na região passiva, durante a anodização do aço AISI304L em oxalato de niobila, valores médios mais altos para as frações de Cr e mais baixos para as frações de Fe são medidos na camada de óxido, enquanto que a fração de Ni permanece quase constante. Isso indica que maiores potenciais na região passiva promovem a dissolução do Fe em detrimento dos demais cátions. O maior conteúdo de Fe obtido a 750 mV está correlacionado com o menor valor atingido para o E_{pit} (Tabs. 4 e 6). Quando a comparação é feita entre as amostras anodizadas a 750 mV em oxalato de niobila e molibdato de sódio ácido, observa-se um valor menor para o E_{pit} em oxalato de niobila. No entanto, o enriquecimento de Fe no óxido é o mesmo, o que indica que outros fatores estão associados à melhoria da resistência à corrosão por pites para tratamentos em soluções ácidas de molibdato.

Tab. 6. Porcentagem atômica e frações catiônicas de Cr, Ni e Fe na camada de óxido determinadas por MET-EDS para aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.

	Valores absolutos em % (Razões atômicas - $Me_i / \Sigma Me$)			
	304L	NbO-Ox. (pH1,1) 1000 mV	NbO-Ox. (pH1,1) 750 mV	Na ₂ MoO ₄ (pH1,8) 750 mV
Cr	20% (0,20)	14% (0,26)	16% (0,23)	13% (0,22)
Fe	72% (0,72)	40% (0,66)	49% (0,70)	42% (0,70)
Ni	8% (0,08)	5% (0,08)	5% (0,07)	5% (0,08)

As medidas de varredura de linha de EDS (Tab. 7) mostram que o conteúdo de Cr decresce da interface metal-óxido até a superfície do óxido mais externo, enquanto que o conteúdo de Fe aumenta.

Tab. 7. Frações catiônicas de Cr, Ni e Fe na camada de óxido relacionadas com a distância da interface metal-óxido para aços inoxidáveis tratados em diferentes condições.

Eletrólito	Distância da interface metal-óxido (nm)					
	Na ₂ MoO ₄ (pH1,8) 750 mV	23	38	88	139	190
Cr/(Cr+Fe+Ni)	0,24	0,22	0,18	0,21	0,19	
Fe/(Cr+Fe+Ni)	0,67	0,70	0,72	0,71	0,74	
Ni/(Cr+Fe+Ni)	0,09	0,08	0,09	0,08	0,07	
NbO-Ox. (pH1,1) 750 mV	2	4	9	16	24	30
Cr/(Cr+Fe+Ni)	0,24	0,26	0,22	0,19	0,19	0,19
Fe/(Cr+Fe+Ni)	0,65	0,65	0,69	0,75	0,74	0,74
Ni/(Cr+Fe+Ni)	0,11	0,09	0,09	0,06	0,07	0,07

4.6 Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS foram realizados apenas para os tratamentos que resultaram em melhoria efetiva do E_{pit} . Para tanto, empregou-se como eletrólito de medida uma solução 0,5 M de Na₂SO₄ (pH 5,8), que praticamente não causa corrosão em aços inoxidáveis, apresentando uma larga região passiva, associada a baixas densidades de corrente passiva [113]. Na Fig. 43, observa-se um voltamograma potenciostático em 0,5 M de Na₂SO₄, medido no aço AISI304L previamente anodizado a 750 mV em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 1,6) por 1 h a 95°C. A faixa de potenciais passivos se estende de 0 mV até aproximadamente 700 mV. Para todas as amostras tratadas em eletrólitos ácidos, a região passiva, em 0,5 M de Na₂SO₄, fica entre 100 e 600 mV. Para se conhecer as propriedades semicondutoras dos óxidos formados durante as anodizações e comparar essas propriedades com as do óxido nativo sobre o AISI304L foi escolhido um potencial de 500 mV, que está acima do potencial de banda plana do Fe₃O₄ (-200 mV) [25], para realização de todos os testes de impedância.

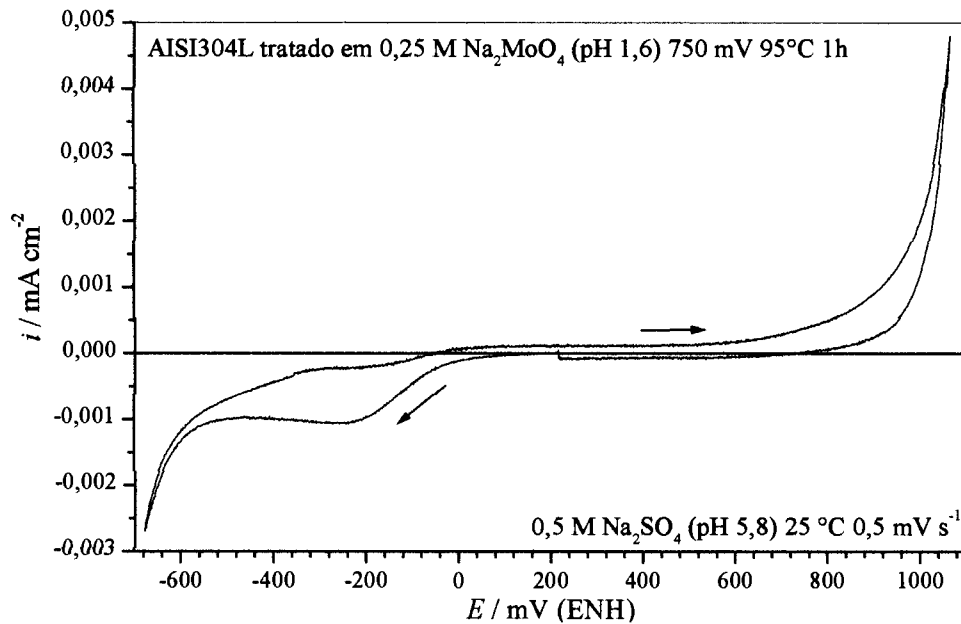


Fig. 43. Voltamograma potenciodinâmico (potenciais crescentes e decrescentes) em 0,5 M de Na_2SO_4 (pH 5,8) a 25 °C de aço AISI304L anodizado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6).

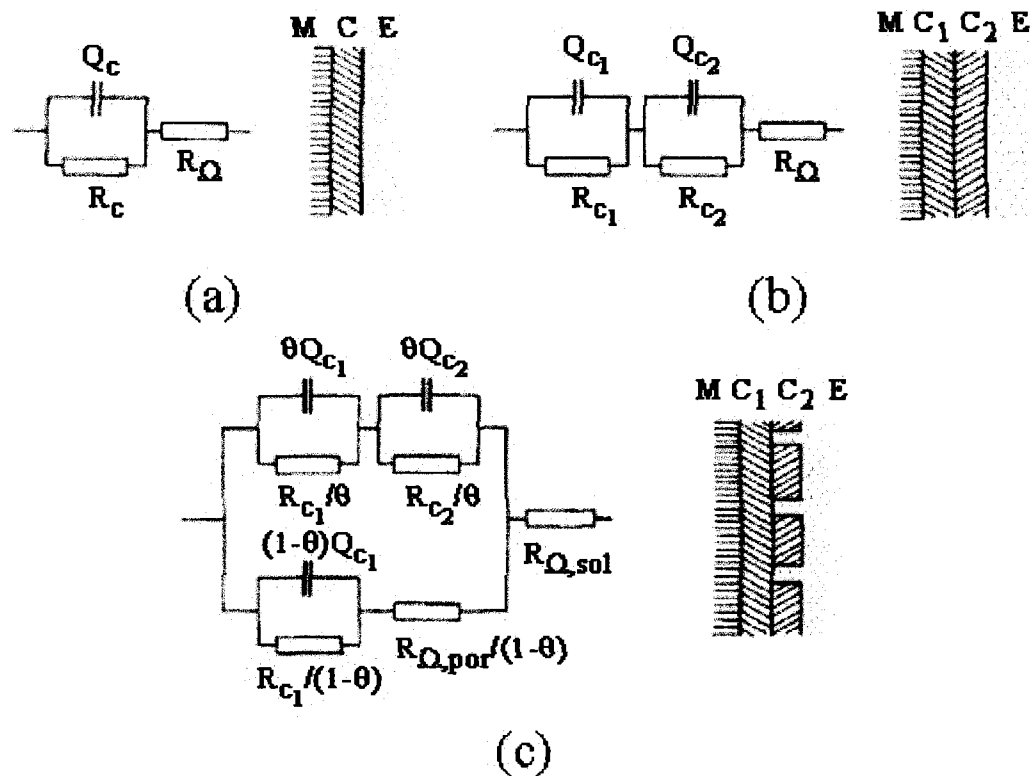


Fig. 44. Circuitos elétricos equivalentes de modelos de sistema eletroquímico para: (a) uma camada quase-homogênea; (b) duas camadas quase-homogêneas, com estrutura de sanduíche e (c) uma camada quase-homogênea e uma camada porosa, com estrutura de sanduíche, onde R_{Ω} é a resistência de queda ôhmica, R_C é a resistência do filme, Q_c é o elemento de fase do filme e θ é o grau de cobertura do filme [114].

Com os dados obtidos por impedância, é possível simular o sistema eletroquímico por circuitos equivalentes [114], determinando, assim, o modelo físico que melhor se ajusta ao sistema em questão. Para avaliar qual o circuito equivalente que melhor se ajusta aos dados experimentais dos aços submetidos aos diferentes tratamentos, foram considerados os modelos representados na Fig. 44: (a) uma camada quase-homogênea; (b) duas camadas quase-homogêneas, com estrutura de sanduíche e (c) uma camada quase-homogênea e uma camada porosa, com estrutura de sanduíche. A análise experimental dos dados é baseada no ajuste matemático (χ^2) e no significado físico dos dados. Entretanto, não é tão simples discriminar entre os diferentes circuitos elétricos, devido à dificuldade de se obter dados utilizáveis em frequências muito baixas [115]. Além disso, podem existir vários circuitos elétricos que apresentam o mesmo diagrama de impedância [106].

Na Tab. 8, estão listados os elementos dos diferentes circuitos equivalentes propostos, juntamente com os respectivos parâmetros de ajuste, para o aço AISI304L tratado em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6), aplicando-se 750 mV por 1 h a 95 °C. Verifica-se que o modelo (a), mesmo não sendo um modelo de dupla-camada, é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, pois é aquele no qual o valor do parâmetro χ^2 , variável estatística que descreve a significância de uma correlação por erro quadrático mínimo, é menor. Os elementos do circuito equivalente, representados pela função de transferência do modelo (a), são também os que possuem menor erro relativo. Comparando-se diferentes circuitos equivalentes que apresentam o mesmo erro absoluto em relação a um conjunto de dados experimentais, o circuito com menos elementos apresentará o menor erro relativo. Logo, este parâmetro do programa Circuito Equivalente permite escolher o circuito mais simples que descreve adequadamente os dados experimentais. Os outros modelos também têm um χ^2 bastante reduzido, o que significa que a função de transferência relativa a esses circuitos também se ajusta bem aos dados obtidos por EIS. Entretanto, os elementos do circuito equivalente apresentam erros relativos maiores até mesmo maior que 100%, o que indica que está sendo usado no circuito uma quantidade de elementos maior do que a necessária para descrevê-lo adequadamente. Todos os aços anodizados em eletrólitos ácidos a 95°C se comportam da mesma maneira.

Esses resultados sugerem que o filme passivo, apesar de ser constituído por duas camadas, têm suas propriedades eletrônicas determinadas apenas por uma das camadas, muito provavelmente a interna, pois a camada externa é porosa e irregular.

Tab. 8. Valores calculados de elementos dos diferentes circuitos equivalentes propostos, juntamente com os respectivos parâmetros de ajuste, para o aço AISI304L tratado em 0,25 M de Na₂MoO₄ (pH 1,6), aplicando-se 750 mV por 1 h a 95 °C.

Elemento do circuito	Modelo	
	(a) / $\chi^2 = 1,06 \times 10^{-3}$	
	Valor absoluto	Erro relativo (%)
$R_{\Omega}A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10,8	0,88
$R_{C1}A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	20,0	3,53
$Q_{C1}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	20,0	0,51
n_{C1}	0,93	0,11
	(b) / $\chi^2 = 5,43 \times 10^{-3}$	
	Valor absoluto	Erro relativo (%)
$R_{\Omega}A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10,8	2,04
$R_{C1}A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12,2	41,25
$Q_{C1}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	23,6	32,65
n_{C1}	0,94	3,52
$R_{C2}A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,13 \times 10^{15}$	>1000
$Q_{C2}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	119	158,34
n_{C2}	0,92	14,93
	(c) / $\chi^2 = 5,51 \times 10^{-3}$	
	Valor absoluto	Erro relativo (%)
$R_{\Omega_{sol}}A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	14,8	2,63
$R_{C1}/\theta A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,13 \times 10^{15}$	>1000
$\theta Q_{C1}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	225	>1000
n_{C1}	1,00	405,61
$R_{C2}/\theta A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	17,7	>1000
$\theta Q_{C2}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	9,15	813,35
n_{C2}	0,98	16,61
$R_{\Omega_{por}}/(1-\theta)A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	15,5	10,27
$R_{C1}/(1-\theta)A$ ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,13 \times 10^{15}$	>1000
$(1-\theta)Q_{C1}A$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	10,6	50,06
n_{C1}'	0,89	2,88

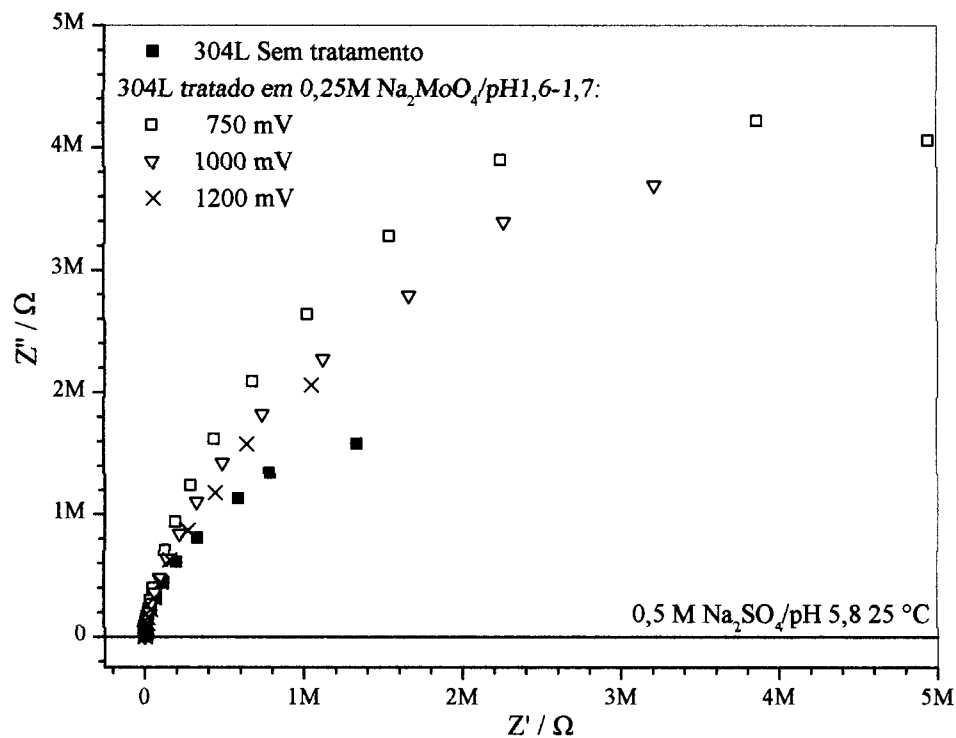


Fig. 45. Gráficos de Nyquist, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6-1,7) a diferentes potenciais.

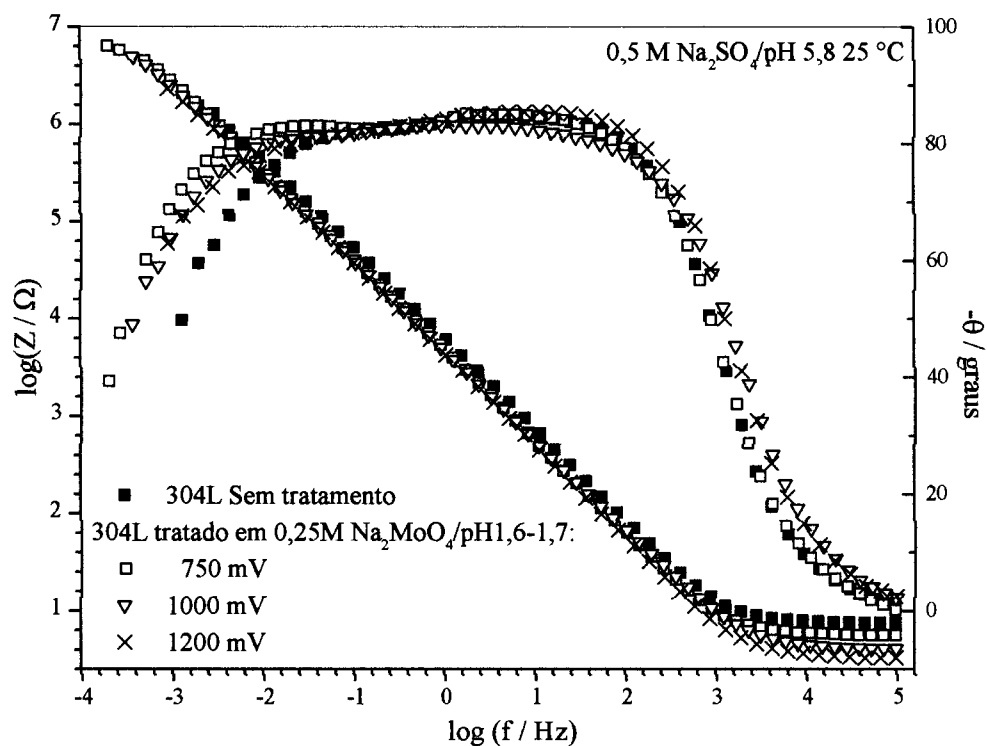


Fig. 46. Gráficos de Bode, obtidos em solução 0,5 M de Na_2MoO_4 , de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de Na_2MoO_4 (pH 1,6-1,7) a diferentes potenciais.

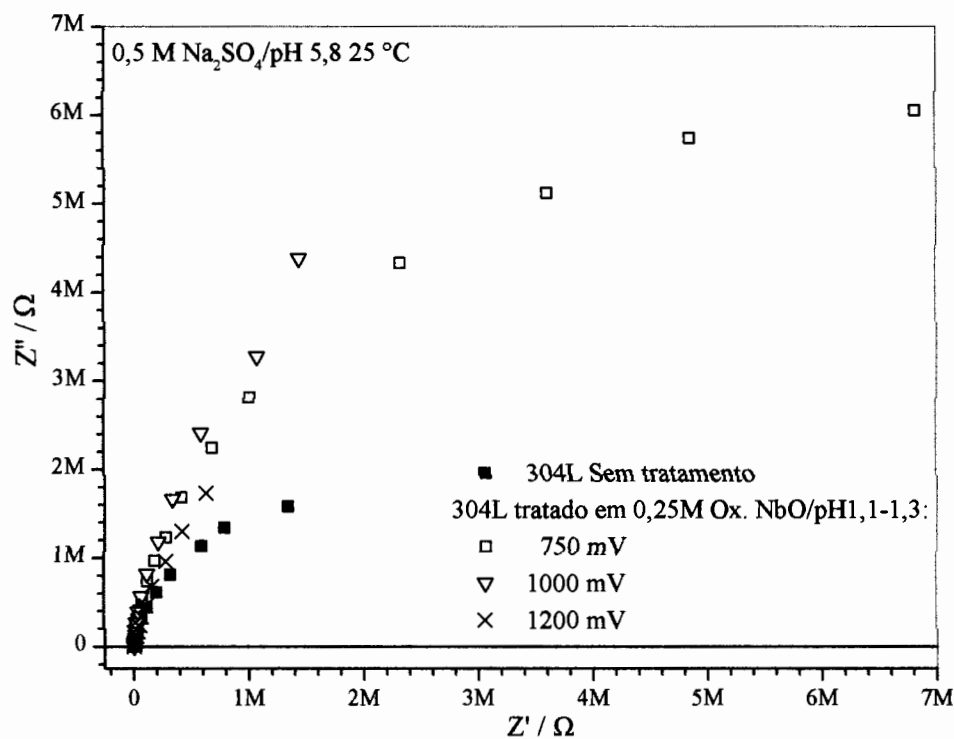


Fig. 47. Gráficos de Nyquist, obtidos em solução 0,5 M de Na₂MoO₄, de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a diferentes potenciais.

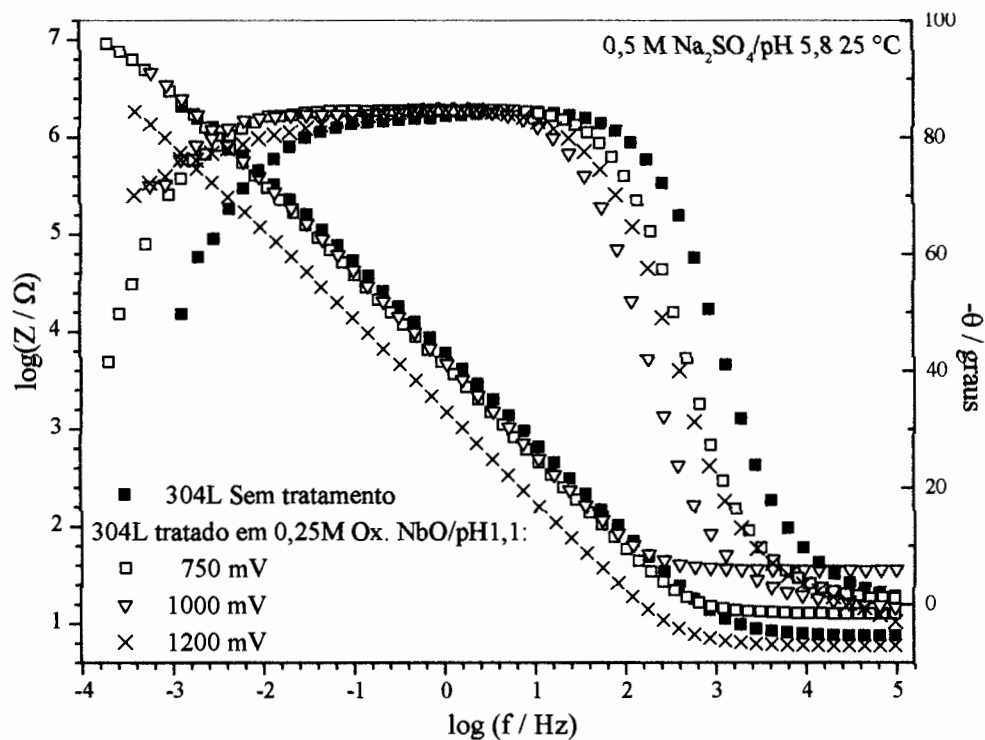


Fig. 48. Gráficos de Bode, obtidos em solução 0,5 M de Na₂MoO₄, de aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em 0,25 M de NbO-oxalato (pH 1,1) a diferentes potenciais.

Nas Figs. 45 e 46, são apresentados os gráficos de Nyquist e de Bode, respectivamente, para amostras de aço AISI304L não-anodizado e tratado em soluções de molibdato ácido, nos potenciais de 750 mV, 1000 mV e 1200 mV. Os mesmos gráficos podem ser vistos nas Figs. 47 e 48, para os tratamentos em oxalato de niobila, também nos potenciais de 750 mV, 1000 mV e 1200 mV.

Os valores calculados para os elementos do circuito equivalente referentes ao modelo (a), para todos os aços representados nos diagramas de impedância, estão listados na Tab. 9. Estes valores estão em concordância com os dados experimentais obtidos para aços inoxidáveis AISI446 a potenciais na região passiva em solução tampão borato (0,05 M de H_3BO_3 e 0,075 M de $Na_2B_4O_7$) a 25°C [115].

Tab. 9. Valores calculados de elementos do circuito equivalente do modelo (a), para o aço AISI304L não-tratado e aços AISI304L anodizados em soluções ácidas a diferentes potenciais

Aço	Eletrólito de anodização	$E_a /$ mV	$R_{\Omega} A /$ $\Omega.cm^2$	$R_{C1} A /$ $M\Omega.cm^{-2}$	$Q_{C1} A^{-1} /$ $\mu F.cm^{-2}$	n	χ^2 $\times 10^{-3}$	$E_{pit} /$ mV
304L	não-tratado	-	12,7	5,77	17,4	0,93	1,63	772
	0,25 M Na_2MoO_4 (pH 1,6-1,7)	750	7,26	38,7	16,9	0,94	4,60	1567
		1000	8,20	16,6	20,1	0,92	0,75	1107
	0,25 M Ox.-NbO (pH 1,1-1,3)	1200	7,03	10,9	20,5	0,93	3,28	801
		750	21,4	28,2 ($\pm 2,83$)	17,7 ($\pm 1,41$)	0,95	1,70	1431
		1000	47,5	38,0 ($\pm 0,64$)	18,0	0,94	0,90	1513
	1200	11,6	11,6	60,7	0,93	2,19	867	

Verifica-se, através dos dados da Tab. 9, que todos os filmes têm um comportamento quase-capacitivo, com o expoente do elemento de fase (n) variando entre 0,92 e 0,95. Não se encontrou correlação entre os valores de “ n ” e pH do meio ou potencial aplicado. Comparando a resistência do óxido do AISI304L não-tratado, que é a de menor valor, com a dos aços anodizados, na região passiva, em soluções de molibdato ácido em potenciais de 750 mV e oxalato de niobila em potenciais de 750 e 1000 mV, observam-se aumentos de 5 a 7 vezes em R_{C1} . Para os tratamentos em soluções de Na_2MoO_4 a pHs ácidos, os valores de R_{C1} aumentam para potenciais aplicados de 1200 mV, 1000 mV e 750 mV, nessa ordem, o que é consistente com os aumentos nos E_{pit} para esses tratamentos (Tab. 8 e Fig. 26). Para as anodizações em oxalato de niobila, o maior R_{C1} ocorre para 1000 mV, seguido por 750 mV e 1200 mV. Para esses tratamentos superficiais, o aumento no E_{pit} também segue essa ordem. Há portanto, uma excelente correlação entre o ΔE_{pit} e a

resistência da camada. Por outro lado, não se verifica uma variação significativa nos valores da capacitância das camadas de óxido para todos os aços, exceto para o 304 tratado em NbO-oxalato aplicando-se 1200 mV. Se o aumento de R_{CI} for atribuído a um espessamento da camada de óxido, seria esperada uma diminuição nos valores de capacitância, visto que esta é inversamente proporcional a espessura da camada. Uma explicação para esse comportamento seria que os tratamentos superficiais levam a uma diminuição na densidade de doadores e receptores na camada de óxido, o que aumentaria R_{CI} sem influenciar Q_{CI} . Dessa forma, os tratamentos superficiais em molibdato e NbO-oxalato ácidos provocariam um decréscimo na quantidade de defeitos no óxido, em um processo similar ao envelhecimento de óxidos descrito por Maurice et al. em ligas Fe-Cr-Ni [27, 28], diminuindo, conseqüentemente, o número de sítios de nucleação de pites. O valor diferente medido para a capacitância do aço 304 polarizado a 1200 mV em NbO-oxalato poderia ser explicado pelo ataque ao contorno de grão ocorrido durante esse tratamento, o qual modificaria a área superficial do aço, alterando, conseqüentemente, o valor da capacitância.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma imagem de MEV de um ataque por pites em 0,5 M de NaCl de aço AISI304L é mostrada na Fig. 49. Os pites nucleiam em uma pequena área e se propagam por baixo da camada de óxido remanescente, deixando um pequeno orifício na superfície externa. A parte interna desses pites é coberta por produtos de corrosão (Fig. 50). O mesmo comportamento foi também observado para amostras polarizadas em eletrólitos neutros ou imersas em água quente.

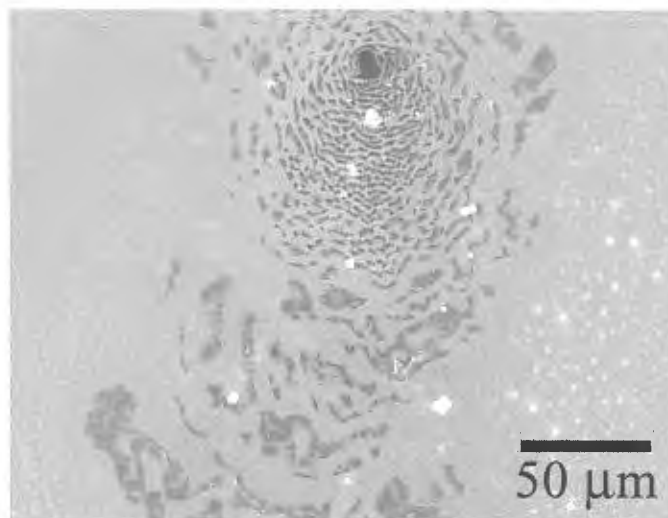


Fig. 49. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI304L não-tratado.

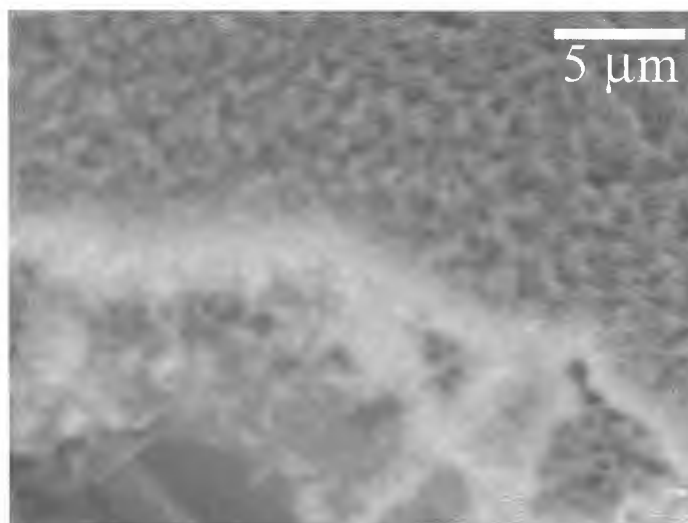


Fig. 50. Imagem de MEV mostrando o lado interno de pite formado em aço AISI304L anodizado em solução neutra de molibdato na região passiva.

Uma morfologia de pite diferente foi observada para aços tratados em eletrólitos ácidos. Nesse caso, as aberturas dos pites são mais largas e estendem-se para baixo, indicando que a quebra de passividade é posteriormente promovida pela solução mais densa no interior do pite, a qual flui para baixo na superfície da amostra (Fig. 51). Os pites formados em aços anodizados em ácido sulfúrico apresentam o mesmo comportamento (Fig. 52). Para tratamentos em oxalato de niobila, os pites são igualmente largos, porém se propagam também lateralmente e são rasos (Fig. 53 e 54). A parte interna dos pites formados em meio ácido é limpa e apresenta ataque ao contorno de grão (Fig. 55), como

esperado para um eletrólito mais ácido presente no interior do pite. A diferença entre as morfologias de pites para aços tratados em eletrólitos ácidos e neutros pode, em parte, ser explicada pelos maiores E_{pit} atingidos durante a polarização de aços 304 anodizados em soluções ácidas. Entretanto, as diferenças entre as morfologias de ataque por cloreto para aços anodizados em molibdato ácido e NbO-oxalato devem estar associadas a outros fatores, visto que não há uma grande diferença entre os potenciais de pite nos dois casos.



Fig. 51. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI304L anodizado em solução ácida de molibdato a 750 mV.

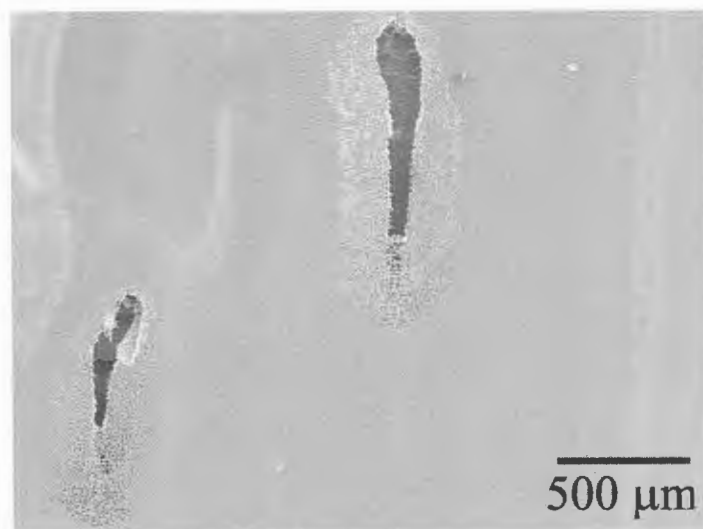


Fig. 52. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI304L anodizado em H_2SO_4 (pH 1,8) a 750 mV.

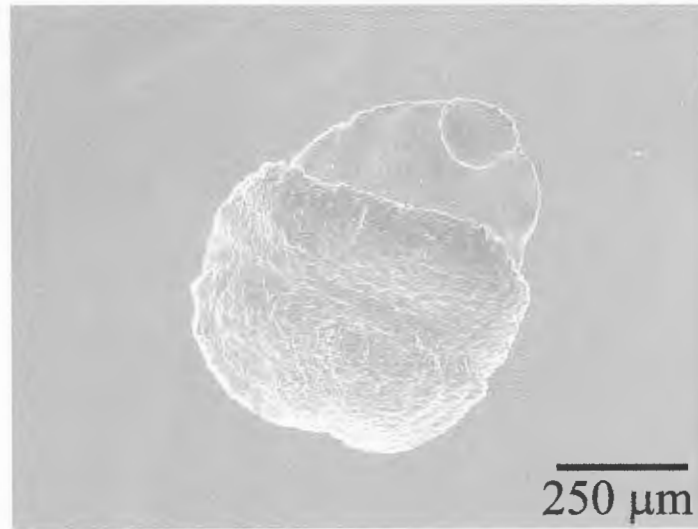


Fig. 53. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 750 mV.

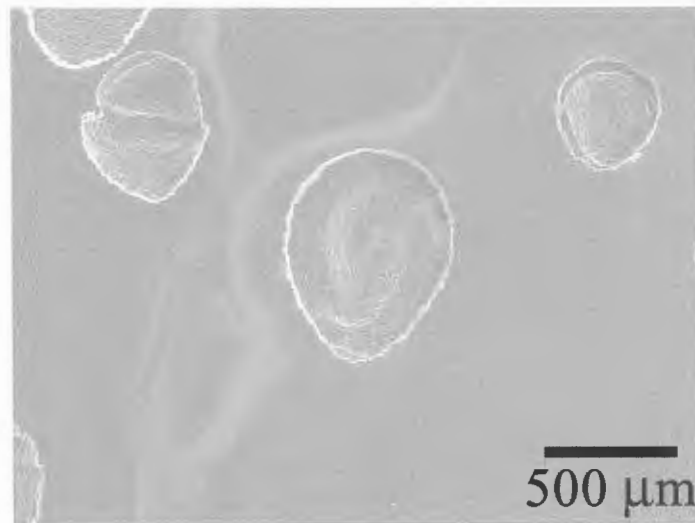


Fig. 54. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 1000 mV.

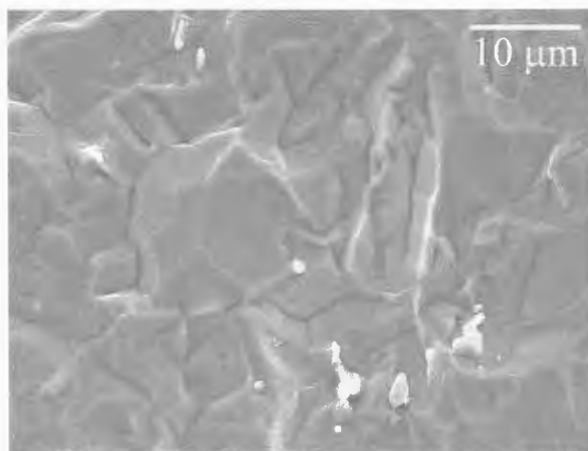


Fig. 55. Imagem de MEV mostrando o lado interno de pite formado em aço AISI304L anodizado em solução ácida de molibdato a 750 mV.

Por outro lado, para o tratamento superficial em NbO-oxalato a 1200 mV, o qual provoca ataque ao contorno de grão (Fig. 25), a corrosão ocorre preferencialmente nesses contornos de grão (Fig. 56), tornando-os mais alargados. Também observa-se a presença de pites esféricos no meio dos grãos, semelhantes aos pites formados em aço AISI316L (Fig. 57), porém em uma quantidade bem menor.

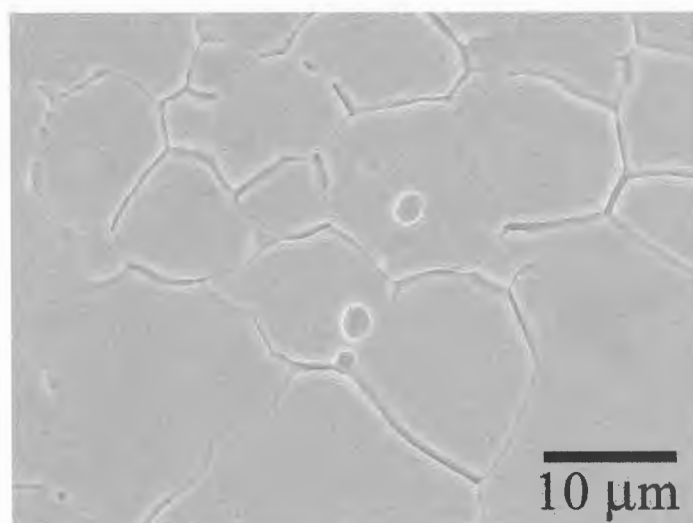


Fig. 56. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em em aço AISI304L anodizado em solução de NbO-oxalato a 1200 mV.

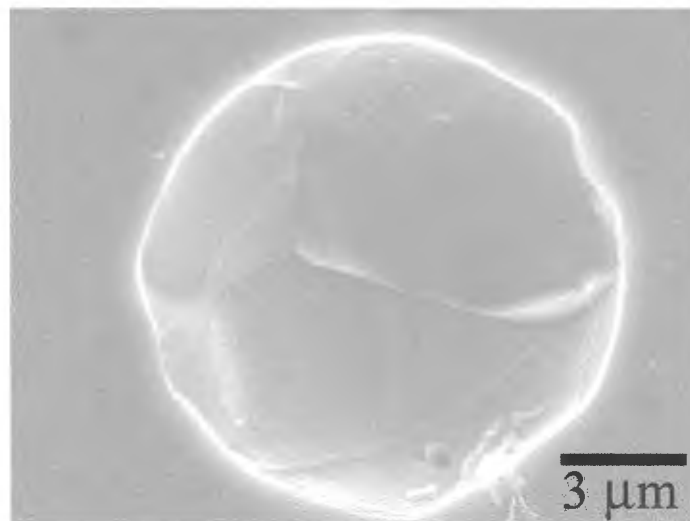


Fig. 57. Imagem de MEV mostrando o ataque por cloretos em aço AISI316L não-tratado.

Os resultados sugerem que os tratamentos superficiais que resultam em potenciais de pite mais elevados têm influência tanto na nucleação, quanto no crescimento dos pites. As diferenças na espessura dos óxidos e na resistência mecânica deles possivelmente muda a morfologia dos pites, através de modificação das condições de transporte das espécies e da composição associada às células oclusas representadas pelos pites. As diferentes composições dos óxidos e a presença de Mo e Nb incorporados, os quais podem ser liberados nas células oclusas, assim como os maiores potenciais, nos quais a corrosão por pite ocorre, podem influenciar a composição do eletrólito no interior do pite, embora ainda não seja claro como esses parâmetros interagem.

5 CONCLUSÕES

1) É possível aumentar o E_{pit} de aços inoxidáveis AISI304L por anodização a altas temperaturas em eletrólitos ácidos para potenciais aplicados na região passiva;

2) Os aumentos de E_{pit} mais significativos foram obtidos através de anodização em soluções ácidas 0,25 M de Na_2MoO_4 , para um potencial de 750 mV ($\Delta E_{pit} = 795$ mV), 0,25 M de NbO-oxalato ($\Delta E_{pit} = 741$ mV), para um potencial de 1000 mV, e em H_2SO_4 (pH 1,8) ($\Delta E_{pit} = 788$ mV), para um potencial de 1000 mV. Há também um bom aumento no potencial de pite para polarização a 750 mV em H_2SO_4 (pH 1,8) ($\Delta E_{pit} = 652$ mV) e em 0,25 M de oxalato de niobila ($\Delta E_{pit} = 659$ mV), e para polarização a 1000 mV em molibdato acidificado ($\Delta E_{pit} = 335$ mV);

3) A incorporação de Nb e Mo no óxido foi confirmada por análises de RBS e EDS-MET a uma profundidade de 5 a 15 nm nos filmes de óxido de amostras tratadas. Entretanto, não há nenhuma correlação entre as espécies incorporadas e o deslocamento no potencial de pite, como confirmado pelos resultados similares obtidos em ácido sulfúrico puro;

4) Os filmes obtidos em soluções ácidas de molibdato possuem espessura irregular, variando entre 100 e 400 nm, e são constituídos por uma camada interna de 35 nm e uma camada externa porosa. Os filmes formados sobre o AISI304L em soluções de NbO-oxalato também consistem de duas camadas: uma interna compacta com espessura aproximadamente constante de 5 nm e uma externa porosa e com espessura variável (entre 200 e 700 nm). A anodização de aços em soluções neutras de molibdato produz camadas de óxido compactas muito finas de 6 a 10 nm de espessura;

5) Análises por SAD mostraram que os óxidos obtidos são constituídos por nanocristais de espinélio de Cr, Fe e Ni, com diâmetros na faixa de 3,5 a 10 nm, na camada interna, e de 10 a 50 nm, na camada externa, para tratamentos em molibdato de sódio ácido, e com diâmetros menores que 5 nm, na camada interna, e entre 5 a 40 nm, para anodizações em NbO-oxalato.

6) Através de análises por EDS-MET, foi verificado que a composição dos filmes de espinélio misto varia continuamente da interface interna para a superfície, com enriquecimento de Cr no óxido próximo da interface metal-óxido.

7) Os ensaios de EIS mostraram um aumento na resistência das camadas de óxido para aços tratados em soluções ácidas de NbO-oxalato e molibdato de sódio, para potenciais na faixa passiva. Entretanto, não se verifica uma variação significativa nos valores da capacitância dos óxido, o que indica que esses tratamentos modificam a estrutura de defeitos dos filmes, diminuindo a quantidade de doadores e receptores na camada. Constatou-se, também, que os aumentos em R_{CI} estão correlacionados com o aumento no E_{pit} .

8) Os resultados obtidos por MEV sugerem que os tratamentos superficiais em soluções ácidas de NbO-oxalato e de Na_2MoO_4 têm uma influência não somente na nucleação de pites, mas também na composição da solução no interior dos pites, resultando em morfologias de pites completamente diferentes.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (1998).
- [2] BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering Materials: Properties and Selection**. New Jersey: Prentice Hall Inc. (2000).
- [3] MARCUS, P.; MAURICE, V. Passivity of Metals and Alloys. **Material Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation** v. 1, R. W. Caren, P. Hasen e E. J. Kramer Eds. (2000).
- [4] HANNANI, A.; KERMICHE, F.; POURBAIX, A. Characterisation of Passive Film on AISI304 Stainless Steel. **Transactions of the Institute of Metal Finishing** 75, n. 1, p. 7 (1997).
- [5] PHADNIS, S. V.; TOTLANI, M. K.; BHATTACHARYA, D. Ellipsometric Study of Passive Films on the Stainless Steel SS304. **Transactions of the Institute of Metal Finishing** 76, n. 6, p. 235 (1998).
- [6] ALONSO-FALLEIROS, N.; WOLYNEC, S. Effect of Niobium on Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Stainless Steel. **Materials Research** 1, n. 1, p. 39 (1998).
- [7] OLSSON, C.-O. A.; LANDOLT, D. Passive Films on Stainless Steels – Chemistry, Structure and Growth. **Electrochimica Acta** 48, p. 1093 (2003).
- [8] OGURA, K.; SAKURAI, K.; UEHARA, S. Room Temperature-Coloration of Stainless Steel by Alternating Potential Pulse Method. **Journal of Electrochemical Society** 141, p. 648 (1994).
- [9] OGURA, K.; LOU, W.; K.; NAKAYAMA, M. Coloration of Stainless Steel at Room Temperature by Triangular Current Scan Method. **Electrochimica Acta** 41, p. 2849 (1996).
- [10] KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. Estudo da Coloração de Aços Inoxidáveis pelo Método de Varredura Triangular de Correntes. **Livro de Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** vol. 3, EQ-056 (2000).
- [11] CONRRADO, R. “Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Coloridos por Processos Eletroquímicos”. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2003).

- [12] SATO, N. An Overview on the Passivity of Metal. **Corrosion Science** 31, p. 1 (1990).
- [13] VERMA, D. K. Surface Passivation of AISI 400 Series Stainless Steels Components. **Metal Finishing** 86, n. 2, p. 85 (1988).
- [14] GRIFFIN, G. L. A Simple Phase Transition Model for Metal Passivation Kinetics. **Journal of the Electrochemical Society** 131, p. 18 (1984).
- [15] RIEDER, E. S. "The Passivity of a Super Duplex Stainless Steel". Tese de Doutorado. Universidade de Birmingham, Inglaterra (1997).
- [16] MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS and STM Investigation of the Passive Films Formed on Cr(110) Single-Crystal Surfaces. **Journal of the Electrochemical Society** 141, p. 3016 (1994).
- [17] MAURICE, V.; TALAH, H.; MARCUS, P. Ex Situ STM Imaging with Atomic Resolution of Ni(111) Electrodes Passivated in Sulfuric Acid. **Surface Science** 284, L431 (1993).
- [18] MAURICE, V.; TALAH, H.; MARCUS, P. A Scanning Tunneling Microscopy Study of the Structure of Thin Oxide Films Grown on Ni(111) Single Crystal Surfaces by Anodic Polarization in Acid Electrolyte. **Surface Science** 304, p. 98 (1994).
- [19] BHARDWAJ, R. C.; GONZALEZ-MARIN, A.; BOCKRIS, J. O'M. In Situ Scanning Tunneling Microscopy on Passivation of Polycrystalline Iron in Borate Buffer. **Journal of the Electrochemical Society** 138, p. 1901 (1991).
- [20] DAVENPORT, A. J.; SANSONE, M. High-Resolution In-Situ Xanes Investigation of the Nature of the Passive Film on Iron in a pH 8.4 Borate Buffer. **Journal of the Electrochemical Society** 142, p. 725 (1995).
- [21] MITCHELL, D. F.; GRAHAM, M. J. Quantitative SIMS Analysis of Hydroxyl Ion Content in Thin Oxide Films. **Journal of the Electrochemical Society** 133, p. 936 (1986).
- [22] BÜCHLER, M.; SCHMUKI, P.; BOHNI, H. Iron Passivity in Borate Buffer - Formation of a Deposit Layer and its Influence on the Semiconducting Properties. **Journal of the Electrochemical Society** 145, p. 609 (1998).
- [23] OLEFJORD, I; BROX, B.; JELVESTAM, U. Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. **Journal of the Electrochemical Society** 132, p. 2854 (1985).
- [24] CALINSKI, C.; STREHBLOW, H.-H. ISS Depth Profiles of the Passive Layer on Fe/Cr Alloys. **Journal of the Electrochemical Society** 136, p. 1328 (1989).

- [25] HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. *Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels*. **Journal of the Electrochemical Society** 145, p. 3821 (1998).
- [26] OBLONSKY, L. J.; DEVINE, T. M. A Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study of the Passive Films Formed in Borate Buffer on Iron, Nickel, Chromium and Stainless Steel. **Corrosion Science** 37, p. 17 (1995).
- [27] MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS and STM Study of Passive Films Formed on Fe-22Cr(110) Single-Crystal Surfaces. **Journal of the Electrochemical Society** 143, p. 1182 (1996).
- [28] MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces. **Journal of the Electrochemical Society** 145, p. 909 (1998).
- [29] YANG, W. P.; COSTA, D.; MARCUS, P. Resistance to Pitting and Chemical-Composition of Passive Films of Fe-17%Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution. **Journal of the Electrochemical Society** 141, p. 2669 (1994).
- [30] SATO, N. Anodic Breakdown of Passive Films on Metal. **Journal of the Electrochemical Society** 129, p. 255 (1982).
- [31] WILHELM, S. M.; HACKERMAN, N. Photoelectrochemical Characterization of the Passive Films on Iron and Nickel. **Journal of the Electrochemical Society** 128, p. 1668 (1981).
- [32] STIMMING, U. Photoelectrochemical Studies of Passive Films. **Electrochimica Acta** 31, p. 415 (1986).
- [33] KLOPPERS, M. J.; BELLUCCI, F.; LATANISION, R. M. Electronic Properties and Defect Structure of Fe and Fe-Cr Passive Films. **Corrosion** 48, p. 229 (1992).
- [34] ABRANTES, L. M. Transient Photocurrents at Passive Iron Electrodes. **Journal of the Electroanalytical Chemistry** 150, p. 593 (1983).
- [35] METIKOS-HUKOVIC, M.; CERAJ-CERIC, M. P-Type and N-Type Behavior of Chromium Oxide as a Function of the Applied Potential. **Journal of the Electrochemical Society** 134, p. 2193 (1987).
- [36] SCHMUKI, P.; BÜCHLER, M.; VIRTANEN, S.; BÖHNI, H.; MÜLLER, R.; GAUCKLER, L. J. Bulk Metal Oxides as a Model for the Electronic Properties of Passive Films. **Journal of the Electrochemical Society** 142, p. 3336 (1995).
- [37] SEARSON, P. C.; LATANISION, R. M. A Photoelectrochemical Study of the Passive Film on Chromium. **Electrochimica Acta** 35, p. 455 (1990).

- [38] SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; DI PAOLA, A.; DI QUARTO, F. A. Photocurrent Spectroscopic Investigation of Passive Films on Ferritic Stainless Steels. **Journal of the Electrochemical Society** 134, p. 2410 (1987).
- [39] TSUCHIYA, H.; FUJIMOTO, S.; CHIHARA, O.; SHIBATA, T. A Semiconductive Behavior of Passive Films Formed on Pure Cr and Fe-Cr Alloys in Sulfuric Acid Solution. **Electrochimica Acta** 47, p. 4357 (2000).
- [40] HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels. **Corrosion Science** 37, p. 1809 (1995).
- [41] DI PAOLA, A. Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels. **Electrochimica Acta** 34, p. 203 (1989).
- [42] SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. Study of Passive Films Formed on AISI304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry. **Journal of the Electrochemical Society** 137, p. 82 (1990).
- [43] SCHMUKI, P.; BÖHNI, H. Metastable Pitting and Semiconductive Properties of Passive Films. **Journal of the Electrochemical Society** 139, p. 1908 (1992).
- [44] HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M. Electronic Structure of Passive Films Formed on Molybdenum-Containing Stainless Steels. **Journal of the Electrochemical Society** 143, p. 3088 (1996).
- [45] OLSSON, C.-O. A.; HAMM, D.; LANDOLT, D. Evaluation of Passive Film Growth Models with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance on PVD Deposited Cr. **Journal of the Electrochemical Society** 147, p. 4093 (2000).
- [46] CABRERA, N.; MOTT, N. F. Theory of the Oxidation of Metals. **Reports on Progress in Physics** v. 12, p. 163 (1948-49).
- [47] KIRCHHEIM, R. Growth Kinetics of Passive Films. **Electrochimica Acta** 32, p. 1619 (1987).
- [48] CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films – I. Film Growth Kinetics. **Journal of the Electrochemical Society** 128, p. 1187 (1981).
- [49] KIRCHHEIM, B.; HEINE, B.; FISCHMEISTER, S.; HOFMANN, S.; KNOTE, H.; STOEZ, U. The Passivity of Iron-Chromium Alloys. **Corrosion Science** 29, p. 899 (1989).
- [50] GRAHAM, M. J.; BARDWELL, J. A.; SPROULE, G. I.; MITCHELL, D. F.; MACDOUGALL, B. R. The Growth and Stability of Passive Films. **Corrosion Science** 35, p. 13 (1993).

- [51] BURSTEIN, G. T., MARSHALL, P. I. Growth of Passivating Films on Scratched 304L Stainless Steel in Alkaline Solutions. **Corrosion Science** 23, p. 125 (1983).
- [52] HEUSLER, K. E. Growth and Dissolution of Passivating Films. **Corrosion Science** 31, p. 597 (1990).
- [53] CASTLE, J. E.; QIU, J. H. A Co-ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy – I. Characterization of the Passive Film. **Corrosion Science** 29, p. 591 (1989).
- [54] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Conduction Mechanism of the Anodic Film on Chromium in Acidic Sulphate Solutions. **Electrochimica Acta** 44, p. 247 (1998).
- [55] BOJINOV, M.; BETOVA, I.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; RAICHEFF, R.; SAARIO, T. The Stability of the Passive State of Iron-Chromium Alloys in Sulphuric Acid Solution. **Corrosion Science** 41, p. 1557 (1999).
- [56] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Coupling between Ionic Defect Structure and Electronic Conduction in Passive Films on Iron, Chromium and Iron-Chromium Alloys. **Electrochimica Acta** 45, p. 2029 (2000).
- [57] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; KINNUNEN, P.; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. The Mechanism of Transpassive Dissolution of Ni–Cr Alloys in Sulphate Solutions. **Electrochimica Acta** 45, p. 2791 (2000).
- [58] BOJINOV, M.; BETOVA, I.; RAICHEFF, R. Influence of pH on the Anodic Dissolution Mechanism of Fe-Mo Alloys in Sulphate Solutions. **Electrochimica Acta** 44, p. 721 (1998).
- [59] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T. Transpassivity Mechanism of Iron-Chromium-Molybdenum Alloys Studied by AC Impedance, DC Resistance and RRDE Measurements. **Electrochimica Acta** 44, p. 4331 (1999).
- [60] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Influence of Molybdenum on the Conduction Mechanism in Passive Films on Iron–Chromium Alloys in Sulphuric Acid Solution. **Electrochimica Acta** 46, p. 1339 (2001).
- [61] BHARDWAJ, R. C.; GONZÁLEZ-MARTÍN, A.; BOCKRIS, J. O'M. In Situ Scanning Tunneling Microscopy Studies on Passivation of Polycrystalline Iron in Borate Buffer. **Journal of the Electrochemical Society** 138, p. 1901 (1991).

- [62] STREHBLOW, H.-H. Phenomenological and Electrochemical Fundamentals of Corrosion. **Material Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation** v. 1, R. W. Caren, P. Hasen e E. J. Kramer Eds. (2000).
- [63] PARK, J. O.; MATSCH, S.; BÖHNI, H. Effects of Temperature and Chloride Concentration on Pit Initiation and Early Pit Growth of Stainless Steel. **Journal of the Electrochemical Society** 149, B34 (2002).
- [64] STEWART, J.; WILLIAMS, D. E. The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel: On the Role and Importance of Sulphide Inclusions. **Corrosion Science** 33, p. 457 (1992).
- [65] BÖHNI, H.; SUTER, T.; SCHREYER, A. Micro- and Nanotechniques to Study Localized Corrosion. **Eletrochimica Acta** 40, p. 1361 (1995).
- [66] SUTER, T.; BÖHNI, H. A New Microelectrochemical Method to Study Pit Initiation on Stainless Steels. **Eletrochimica Acta** 42, p. 3275 (1997).
- [67] SUTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrodes for Studies of Localized Corrosion Processes. **Eletrochimica Acta** 43, p. 2843 (1998).
- [68] PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G. T. Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel in Chloride Solution Containing Dilute Sulphate. **Corrosion Science** 33, p. 1885 (1992).
- [69] PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G. T. Aspects of the Effects of Electrolyte Composition on the Occurrence of Metastable Pitting on Stainless Steel. **Corrosion Science** 36, p. 525 (1994).
- [70] WILLIAMS, D. E.; STEWART, J.; BALKWILL, P. H. The Nucleation, Growth and Stability of Micropits in Stainless Steel. **Corrosion Science** 36, p. 1213 (1994).
- [71] BAROUX, B. The Kinetics of Pit Generation on Stainless Steels. **Corrosion Science** 28, p. 969 (1988).
- [72] MARCUS, P.; HERBELIN, J. -M. The Entry of Chloride Ions into Passive Films on Nickel Studied by Spectroscopic (ESCA) and Nuclear (^{36}Cl Radiotracer) Methods. **Corrosion Science** 34, p. 1123 (1993).
- [73] LIN, L. F.; CHAO, C. Y.; MACDONALD, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films – II. Chemical Breakdown and Pit Initiation. **Journal of the Electrochemical Society** 128, p. 1194 (1981).
- [74] LÖCHEL, B.; STREHBLOW, H. -H. Breakdown of Passivity of Iron by Fluoride. **Eletrochimica Acta** 28, p. 565 (1983).

- [75] LÖCHEL, B. P.; STREHBLow, H. –H. Breakdown of Passivity of Nickel by Fluoride.2. Surface Analytical Studies. **Journal of the Electrochemical Society** 131, p. 713 (1984).
- [76] SATO, N. Some Concepts of Corrosion Fundamentals. **Corrosion Science** 27, p. 421 (1987).
- [77] OKADA, T. Pit Nucleation Originated by Coupling of Perturbations with Local Anodic Sites on Passivated Metals. **Electrochimica Acta** 33, p. 389 (1988).
- [78] SATO, N. The Stability of Pitting Dissolution of Metals in Aqueous Solution. **Journal of the Electrochemical Society** 129, p. 260 (1982).
- [79] QVARFORT, R. Some Observations Regarding the Influence of Molybdenum on the Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steels. **Corrosion Science** 40, p. 215 (1998).
- [80] OLEFJORD, I.; ELFSTROM, B. O. The Composition of the Surface During Passivation of Stainless Steels. **Corrosion** 38, p. 46 (1982).
- [81] CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition. **Journal of the Electrochemical Society** 133, p. 2441 (1986).
- [82] JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A.; POUND, B. G. Examination of the Role of Molybdenum in Passivation of Stainless Steels Using AC Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society** 145, p. 1462 (1998).
- [83] NEWMAN, R. C. The Dissolution and Passivation Kinetics of Stainless Alloys Containing Molybdenum – II. Dissolution Kinetics in Artificial Pits. **Corrosion Science** 25, p. 331 (1985).
- [84] ILEVBARÉ, G. O.; BURSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science** 43, p. 485 (2001).
- [85] KANEKO, M.; ISAACS, H. S. Effects of Molybdenum on the Pitting of Ferritic- and Austenitic-Stainless Steels in Bromide and Chloride Solutions. **Corrosion Science** 44, p. 1825 (2002).
- [86] HAMADA, I.; YAMAUCHI, K. Intergranular Corrosion Resistance of Ni-Cr-Fe Alloy 82 Weld Metals Overlaid on a Low-Alloy Steel with Wide-Strip Electrodes. **Corrosion** 59, p. 181 (2003).
- [87] UNO, H.; KIMURA, A.; MISAWA, T. Effect of Nb on Intergranular Precipitation Behavior of Cr Carbides in N-Bearing Austenitic Stainless Steels. **Corrosion** 48, p. 467 (1992).

- [88] MOROISHI, T.; FUJIKAWA, H.; MAKIURA, H. The Effect of Carbon, Zirconium, Niobium and Titanium on the Oxidation Resistance of Chromium Stainless Steel. **Journal of the Electrochemical Society** 126, p. 2173 (1979).
- [89] GUPTA, M. K.; CHAKRABARTI, A. K.; BASAK, A. Erosive and Erosive-Corrosive Wear Behaviour of Cast Nitrogenated Stainless Steels. **Wear** 199, p.33 (1996).
- [90] HAMADA, I.; YAMAUCHI, K. Niobium-Added Type 308 Stainless Steel Weld Metal Resistant to Sensitization by Postweld Heat Treatment and Low-Temperature Aging. **Corrosion** 58, p. 82 (2002).
- [91] SEO, M.; HULTQUIST, G.; LEYGRAF, C.; SATO, N. The Influence of Minor Alloying Elements (Nb, Ti and Cu) on the Corrosion Resistivity of Ferritic Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution. **Corrosion Science** 26, p. 949 (1986).
- [92] LU, Y. C.; IVES, M. B. Chemical Treatment with Cerium to Improve the Crevice Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels. **Corrosion Science** 37, p. 145 (1995).
- [93] MANSFELD, F.; BRESLIN, C. B.; PARDO, A.; PÉREZ, F. J. Surface Modification of Stainless Steels: Green Technology for Corrosion Protection. **Surface and Coatings Technology** 90, p. 224 (1997).
- [94] BRESLIN, C. B.; CHEN, C.; MANSFELD, F. The Electrochemical Behaviour of Stainless Steels following Surface Modification in Cerium-Containing Solutions. **Corrosion Science** 39, p. 1061 (1997).
- [95] VIRTANEN, S.; IVES, M. B.; SPROULE, G. I.; SCMUKI, P.; GRAHAM, M. J. A Surface Analytical and Electrochemical Study on the Role of Cerium in the Chemical Surface Treatment of Stainless Steels. **Corrosion Science** 39, p. 1897 (1997).
- [96] EVANS, T. E. Film Formation on Stainless Steel in a Solution Containing Chromic and Sulphuric Acids. **Corrosion Science** 17, p. 105 (1977).
- [97] ANSELL, R. O.; DICKSON, T.; POVEY, A. F. An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study of the Films on Coloured Stainless Steel and Coloured 'Nilomag' Alloy 771. **Corrosion Science** 18, p. 245 (1978).
- [98] FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. The Coloured Film Formed on Stainless Steel in Hot Chromic/Sulphuric Acid Solution. **Corrosion Science** 21, p. 23 (1981).
- [99] FUJIMOTO, S.; TSUJINO, K.; SHIBATA, T. Growth and Properties of Cr-Rich Thick and Porous Oxide Films on Type 304 Stainless Steel Formed by Square Wave Potential Pulse Polarisation. **Electrochimica Acta** 47, p. 543 (2001).

- [100] LIN, C. J.; DUH, J. G. The Predominant Operation Parameters and Alternative Controllability in the Square-wave Current Pulse Process for Coloring SUS 304 Stainless Steel. **Surface and Coatings Technology** 70, p. 79 (1994).
- [101] LIN, C. J.; DUH, J. G. Fretting and Scratch Wear Characteristics of Coloured Films on Stainless Steel Obtained by the Current Pulse Method. **Surface and Coatings Technology** 73, p. 52 (1995).
- [102] WANG, J. H.; DUH, J. G.; SHIH, H. C. Corrosion Characteristics of Coloured Films on Stainless Steels Formed by Chemical, INCO and A. C. Processes. **Surface and Coatings Technology** 78, p. 248 (1996).
- [103] LIN, C. J.; DUH, J. G. Elemental Redistribution in Coloured Films on SUS304 Stainless Steels Produced by Current Pulse Method. **Surface and Coatings Technology** 85, p. 175 (1996).
- [104] CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Corrosion Resistance of Colored Films Grown on Stainless Steel by the Alternating Potential Pulse Method. **Electrochimica Acta** 48, p. 2417 (2003).
- [105] FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T.; WADA, K.; TSUTAE, T. The Electrochemical Conditions for Coloured Film Formation on Type 304 Stainless Steel with Square Wave Polarization. **Corrosion Science** 35, p. 147 (1993).
- [106] HARUYAMA, S. Electrochemical Methods in Passivity Study. **Corrosion Science** 31, p. 29 (1990).
- [107] BOUKAMP, B. A. A Nonlinear Least-Squares Fit Procedure for Analysis of Immitance Data of Electrochemical Systems. **Solid State Ionics** 20, p. 31 (1986).
- [108] LU, Y. C.; CLAYTON, C. R. An XPS Study of the Passive and Transpassive Behavior of Molybdenum in Deaerated 0.1 M HCl. **Corrosion Science** 29, p. 927 (1989).
- [109] ATRENS, A.; BAROUX, B.; MANTEL, M. The Secondary Passive Film for Type 304 Stainless Steel in 0,5 M H₂SO₄. **Journal of the Electrochemical Society** 144, p. 3697 (1997).
- [110] Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. **Norma ASTM A 262-93a** (1993).
- [111] TESMER, J. R.; NASTASI, M. **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. Pittsburgh: Materials Research Society (1995).

- [112] DAVENPORT, A. J.; SANSONE, M.; BARDWELL, J. A.; ALDYKIEWICZ, A. J.; TAUBE, M.; VITUS, C. M. In-Situ Multielement XANES Study of Formation and Reduction of the Oxide Film on Stainless Steel. **Journal of the Electrochemical Society** 141, L6 (1994).
- [113] RIMBERT, J. F.; PAGETTI, J. Repassivation Kinetics Studies on an Austenitic Stainless Steels in Chloride Media. **Corrosion Science** 20, p. 189 (1980).
- [114] JÜTTNER, K.; LORENZ, W. J.; PAATSCH, W. The Role of Surface Inhomogeneities in Corrosion Processes-Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on Different Aluminium Oxide Films. **Corrosion Science** 29, p. 279 (1989).
- [115] CAPOBIANCO, G.; SANDONA, G.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F. Passive Films on Stainless Steels after Gamma-Ray Irradiation, as Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Corrosion Science** 35, p. 35 (1993).