

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 – PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E
MICROESTRUTURAL DE ESPINÉLIOS MISTOS
NANOCRISTALINOS PRODUZIDOS
ELETROQUIMICAMENTE SOBRE O AÇO AISI 304**

Marcieli Lubini

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2011

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 – PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E
MICROESTRUTURAL DE ESPINÉLIOS MISTOS
NANOCRISTALINOS PRODUZIDOS
ELETROQUIMICAMENTE SOBRE O AÇO AISI 304**

Marceli Lubini
Química Licenciatura

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 – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
PPGE3M – UFRGS

CO-ORIENTADOR: Dr. Luciano Vieceli Taveira
PPGE3M - UFRGS

BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Prof^a. Dr^a. Jacqueline Argüello da Silva

Prof. Dr. João Henrique Zimmoch dos Santos

Dedico aos meus pais Waldemar Lubini (in memoriam)
e Sueli, meu irmão Marcelo e ao
meu namorado Antonio César Mazuco
pelo amor, incentivo e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas inesperadas surpresas que a cada dia nos faz perceber o quanto devemos sempre lutar pelos nossos sonhos, apesar de todas as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela orientação, pelo tempo dedicado a mim, pelos ensinamentos e pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao colega e amigo Luciano Taveira pela ótima co-orientação, pelos ensinamentos, pela amizade e pela paciência em todo esse tempo.

A minha mãe, irmão, namorado e a todos meus amigos pela força, estímulo e pelo incentivo a nunca desistir.

Aos colegas do ELETROCORR, pela amizade, companheirismo e conversas tornando um ambiente de bom convívio.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VI
RELAÇÃO DE FIGURAS.....	VII
RELAÇÃO DE TABELAS.....	IX
SIMBOLOGIA.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aços Inoxidáveis.....	3
2.2 Passividade em Aços Inoxidáveis.....	3
2.2.1 Estrutura e Composição de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis.....	5
2.2.2 Propriedades Eletrônicas de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis.....	6
2.3 Tratamentos Superficiais de Aços Inoxidáveis.....	7
2.3.1 Coloração de Aços Inoxidáveis.....	7
2.3.2 Processos de Coloração.....	8
2.3.3 Mecanismo de Crescimento do Filme de Óxido.....	12
2.3.4 Características dos Filmes de Óxidos coloridos por Processos Químicos e eletroquímicos.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Materiais.....	19
3.2 Métodos.....	19
3.2.1 Processo Eletroquímico de Coloração do Aço Inoxidável AISI 304L.....	19
3.2.2 Comportamento Eletroquímico de Aço Inoxidável AISI 304L em Soluções de Colorimento e de Aços Eletrocoloridos em Na ₂ SO ₄	21
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
3.2.4 Microscopia de Força Atômica.....	22
3.2.5 Espectroscopia Raman.....	22
3.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	22
3.2.7 Medidas de Coordenadas Cromáticas.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável AISI 304L.....	24
4.2 Processo Eletroquímico de Coloração do Aço Inoxidável AISI 304L.....	35
4.3 Comportamento Eletroquímico em Na ₂ SO ₄ de Amostras Eletrocoloridas.....	47
5. CONCLUSÕES.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

RELAÇÃO DE FIGURAS

Fig. 2.2.1 Curva de polarização anódica (densidade de corrente versus potencial) de um material metálico que exibe passividade	4.
Fig. 2.3.1.1 Fenômeno de cor de interferência em filme de óxido no aço.....	8.
Fig. 2.3.3.1 Curva de potencial versus tempo durante o colorimento de um amostra de aço inoxidável em uma solução aquosa contendo CrO_3 e H_2SO_4 a temperatura de 70°C	13.
Fig. 2.3.5.1 Coordenadas Cromáticas de filmes de óxidos crescidos no aço inoxidável AISI 304 usando o método de varredura triangular de corrente para diferentes tempos de eletrólise (indicado ao lado dos pontos, em min).....	16.
Fig. 3.2.1.1 Desenho esquemático da célula utilizada no colorimento do aço inoxidável AISI 304L.....	20.
Fig. 3.2.1.2 Esquema da programação de varredura triangular de corrente	21.
Fig. 4.1.1. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. Nas Figs. 4.1.1a, 4.1.1b, 4.1.1d e 4.1.1e são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da Fig. 4.1.1c. São indicados também nas Figs. os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, etc.) das reações eletroquímicas possíveis.....	25.
Fig. 4.1.2. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução H_2SO_4 5 M . Nas Figs. 4.1.2a, 4.1.2b, 4.1.2c, 4.1.2e e 4.1.2f são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da Fig. 4.1.2d. São indicados também nas Figs. os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, etc.) das reações eletroquímicas possíveis.....	29.
Fig. 4.1.3. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução H_2SO_4 $5 \text{ M} + \text{CrO}_3$ $2,5 \text{ M}$. Nas Figs. 4.1.3a, 4.1.3b, 4.1.3c, 4.1.3e e 4.1.3f são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da Fig. 4.1.3d. São indicados também nas Figs. os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, etc.) das reações eletroquímicas possíveis.....	32.
Fig. 4.2.1. Coordenadas cromáticas psicométricas de aço AISI 304 colorido em solução em CrO_3 $2,5 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em função do tempo de eletrólise (min).....	36.
Fig. 4.2.2. Amperogramas de aço AISI 304 em solução em CrO_3 $2,5 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, mostrando o tempo de colorimento correspondente ao ciclo.....	38.
Fig. 4.2.3 Imagens de MEV em vista de topo com aumento de 1000 X de amostras de aço coloridas por (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 min.....	40.
Fig. 4.2.4 Imagens de MEV em vista de topo com aumento de 20000 X de amostras de aço coloridas por (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 min.	41.
Fig. 4.2.5 Imagens de topo de AFM para filmes de óxidos formados sobre AISI 304L por colorimento durante tempos de a) 10 min; b) 20 min; c) 30 min; d) 40 min; e) 50 min e f) 60 minutos.....	42.
Fig. 4.2.6. Diâmetros médios dos grânulos de filmes de óxidos formados sobre AISI 304L a diferentes tempos de colorimento determinados por análise estatística das imagens de topo de AFM.....	43.

Fig. 4.2.7 Espectros de Raman de filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante 10, 20 e 30 min. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.	45.
Fig. 4.2.8 Espectros de Raman de filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante 40, 50 e 60 min. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.	46.
Fig. 4.3.1 Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ (a) 0,1 M e (b) 0,5 M para amostras de aço coloridas por 40 min, em eletrólito não renovado com carga total de uso de 1796,2 mC e 2052,8 mC, respectivamente...	47.
Fig. 4.3.2 Voltametria cíclica a 1 mV/s em de Na ₂ SO ₄ 0,5 M para amostras de aço coloridas por (a) 10 min e (b) 20 min.	49.
Fig. 4.3.3 Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ 0,5M para amostras de aço coloridas por (a) 30 min e (b) 40 min.....	50.
Fig. 4.3.4 Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ 0,5 M para amostras de aço coloridas por (a) 50 min e (b) 60 min.....	51.
Fig. 4.3.5 Gráfico da relação entre as correntes catódicas e anódicas do primeiro ciclo normalizadas pelas do aço inoxidável 304 polido ($i_{col}/i_{304polido}$) versus o tempo de colorimento.....	53.
Fig. 4.3.6 Gráfico da relação entre $q_{t,anod}$ dos aços coloridos e $q_{t,anod}$ do aço inoxidável AISI 304L polido ($q_{t,anod-col}/q_{t,anod-304 polido}$) versus tempo de colorimento.....	55
Fig. 4.3.7 Imagens de MEV com aumento de 5000 X e 20000 X de amostras de aço colorido por a) 40 min e após polarização potenciodinâmica a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até os potenciais de b) 0,9 V c) 1,1 V.....	56.
Fig. 4.3.8 Imagens de MEV com aumento de 5000 X e 20000 X de amostras de aço colorido após polarização potenciodinâmica a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até os potenciais de a) 1,2 V e b) 1,4 V.....	57.
Fig. 4.3.9 Imagens de topo de AFM para filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante (a) 40 min e após voltametria a 1 mV/s em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até os potenciais de (b) 0,9 V, (c) 1,1 V, (d) 1,2 V e (e) 1,4 V.....	58.
Fig. 4.3.10. Diâmetros médios dos grânulos de filmes de óxidos formados sobre AISI 304L e após voltametria, determinados por análise estatística das imagens de topo de AFM.....	59.
Fig. 4.3.11 Espectros de Raman de filme formado sobre AISI 304L por colorimento durante 40 min e após voltametria até os potenciais de 0,9 V e 1,1 V. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.....	61
Fig. 4.3.12 Espectros de Raman de filme formado sobre AISI 304L por colorimento durante 40 min e após voltametria até os potenciais de 1,2 V e 1,4 V. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa..	62.
Fig. 4.3.13 Espectros de XPS obtidos para filme formado por colorimento durante 40 minutos.	63.
Fig. 4.3.14 Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até o potencial de 0,9 V.....	64
Fig. 4.3.15 Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até o potencial de 1,1 V.....	65.

Fig. 4.3.16 Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até o potencial de 1,2 V.....	66.
Fig. 4.3.17 Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até o potencial de 1,4 V.....	67.
Fig. 4.3.18 Gráfico da variação da composição química de (a) C, (b) O, (c) Cr, (d) Fe e (e) Ni versus o potencial de polarização obtido por XPS de filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na ₂ SO ₄ 0,5 M até os potenciais de 0,9 V a 1,4 V, indicados na representação esquemática dos voltamogramas em (f).....	68.

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.3.5.1 Cores obtidas visualmente dos filmes de óxidos crescidos em amostras de aço inoxidável AISI 304L usando os processos de pulsos alternados de potencial e varredura triangular de corrente em diferentes tempos de eletrólise	15.
Tabela 2.3.5.2 Cores obtidas visualmente dos filmes de óxidos crescidos em amostras de aço inoxidável AISI 304L usando processo químico por diferentes tempos de imersão.....	15.
Tabela 3.1.1 A composição de chapas de aço em porcentagem de massa.....	19.
Tabela 4.2.1 Coloração, determinada visualmente, obtida em aço AISI 304L para diferentes tempos de eletrólise em CrO_3 2,5 M+ H_2SO_4 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	35.
Tabela 4.2.2 Densidades de carga catódica, anódica e total, em mC/cm^2 , para um ciclo e para todos os ciclos.....	39.
Tabela 4.3.1 Dados de potencial e densidade de corrente para cada pico anódico de aços coloridos a diferentes tempos e a densidade de carga anódica total ($q_{t,\text{anod}}$) correspondente para todos os picos observados na primeira varredura positiva de cada amostra.....	54.
Tabela 4.3.2 Composição química obtida por XPS de filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais de 0,9 a 1,4 V.....	69.
Tabela. 4.3.3. Frações de O, Cr, Fe e Ni em relação à quantidade total de íons metálicos nos filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais de 0,9 a 1,4 V.....	70

SIMBOLOGIA

A	área
i	densidade de corrente
t'	período
q_a	carga anódica
q_c	carga catódica
qt	carga total
n	número de ciclos
E	potencial
v	velocidade de varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

RESUMO

No processo de colorimento de aços inoxidáveis, um filme de óxido, que exhibe cores de interferência, é formado sobre a superfície do metal. Nesse trabalho, filmes nanoporosos de óxido foram formados em aço inoxidável AISI 304L por colorimento eletroquímico em solução de H_2SO_4 5 M e CrO_3 2,5 M com diferentes tempos de eletrólise, utilizando-se o método de varredura triangular de corrente. Os filmes nanocristalinos de óxido tipo espinélio obtidos dessa forma foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica a 1 mV/s em Na_2SO_4 0,5 M. Uma vez que o aço colorido por 40 min apresenta três picos anódicos bem destacados, o efeito da polarização potenciodinâmica de -0,8 V até um potencial final entre 0,9 V e 1,4 V, em Na_2SO_4 0,5 M, sobre a morfologia e a composição desses filmes foi analisado mais detalhadamente.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que o processo de colorimento causa severo ataque ao contorno de grão. De acordo com as imagens de microscopia de força atômica (AFM), o filme de óxido é sempre nanoporoso e constituído por grânulos de dimensões nanométricas. Espectros de Raman indicam que os filmes de óxido consistem de um óxido misto tipo espinélio de $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$. Testes de voltametria cíclica confirmaram a grande área superficial desses filmes. A presença de vários picos anódicos nas voltametrias, juntamente com os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), evidenciaram que as espécies iônicas no filme não estão completamente oxidadas, o que possibilita o controle da composição química do mesmo por polarização simples. Os resultados experimentais mostraram que filmes de óxido produzidos por colorimento de aço inoxidável são promissores para aplicações em eletrocatalise e intercalação de íons lítio.

ABSTRACT

In the coloration process of stainless steels, an oxide film, which exhibits interference colors, is formed on the metal surface. In this work, nanoporous oxide films were formed on AISI 304L stainless steel by electrochemical coloring in 5 M H_2SO_4 and 2.5 M CrO_3 with different electrolysis times, using the triangular current scan method. The nanocrystalline spinel oxide films thus obtained were electrochemically characterized by cyclic voltammetry at 1 mV/s in 0.5 M Na_2SO_4 . Since the steel colored for 40 min exhibits three well defined anodic peaks, the effect of potentiodynamic polarization from -0.8 V to a final potential between 0.9 V and 1.4 V in 0.5 M Na_2SO_4 on the morphology and the composition of these films were analyzed in more detail.

Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the coloration process causes severe grain boundary attack. According to the atomic force microscopy (AFM) images, the oxide film is always nanoporous and constituted of nanometric granules. Raman spectra indicated that the oxide films consist of $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$ spinel. Cyclic voltammetry tests confirmed the large surface area of these films. The presence of several anodic peaks in the voltammeteries, along with the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results, evidenced that the ionic species in the film are not completely oxidized, thus enabling to control its chemical composition by simple polarization. The experimental results showed that the oxide films produced by coloration of stainless steel are promising for applications in electrocatalysis and ions lithium intercalation.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, cromo e outros elementos que possuem resistência à corrosão em muitos ambientes [1]. Na presença de oxigênio, os aços inoxidáveis formam um filme constituído principalmente de óxido de cromo, Cr_2O_3 , que apresenta como característica aderência, continuidade, alta resistividade elétrica e praticamente ausência de poros, que torna-o bastante protetor [2]. O aço inoxidável tem como vantagem garantir projetos esteticamente mais bonitos, por causa da grande variedade de acabamentos superficiais que pode ter, requerer baixa manutenção e possuir alta durabilidade [3]. A fim de aumentar a sua aplicabilidade, vários processos de coloração de aços inoxidáveis foram propostos, alterando sua cor natural de cinza claro para uma cor mais desejável para arquitetura e fins decorativos [1,4-12].

Inicialmente, os aços inoxidáveis eram coloridos por oxidação química [4]. Posteriormente, a fim de se obter melhor controle das condições experimentais, vários estudos foram realizados para desenvolver processos eletroquímicos de coloração [1, 5-7, 9,10, 13-15]. Todas as técnicas de coloração produzem filmes de óxidos uniformes, cuja espessura depende do tempo de imersão, da composição e temperatura da solução, assim como da condição da superfície do aço [4, 16, 17]. A cor do depósito está diretamente relacionada com a espessura da camada, devido à interferência da luz refletida nas interfaces filme de óxido/ar e aço/filme de óxido [4]. Esses filmes produzidos por coloração são nanoporosos e constituídos por espinélios de óxidos de cromo, ferro e níquel [18].

O caráter nanoporoso e nanocristalino destes filmes, assim como sua composição torna este material interessante para outras aplicações além da estética como, por exemplo, catalisadores e eletrodos para intercalação de íons lítio. Para se avaliar as reais possibilidades de aplicações desses materiais, entretanto, é necessária sua caracterização microestrutural e eletroquímica. Deve-se salientar que, não se encontram na literatura estudos referentes ao comportamento eletroquímico de filmes de óxido do tipo espinélio produzidos por colorimento. A análise desse comportamento é um passo necessário para determinar a viabilidade do uso desses materiais nas aplicações acima citadas.

Nesse trabalho, filmes porosos de óxido exibindo cores de interferência foram formados sobre o aço inoxidável AISI 304L pelo processo eletroquímico de varredura triangular de corrente em solução sulfocrômica de H_2SO_4 5 M e CrO_3 2,5 M. As camadas de óxido produzidas por colorimento foram analisadas por μ -Raman, MEV, XPS, AFM e por voltametria em Na_2SO_4 associada a análises com as técnicas supracitadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis

Aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, que contém basicamente ferro, carbono, em baixos teores, e 11% a 12% em massa de cromo, no mínimo [19]. Os aços inoxidáveis são largamente utilizados na indústria, pois são materiais de fácil processamento, custo relativamente baixo e que podem ser submetidos a diferentes operações de tratamento térmico, modificando, assim, as suas propriedades mecânicas. Isso possibilita a aplicação destas ligas nas mais variadas condições de serviço. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve basicamente à presença de cromo, o qual 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 base de 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 [1, 20].

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em três grupos, de acordo com suas características metalúrgicas. Os aços inoxidáveis austeníticos são aços não-magnéticos, que apresentam resistência à corrosão melhorada pela adição de níquel, elemento esse, que estabiliza a estrutura austenítica cúbica de face centrada (CFC) a temperatura ambiente. Os aços austeníticos não são endurecíveis por tratamento térmico, uma vez que a estrutura CFC é retida por resfriamento rápido em água, após aquecimento entre 1000°C e 1100°C [19]. Entretanto, quando submetidos à deformação mecânica a frio, sofrem encruamento que aumenta a resistência mecânica, atingindo altos valores de tensão de escoamento e de ruptura [21]. Os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos e não contêm níquel, apresentando, portanto, resistência à corrosão menor que a dos austeníticos. Os aços inoxidáveis martensíticos são magnéticos e, se temperados, podem atingir altas durezas e excelentes propriedades mecânicas [19].

2.2 Passividade em Aços Inoxidáveis

Há quase 100 anos que ligas de ferro-cromo estão no centro de pesquisas científicas devido a sua grande importância tecnológica. Para que essas ligas exibam passividade e

não se corroam atmosféricamente é necessário que elas tenham um teor mínimo de cromo de 11 a 12 % [22]. A formação de filmes passivos é comumente observada em metais de transição e suas ligas. No caso das ligas Fe-Cr e, em especial, dos aços inoxidáveis, a passividade é atribuída à formação de um filme de óxido rico em cromo [23]. A espessura dos filmes passivos em aços inoxidáveis cresce linearmente com o potencial aplicado. Entre os fatores que influenciam as características e a estabilidade do filme passivo, encontram-se o potencial, a presença de halogenetos no eletrólito, o pH e a temperatura [24]. A qualidade do filme protetor depende fundamentalmente das propriedades de transporte dos elétrons e dos íons, da composição e da estrutura do filme, as quais determinam a velocidade de dissolução do metal passivado em um meio específico [25].

A Figura 2.2.1 mostra a natureza da passivação de metais e de ligas descrita por meio de uma curva de polarização anódica (densidade de corrente versus potencial) em uma região de transição do estado ativo para o estado passivo [20].

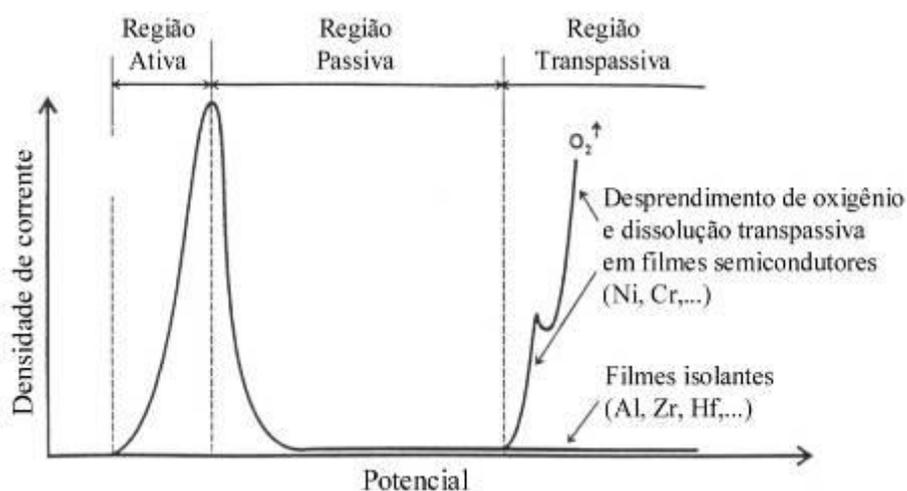


Fig. 2.2.1. Curva de polarização anódica (densidade de corrente versus potencial) de um material metálico que exibe passividade [20].

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 [20].

A região passiva normalmente se estende por uma faixa significativa de potencial. Na região transpassiva, a densidade de corrente aumenta outra vez, como consequência, principalmente, do desprendimento de oxigênio, mas também, de um aumento da dissolução do metal. 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. A reação de desprendimento de oxigênio requer que o filme passivo tenha propriedades semicondutoras [20, 26, 27].

2.2.1 Estrutura e Composição de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis

A composição química, a estrutura, a morfologia e a espessura de filmes de óxido dependem da natureza do metal, do pH do eletrólito em que o metal é passivado, da temperatura e do potencial eletroquímico. Na maioria das vezes, o filme passivo é amorfo e o crescimento do filme não tem epitaxia com o substrato. Consequentemente, esses filmes são mais homogêneos do que os filmes cristalinos. Por exemplo, os filmes formados sobre as ligas de ferro-cromo em ácido sulfúrico são amorfos, enquanto que aqueles formados sobre o ferro são cristalinos [28].

Nos aços inoxidáveis e em ligas inoxidáveis à base de níquel, normalmente descreve-se o filme passivo como sendo constituído por duas camadas: uma interna, rica em óxido de cromo (Cr_2O_3), em contato com o substrato metálico, e outra externa, composta por óxidos e hidróxidos de ferro, desenvolvida na região da interface do filme/eletrólito (certas quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+}) [25, 29, 30]. A camada interna funciona como uma barreira contra a corrosão, enquanto que a camada hidratada 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 [20]. O enriquecimento de cromo na interface metálica ocorre porque o mecanismo de formação do filme 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, permanecendo próximo à interface metal óxido. Como nem todo ferro se dissolve no eletrólito, o filme fica mais rico em ferro próximo à superfície do óxido. Esses filmes possuem tipicamente espessuras entre 2 e 3 nm, podendo ficar na faixa de 1 a 10 nm, de acordo com as condições em que o filme se formou e também da composição do aço [20, 30, 31]. Alguns

estudos [33, 34] de filmes formados em soluções ácidas indicam que não há, de fato, uma separação bem definida em duas camadas no filme. Na verdade, os filmes passivos em aços inoxidáveis são misturas de óxidos, espinélios e hidróxidos com uma maior concentração de íons Cr^{3+} próxima a interface metal óxido, que decresce em direção à superfície do óxido. Por outro lado, o perfil de concentração dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é exatamente o oposto com enriquecimento desse metal próximo à superfície do filme. Igualmente, os hidróxidos são encontrados na superfície, a qual se apresenta, quase sempre, parcialmente hidratada [21, 31, 32].

2.2.2 Propriedades Eletrônicas de Filmes Passivos em Aços Inoxidáveis

A qualidade do filme protetor depende principalmente das propriedades de transporte dos elétrons e dos íons, da composição e estrutura do filme, as quais determinam a velocidade de dissolução do metal passivado em um meio específico [25].

Uma vez que possuem uma região interna rica em óxido de cromo e uma região externa rica em óxidos e hidróxidos de ferro, os filmes passivos finos formados espontaneamente sobre aços inoxidáveis exibem propriedades semicondutoras do tipo p e do tipo n associadas, respectivamente, aos óxidos de cromo e ferro [33]. A estrutura eletrônica dos filmes é determinada pela presença de uma heterojunção p-n, na qual as regiões de carga espacial estão localizadas nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito. Filmes de óxidos crescidos termicamente a temperaturas entre 50 e 450 °C sobre aço inoxidável AISI 304 revelam comportamento semicondutor similar ao dos filmes finos, obviamente, com maiores espessuras e graus de cristalinidade e densidades de dopantes distintas [34, 35]. O mesmo pode ser dito sobre filmes formados sobre aço inoxidável em tampão borato [33-40]. No caso, verificou-se, por medidas de capacitância, que os filmes passivos formados em aço inoxidável AISI 304 e em ligas Fe-Cr ($0 < \text{Cr} < 30\%$) se comportam, respectivamente, como semicondutores do tipo n e tipo p nas faixas de potencial acima e abaixo do potencial de banda plana na curva de Mott-Schottky. Os autores apresentaram um modelo de estrutura eletrônica para estes filmes que justifica a existência dos dois tipos distintos de semicondutividade e a diferença na composição química ao longo da espessura do filme.

A análise por Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) indica que as propriedades semicondutoras dessas ligas são consequência das regiões de óxido de ferro e de cromo, que podem ser comparadas a uma heterojunção do tipo p-n com lacunas de banda

diferentes. Esta heterojunção é formada por um semicondutor do tipo p de lacuna estreita e um semicondutor de lacuna larga tipo n, sendo que as regiões de carga espacial se comportam como regiões de acumulação e deficiência de carga. Uma vez que na região linear do diagrama de Mott-Schottky correspondente ao comportamento capacitivo de um semicondutor tipo p o declive das retas se torna maior com o aumento da concentração de cromo, conclui-se que o óxido de cromo, situado na parte interna do filme, está intimamente ligado à região do tipo p. Por outro lado, a região de comportamento do tipo n não depende da quantidade de cromo na liga, mas apenas da quantidade de ferro, o que mostra que esse elemento está relacionado à propriedade do tipo n do filme [36].

Estudos realizados em solução tampão borato mostram que a estrutura eletrônica em aço inoxidável pode ser descrita por um modelo de bicamada composto por uma região externa do tipo n de óxido e hidróxido de ferro (próximo da solução) e uma região interna de óxido de cromo do tipo p (próximo ao substrato metálico) [33, 36, 41].

2.3 Tratamentos Superficiais de Aços Inoxidáveis

2.3.1 Coloração de Aços Inoxidáveis

O processo de colorimento em aços inoxidáveis consiste no crescimento de filmes de óxidos em sua superfície, que exibem cores de interferência. Esses materiais são, basicamente, utilizados em aplicações arquitetônicas e decorativas [4, 42]. No fenômeno de interferência, parte da luz incidente é refletida na superfície do filme de óxido, enquanto outra parte refrata através do filme e reflete na interface metal/óxido (Fig. 2.3.1.1). A distância adicional percorrida pela luz no interior do óxido é diferente, conforme a espessura da camada e, pode provocar defasagem entre as ondas de luz. Desta maneira, os vários comprimentos de ondas presentes na luz visível sofrem interferência em diferentes intensidades, possibilitando a predominância de determinados comprimentos de onda, que serão responsáveis pela sensação de cor. A cor resultante, portanto, é determinada basicamente pela espessura da camada de óxido, mas também varia com o ângulo de incidência da luz [19].

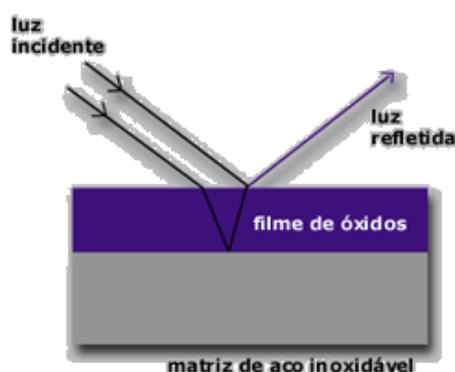


Fig. 2.3.1.1 Fenômeno de cor de interferência em filme de óxido no aço.

Apesar da maioria das aplicações do aço inoxidável colorido ter finalidade estética e decorativa, existem certas aplicações técnicas, que fazem uso da cor para atingir maior praticidade ou explorar suas propriedades. Exemplos típicos são instrumentos cirúrgicos, que podem ser mais facilmente identificados por grupos de cor e painéis de coletores solares, que se beneficiam da maior absorção de luz e calor pelas cores escuras (preto e azul) [19]. O bem sucedido desempenho e a confiabilidade desses filmes de interferência são limitados pela sua resistência à ação de lavagem durante operações rotineiras de limpeza [15]. Além do fator estético conferido aos aços inoxidáveis, os filmes de óxidos coloridos podem melhorar a resistência à corrosão do aço [42, 43].

2.3.2 Processos de coloração

A coloração de aço inoxidável pode ser obtida por processo químico ou eletroquímico, ambos resultando na formação de um filme de óxido/hidróxido poroso, rico em cromo [4, 12, 16, 17]. Evans et al. [44] desenvolveram o processo químico (INCO) para produzir filmes de óxido coloridos sobre aço inoxidável. Esse processo consiste na formação do filme colorido sobre o aço inoxidável quando este é imerso em uma solução concentrada de H_2SO_4 5 M e CrO_3 2,5 M, mantida a uma temperatura de $70^\circ C$. Ocorrem reações espontâneas de dissolução controlada na superfície do aço inoxidável formando um filme aderente, colorido e insolúvel no meio em que foi formado. As cores desenvolvidas podem variar de dourado, vermelho, azul ou verde, dependendo do tempo de imersão, dos componentes e concentração da solução e temperatura [4].

A fim de se obter melhor controle das condições experimentais, vários estudos foram realizados, posteriormente, com o objetivo de desenvolver processos eletroquímicos de coloração [6, 7, 10].

O processo proposto por Ogura et al. [6] consiste na coloração eletroquímica de aços inoxidáveis em solução de ácido crômico e ácido sulfúrico, a temperatura ambiente por pulsos alternados de potencial. Nesse processo, os pulsos são aplicados de maneira que os potenciais E_1 e E_2 correspondam àqueles da região passiva e do início da região transpassiva, respectivamente. O intervalo de tempo entre os pulsos varia 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. A espessura do filme aumenta linearmente com o tempo total de eletrólise. Verificou-se também que com o aumento da espessura do filme de óxido, sua cor varia de dourado, azul, verde e vermelho.

Ogura et al. [7] também propuseram a coloração de aços inoxidáveis pelo processo de varredura triangular de corrente a temperatura ambiente. Nesse processo, durante a etapa anódica da varredura, a corrente aumenta até atingir um valor máximo (I_{max}), na região transpassiva, aonde ocorre a dissolução forçada do aço inoxidável com a liberação de íons Cr^{6+} no eletrólito. A corrente, então, decresce, chegando a valores catódicos até atingir um valor mínimo (I_{min}). Nessa etapa, os íons Cr^{6+} da solução são reduzidos a íons Cr^{3+} , que se depositam novamente na superfície do material. No processo de colorimento, obviamente, não apenas íons de Cr são incorporados no filme, mas quaisquer íons metálicos presentes na liga, que, em algum momento da eletrólise, se dissolveram na solução. Os autores verificaram que a espessura do filme formado varia linearmente com o tempo total do processo e com o logaritmo do espaço entre duas ondas triangulares (período da onda). Estudando os valores ótimos de densidade de corrente máxima e mínima (i_{max} e i_{min}), os autores constataram que os filmes de óxido com máxima espessura foram obtidos para valores de i_{max} e i_{min} , respectivamente, de 2 mA cm^{-2} e $-0,81 \text{ mA cm}^{-2}$ com período de 2,5 s. Os processos propostos pelos autores têm a vantagem de poderem ser realizados à temperatura ambiente, minimizando problemas como exaustão de poluentes.

Wang e Duh [9] realizaram colorações de aços inoxidáveis pelo método de pulsos alternados de corrente, o qual consiste na imersão da amostra de aço inoxidável em solução de ácido crômico e ácido sulfúrico a temperaturas entre $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando-se densidades de corrente anódica de $0,2 \text{ mA dm}^{-2}$ por 6 s e catódica de $-0,6 \text{ mA dm}^{-2}$ por 2 s.

A cor resultante também é função do tempo de eletrólise, sendo que no colorimento a temperatura de 80° C se obtém os melhores resultados, com alta eficiência de produção e elevado grau de cromaticidade.

Fugimoto et al. [10-12, 45] desenvolveram um método adicional de colorimento que consiste em colorir o aço inoxidável a temperaturas entre 50 °C e 80 °C, usando soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 M e 5 M . Esses estudos mostraram que o crescimento do filme de óxido é obtido rapidamente, modulando-se os potenciais da onda quadrada entre os potenciais da região ativa do cromo e do ferro e da região transpassiva do cromo. A formação dos filmes pode ser classificada em dois processos, denominados anódico e catódico, de acordo com os potenciais aplicados. No filme formado pelo processo anódico, ferro e cromo dissolvem ativamente, no potencial mais baixo da onda quadrada (E_L), em Fe²⁺ e Cr²⁺ e, então, os íons se oxidam novamente no potencial mais alto (E_H), na região passiva, para se tornarem, principalmente, óxido de Cr³⁺. No processo catódico, ferro e cromo dissolvem no potencial mais alto da onda quadrada (E_H), que está na região transpassiva, formando então íons Cr⁶⁺, os quais são reduzidos em óxido de Cr³⁺ no potencial mais baixo (E_L), na região passiva. 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 FeCr₂O₄, 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 [12].

Estudos desenvolvidos por Conrado et al. [46], mostraram um novo processo de colorimento de aço inoxidável baseado na superposição de sinais AC e DC. O processo consiste na imersão da amostra de aço em solução H₂SO₄ (5,0 mol/L) e CrO₃ (2,5 mol/L) polarizada num dado potencial da região passiva do aço nesta solução, ao qual é superposto um sinal ac em uma dada frequência e amplitude. Os filmes de óxidos produzidos por este processo apresentaram cores uniformes e espessuras comparáveis àqueles obtidos pelos métodos de varredura triangular de corrente [7] e de pulsos alternados de potencial [6].

Além do fator estético conferido aos aços inoxidáveis, os filmes de óxidos coloridos crescidos utilizando solução de ácido crômico e sulfúrico protegem o aço inoxidável frente à corrosão [1, 42, 47].

Wang et al. [42] investigaram o comportamento à corrosão por pite dos filmes de aço inoxidável colorido pelos processos químico, químico + endurecimento (o endurecimento é realizado para tornar os filmes coloridos menos suscetíveis a manchas, impressões digitais e aumentar a resistência à abrasão) e eletroquímico de pulso de corrente, em solução de HCl usando medidas de polarização anódica e de impedância eletroquímica. Esses estudos mostraram uma melhoria da resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis coloridos por processos químico, eletroquímico de pulso de corrente e químico + endurecimento, nessa ordem.

Conrado et al. [3] realizou testes acelerados através de curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de H_2SO_4 0,5 M e NaCl 0,6 M em filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço inoxidável pelo processo de pulsos alternados de potencial em diferentes amplitudes. Os resultados mostraram que filmes de óxidos coloridos crescidos com amplitude de potencial de 0,42 V são mais resistentes à corrosão por pites do que os crescidos com amplitude de potencial de 0,44 V. Foi investigada a resistência à corrosão uniforme e por pites de aços coloridos por pulsos de potencial alternado, concluindo-se que todas as amostras coloridas são menos suscetíveis à corrosão uniforme. Por outro lado, a resistência à corrosão por pites é praticamente a mesma para amostras coloridas e não-coloridas. Além disso, os filmes de óxido crescidos com amplitude de potencial de 0,42 V e 0,44 V apresentaram menor taxa de corrosão uniforme do que os formados com outras amplitudes de potencial.

Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em NaCl 0,62 M para amostras coloridas e não coloridas mostraram que filmes de óxidos coloridos tem efeito protetor contra corrosão por pite, independente do método de colorimento usado. Dados de espectroscopia de impedância eletroquímica associados aos testes de imersão realizados em 0,4 mol/L HCl mostram que independente do método de coloração utilizado, os filmes de óxido colorido apresentam um efeito protetor contra a corrosão por pites somente nas primeiras horas de exposição. No entanto, para os tempos de exposição mais longos, entre 8-10 h as amostras de aço coloridas ou não coloridas apresentaram comportamento semelhante [47].

Aços inoxidáveis ABNT 304 antes e após colorimento por processo eletroquímico de corrente pulsada foram expostos em atmosferas marinha e urbana por períodos de um e três anos, respectivamente. Foram testados quatro tipos de amostras: com acabamento mecânico escovado antes e após colorimento até se obter cor de bronze e com acabamento brilhante antes e após colorimento até se obter cor verde. Os parâmetros avaliados foram

presença de manchas e pites e alterações de cor e brilho. Não foram observadas alterações da aparência das amostras expostas no ambiente urbano. Já na atmosfera marinha foi constatada a presença de manchas e pites superficiais após seis meses de exposição nas amostras sem coloração, que se intensificaram com o tempo. Nas amostras coloridas o aparecimento de pites e manchas ocorreu após um ano de exposição e em proporção bem menor que nas amostras sem coloração. Os resultados obtidos indicam que os filmes de coloração crescidos na superfície do aço inoxidável aumentam a proteção do aço inoxidável frente à corrosão dos agentes atmosféricos [48].

2.3.3 Mecanismo de crescimento do filme de óxido

O crescimento do filme de óxido nos diferentes processos de colorimento de aços inoxidáveis pode ser explicado pelo mesmo mecanismo proposto para o processo convencional de oxidação química a altas temperaturas [6].

O aço dissolve-se preferencialmente nas regiões anódicas, enquanto os íons Cr^{6+} da solução são reduzidos a íons Cr^{3+} nas regiões catódicas; os íons Cr^{3+} formados nas reações de oxidação do aço e de redução dos íons Cr^{6+} da solução são hidrolisados e um filme de óxido rico em cromo precipita sobre o aço [4]. Como a concentração de íons metálicos gerados eletroquimicamente é muito maior do que a obtida quimicamente, o tempo necessário para a formação de uma determinada espessura do filme colorido é consideravelmente encurtado. Além disso, a característica e brilho dos filmes eletroquimicamente coloridos são comparáveis aqueles obtidos quimicamente [4].

Evans [4] propôs um modelo para o processo de colorimento onde o filme é formado por um processo de dissolução e precipitação. A reação foi separada em estágios distintos e a duração de cada estágio definida por uma curva de potencial versus tempo, conforme mostrado na Fig. 2.3.3.1.

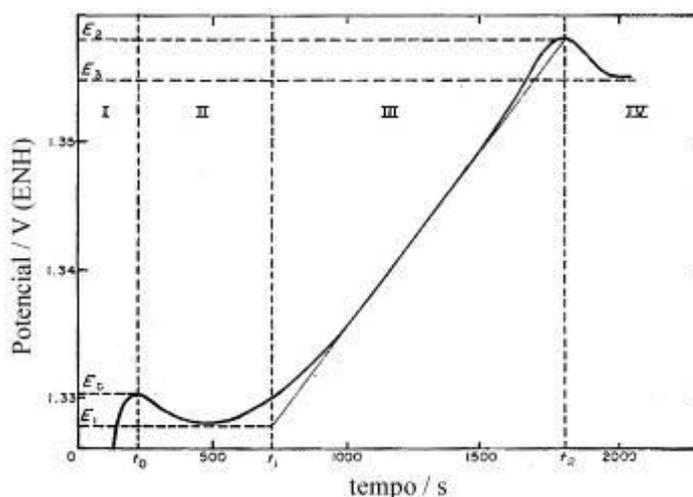


Fig. 2.3.3.1 Curva de potencial versus tempo durante o colorimento de uma amostra de aço inoxidável em uma solução aquosa contendo CrO_3 e H_2SO_4 a temperatura de 70°C [4].

No estágio I, o potencial aumenta rapidamente até um máximo, designado E_0 no tempo t_0 . Neste estágio, o aço é polarizado na região transpassiva quando é imerso na solução altamente oxidante e, tanto o filme de óxido originalmente presente na superfície do aço, como também o aço logo abaixo deste filme começa a se dissolver como uma consequência da reação anódica. Simultaneamente, a reação catódica ocorre produzindo íons Cr^{3+} na interface metal/solução.

No estágio II, o potencial diminui ligeiramente até um mínimo, E_1 , e começa a aumentar novamente, enquanto que, no estágio III, o potencial aumenta quase que linearmente com o tempo até atingir um máximo, E_2 . Em t_0 a concentração de íons M^{z+} e Cr^{3+} na interface metal/solução atinge um valor crítico, a solubilidade do espinélio rico em cromo é excedida e o filme de óxido é formado.

No estágio III, o filme continua crescendo acompanhado por um aumento do potencial até t_2 (final do estágio III), onde o potencial do aço atinge um valor máximo, E_2 , e depois diminui ligeiramente para um potencial E_3 , que se mantém praticamente inalterado no restante do processo. Durante o estágio IV ocorre a dissolução do filme de interferência e a sua cor torna-se mais amarronzada e a textura do filme mais granular [4].

2.3.4 Características dos filmes de óxidos coloridos por processos químicos e eletroquímicos

No método químico proposto por Evans [4], as cores obtidas variam de marrom pouco visível, dourado, azul, roxo, verde, nessa ordem, à medida que a espessura do filme aumenta de 80 nm até 400 nm.

Estudos utilizando a técnica de XPS em filmes de óxidos coloridos com diferentes espessuras revelam que os filmes são compostos principalmente por ferro, cromo e oxigênio e que as espécies presentes no filme em diferentes estados de valência (Cr^{3+} , Cr^{2+} , $\text{Cr}^{4+}/^{5+}$ e Cr^{6+}) [16]. 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 reproduzidos na estrutura do filme [4]. Além disso, o filme possui uma estrutura de espinélio e é bastante hidratado [17].

Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) 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 %. O tamanho dos poros (em torno de 10 a 20 nm) e sua distribuição não variam com a espessura dos filmes [4, 16, 17].

As várias cores obtidas visualmente para amostras de aço inoxidável AISI 304 coloridas pelo processo químico e eletroquímico usando diferentes tempos de eletrólise ou imersão são listadas nas Tabelas 2.3.5.1 e 2.3.5.2. Percebe-se claramente que as cores obtidas dependem do tempo de imersão e do método de colorimento utilizado. Enquanto as cores das amostras coloridas eletroquimicamente são predominantemente dourado, vermelho e azul, as amostras coloridas quimicamente são menos variadas, sendo a maioria marrom [47].

Tabela.2.3.5.1. Cores obtidas visualmente dos filmes de óxidos crescidos em amostras de aço inoxidável AISI 304 usando os processos de pulsos alternados de potencial e varredura triangular de corrente em diferentes tempos de eletrólise [47].

Cores visuais		
t/ min	Processo de pulso alternado de potencial ($E_2 - E_1 = 0,41$ V)	Processo de varredura triangular de corrente
10	dourado	marrom
15	marrom	azul avermelhado
20	marrom	azul
25	azul	azul esverdeado
30	azul esverdeado	dourado esverdeados
35	verde	dourado
40	verdes dourado	marrom
50	marrom	marrom avermelhado

Tabela. 2.3.5.2. Cores obtidas visualmente de filmes de óxido crescidos em amostras de aço inoxidável usando processo químico por diferentes tempos de imersão [47].

t/ min	Cor obtida visualmente
16	azul
19	marrom
22	azul avermelhado
24	marrom
26	marrom
27	marrom esverdeado

A cor dos filmes de óxido crescidos em aço inoxidável pode ser determinada por colorimetria. A colorimetria é a técnica, que busca, com o auxílio de modelos matemáticos, descrever, quantificar e simular a percepção da cor pelo homem. É a interação da luz com os materiais que, como sensação, é percebida pelo olho e interpretada pelo cérebro como cor. Por colorimetria, além da cor, é possível estimar a espessura dos filmes com medidas de reflectância na região do visível entre 400 nm e 700 nm [47]. Na Figura 2.3.5.1 é apresentado um típico diagrama de coordenadas cromáticas obtido por refletância para

amostras coloridas por diferentes tempos de eletrólise pelo método de varredura triangular de corrente.

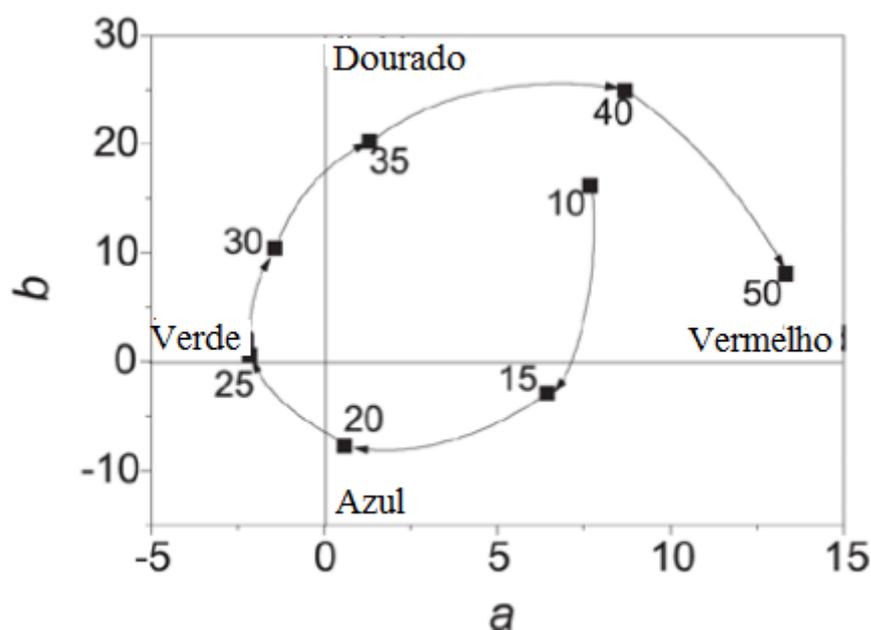


Fig. 2.3.5.1. Coordenadas cromáticas de filmes de óxidos crescidos no aço inoxidável AISI 304 usando o método de varredura triangular de corrente para diferentes tempos de eletrólise (indicado ao lado dos pontos, em min) [47].

Lin e Duh [8] utilizaram AES para analisar filmes de óxidos formados pelo processo de pulsos alternados de corrente e encontraram que a concentração de ferro nos filmes coloridos é menor que no substrato e diminui com o tempo de eletrólise empregado. Entretanto, a variação da concentração de cromo e níquel entre as interfaces metal/filme e filme/eletrólito é negligenciável. Argumenta-se que o ferro é a primeira espécie a se envolver na reação anódica. Medidas feitas por AES e análises por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) dos perfis dos filmes de óxido coloridos determinaram que as espessuras dos filmes coloridos são proporcionais à carga total aplicada por unidade de área. As espessuras dos filmes coloridos pelo processo de pulsos de corrente e pelo processo químico são semelhantes. Além disso, verificou-se que os íons CrO^+ e FeO^+ estão presentes nos filmes coloridos e que suas concentrações aumentam à medida que o tempo de coloração é aumentado.

Fujimoto et al. [11,12, 45] investigaram o crescimento e as propriedades dos filmes de óxidos coloridos sobre aço inoxidável crescidos por pulsos de potencial de onda quadrada em solução de ácido sulfúrico a temperaturas entre 50 e 80 °C. A técnica de

microscopia eletrônica de transmissão revelou que o filme de óxido é composto por cristais finos e é uniforme na direção da espessura. O filme também pode apresentar estrutura de filme poroso e a espessura observada por MET foi de aproximadamente 40 nm. Os filmes são espessos e porosos, sendo constituídos de grãos nanocristalinos com diâmetro variando de 20 a 30 nm e que possuem muitos caminhos de difusão interligados, permitindo, assim, que íons e água penetrem facilmente. Destaca-se ainda que os filmes são compostos de óxido tipo espinélio, ou seja, Cr_2FeO_4 [12]. Os autores mostraram utilizando análises de XPS e impedância eletroquímica, que os filmes de óxidos crescidos por processo catódico (quando os potenciais mais baixo e mais alto da onda quadrada estão nas regiões passiva e transpassiva do cromo, respectivamente) são compostos de um filme passivo fino interno (óxido complexo de ferro e cromo) e um filme espesso e poroso externo que parece ser formado por partículas de espinélio nanocristalino FeCr_2O_4 recoberto com um filme de hidróxido ou óxido de cromo desordenado. Além disso, os autores mostraram que os filmes crescidos por processo anódico (quando os potenciais mais baixo e mais alto da onda quadrada estão nas regiões ativa e passiva do cromo, respectivamente) exibem comportamento semicondutor do tipo p.

Amostras de aço inoxidável AISI 304 coloridas em solução de H_2SO_4 5 M e CrO_3 2,5 M pelo processo de pulsos alternados de potencial com amplitude de 0,41 V, 0,42 V e 0,43 V apresentaram filmes de óxidos cujas espessuras aumentaram linearmente com o tempo de eletrólise, na faixa de 80 a 370 nm. As mesmas amostras coloridas pelo processo de varredura triangular de correntes apresentaram filmes de óxidos com espessuras entre 60 e 230 nm [3]. Para os filmes de óxidos obtidos através da superposição de sinais ac e dc apresentaram cores uniformes, entretanto, as cores não variam muito de tonalidade e as espessuras ficaram próximas a 120 e 230 nm [46].

O filme de óxido crescido sobre o aço inoxidável pelo método de varredura triangular de corrente é altamente poroso e homogêneo em termos de comportamento de impedância. O tratamento de endurecimento realizado nesse filme leva à formação de uma camada de óxido de cromo sobre o óxido poroso original. O filme final é mais espesso, menos hidratado e menos poroso do que o formado originalmente pelo método de varredura triangular de corrente. Análises de XPS indicaram que o cromo é incorporado no filme na forma de Cr^{3+} , ferro e níquel também estão presentes no filme, mas aparentemente apenas na camada interna, formada pelo método de varredura triangular de corrente. Espectros de impedância em condições não corrosivas revelaram uma constante de tempo de alta frequência associada à camada originada do processo de endurecimento [43].

Segundo Kikuti et al. [47], filmes de óxidos crescidos pelo método de pulsos alternados de potencial e métodos químicos apresentam valores de espessura na faixa de 70 a 400 nm, enquanto que nos filmes de óxidos crescidos pelo método de varredura triangular de corrente os valores estão na faixa de 70-250 nm.

Os filmes de óxidos crescidos em aço inoxidável AISI 304 pelos processos de tratamento químico, pulso de potencial de onda quadrada e varredura triangular de corrente em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico foram estudados por MET, espectrometria de Raman, XPS e MEV. Segundo Taveira et al. [37], a morfologia e a estrutura dos filmes formados por todos os processos de colorimento são relativamente similares e um óxido do tipo espinélio $(\text{Fe, Ni})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$, nanocristalino altamente poroso é sempre formado. Os filmes de óxidos são constituídos de grãos alongados que possuem tamanhos médios diferenciados, variando de aproximadamente 11 X 5 nm, para o processo químico e 13 X 8 nm, para o processo de varredura triangular de corrente. Esses mesmos autores concluíram também que a composição não é uniforme, com o teor de Cr diminuindo e o teor de Fe e grau de hidratação aumentando da interface metal/óxido para a superfície exterior do óxido, enquanto o teor de Ni é constante e semelhante ao seu valor na liga do substrato.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de aço inoxidável AISI 304L com acabamento 2B, obtidas a partir de chapas de aço laminadas a frio, tratadas termicamente, decapadas quimicamente seguido de um leve passo final de encruamento em cilindros brilhantes fornecidas pela ACESITA, com as seguintes composições:

Tabela. 3.1.1. A composição de chapas de aço em porcentagem de massa.

Fe	Cr	Ni	C	Mo	Mn	Si	Outros
71,19	18,04	8,76	0,02	0,02	1,35	0,45	0,17

As chapas de espessura de 2,5 mm foram cortadas em tiras menores, medindo aproximadamente 25 X 10 mm. Após o corte, as amostras foram lixadas da granulometria #500 até #4000 e polidas em pasta de diamante de 1 μm . Logo a seguir, foi realizada a limpeza das amostras com etanol e água destilada e desionizada e secagem com ar frio.

Para o processo de coloração utilizou-se uma solução aquosa contendo H_2SO_4 5 M (Fmaia, 98%) e CrO_3 2,5 M (Synth, 98%). Nessa solução o CrO_3 encontra-se no limite de saturação e durante o preparo da solução esse deve ser totalmente dissolvido em quantidade adequada de água destilada antes da adição do ácido sulfúrico, que é feita gota a gota e sob agitação constante. As soluções aquosas utilizadas para os ensaios de voltametria cíclica foram Na_2SO_4 0,1 e 0,5 M (Fmaia, 99%). Todas as soluções utilizadas nesse trabalho foram preparadas com água destilada e desionizada.

3.2 Métodos

3.2.1 Processo Eletroquímico de Coloração do Aço Inoxidável 304L

O processo de colorimento foi realizado em uma célula eletroquímica, utilizando uma amostra de aço inoxidável como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de Pb, e um eletrodo de referência de sulfato de mercúrio com solução saturada de K_2SO_4 , conforme esquematizado na Fig.3.2.1.1.

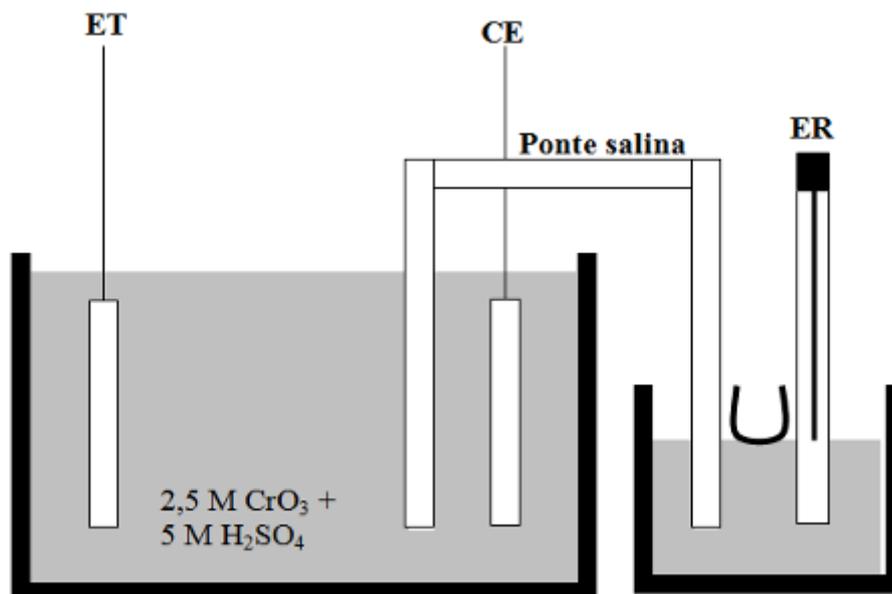


Fig. 3.2.1.1. Desenho esquemático da célula utilizada no colorimento do aço inoxidável AISI 304L.

O colorimento das amostras de aço inoxidável foi realizado pelo método de varredura triangular de corrente, que consiste na aplicação de ondas triangulares com densidades de corrente máxima ($i_{\text{máx}}$) e mínima ($i_{\text{mín}}$) de 2 mA/cm^2 e $-0,81 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente, e um período (t') de 5 s [7], conforme mostrado na Figura 3.2.1.2. No caso, uma área da amostra do aço inoxidável em torno de $1,2 \text{ cm}^2$ foi delimitada com laca nitrocelulósica. A velocidade de varredura foi calculada de acordo com a área exposta da amostra para cada experimento. A amostra foi, então, imersa na solução eletrolítica de H_2SO_4 5 M e H_2CrO_4 2,5 M (adicionado como CrO_3) a temperatura ambiente, juntamente com o contra eletrodo de chumbo, sendo polarizada com um potenciostato/galvanostato marca Autolab/PGSTAT 30 da Eco Chemie.

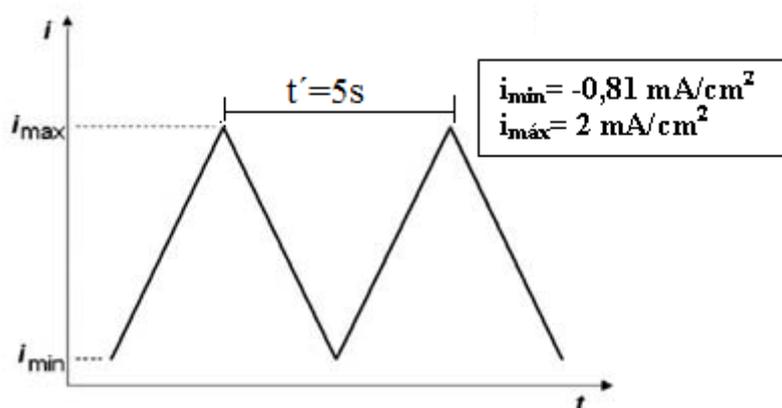


Fig. 3.2.1.2. Esquema da programação de varredura triangular de corrente.

As amostras foram coloridas em tempos de eletrólise de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Depois de terminada a eletrólise, a amostra era sempre lavada com água destilada e desionizada, álcool isopropílico e seca com ar frio.

3.2.2 Comportamento Eletroquímico de aço inoxidável AISI304L soluções de colorimento e de aços eletrocoloridas em Na_2SO_4

Para os ensaios de voltametria cíclica foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com uma grade de platina como contra-eletródo e um eletrodo de sulfato de mercúrio com solução saturada de K_2SO_4 (Merck) como eletrodo de referência. Este apresenta potencial de equilíbrio de +650 mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Todos os potenciais citados nesse trabalho se referem ao eletrodo normal de hidrogênio.

Primeiramente, foram realizadas voltametrias cíclicas com amostras de aço inoxidável AISI304 L na solução de colorimento e em solução contendo apenas 5,0 M de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 1mV/s, indo de -0,8 V a 1,7 V. Ensaios de voltametria cíclica também foram realizados em solução de Na_2SO_4 0,5 M com as amostras de aço inoxidável antes e após o colorimento a diferentes tempos, indo de -0,8 V até 1,7 V a 1mV/s. Ensaios voltamétricos também foram realizados nos filmes de óxido crescidos sobre o aço inoxidável durante 40 minutos em Na_2SO_4 0,5 M por polarização

potenciodinâmica de -0,8 V até um potencial final, entre 0,9 e 1,4V. Os experimentos eletroquímicos foram feitos à temperatura ambiente, utilizando-se novamente o potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT 30 da Eco Chemie controlado pelo programa GPES.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das amostras coloridas por diferentes tempos e após serem submetidas à polarização potenciodinâmica foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM- 6060, com tensão máxima de 20 kV.

3.2.4 Microscopia de Força Atômica

A técnica de Microscopia de Força Atômica, uma importante ferramenta para a investigação de estruturas nanométricas, foi utilizada para analisar imagens de topo da superfície de óxidos coloridos crescidos em amostras coloridas por diferentes tempos e amostras após serem submetidas à polarização potenciodinâmica, utilizando um microscópio de força atômica da marca Shimadzu, modelo SPM 9500 J3.

As imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica operando no modo contato com sondas de nitreto de silício modelo OMCL – TR800PSA, marca Olympus e scanner de 125 μ m.

3.2.5 Espectroscopia de Raman

A composição química das amostras também foi analisada utilizando espectrometria de Raman. Os espectros de Raman foram obtidos usando um espectrômetro Dilor–Jobin Yvon acoplado a um microscópio ótico Olympus BX60M. A fonte de excitação utilizada foi radiação de 632,8 nm obtida de um laser de hélio-neônio de 9 mW, com tempo de exposição de 30 s e 3 acumulações em um intervalo de 200 a 1500 cm^{-1} .

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) foi utilizada para identificar a composição química e, também o estado de oxidação dos elementos

constituintes dos filmes após serem submetidos à polarização potenciodinâmica. Para as análises de XPS foram utilizados uma estação Omicron-SPHERA, usando radiação Al - K α (1486,6 eV). O ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). Os espectros gerais foram registrados com passagem de energia de 50 eV. As demais regiões foram registradas com uma resolução maior (passagem de energia de 20 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons em relação à superfície da amostra foi fixado em 53 ° para todas as medições.

3.2.7 Medidas de Coordenadas Cromáticas

Foram realizadas medidas de coordenadas cromáticas em amostras coloridas por diferentes tempos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro, marca Minolta, modelo 2600D. O espectrofotômetro consiste de uma lâmpada que emite um feixe de luz branca sobre uma amostra. A luz refletida pela amostra passa então por uma rede de difração e em seguida é captada por diversos detectores, um para cada comprimento de onda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico do aço inoxidável AISI 304L

Primeiramente, foi analisado o comportamento eletroquímico do aço inoxidável AISI 304L na solução de colorimento, CrO_3 2,5 M + H_2SO_4 5 M, e nos eletrólitos de Na_2SO_4 0,5 M e H_2SO_4 5 M, os quais não contêm o ânion cromato. Os resultados são mostrados nas voltametrias cíclicas das Figs. 4.1.1 a 4.1.3.

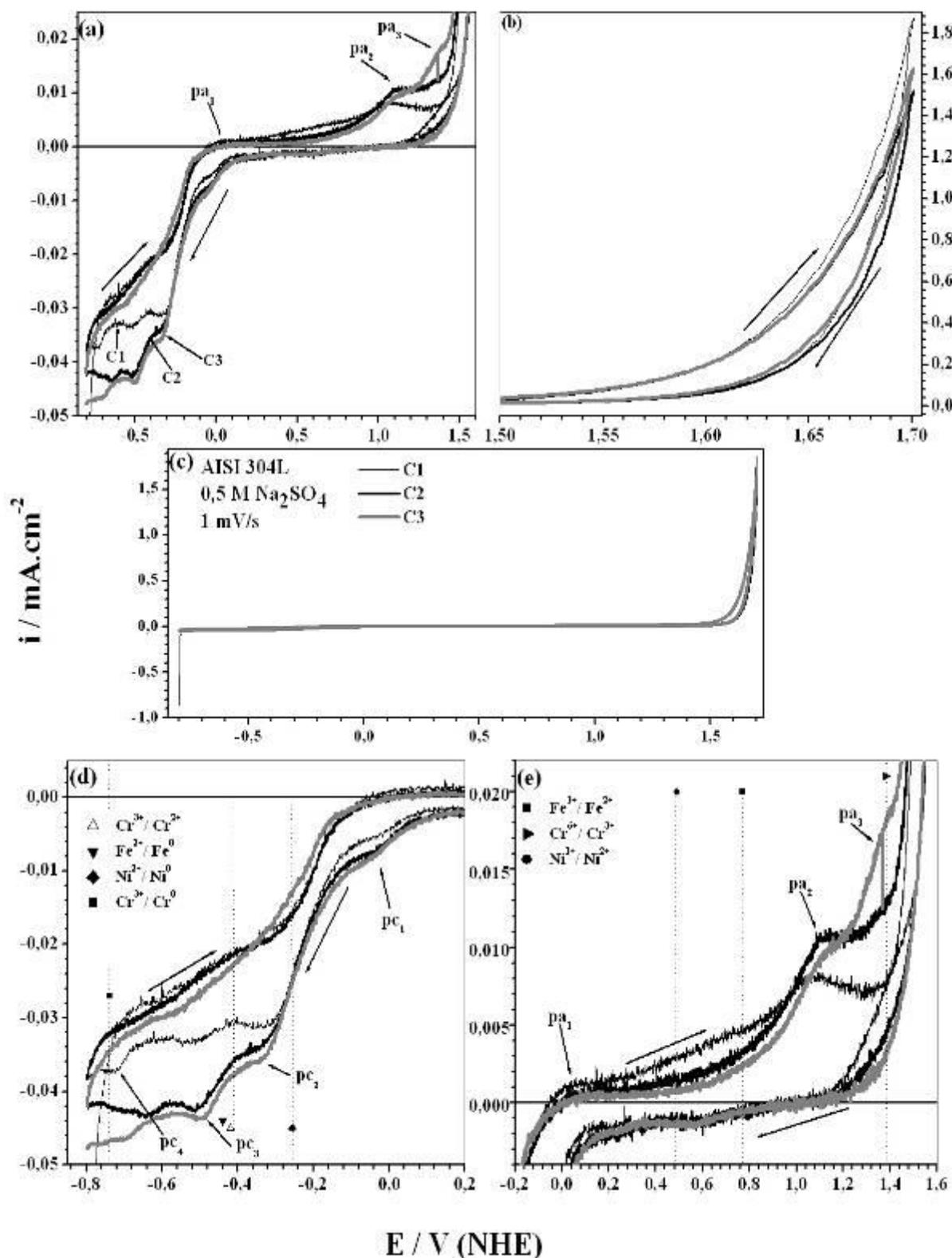


Fig. 4.1.1. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução Na₂SO₄ 0,5 M. Nas **Figs. 4.1.1a, 4.1.1b, 4.1.1d e 4.1.1e** são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da Fig. 4.1.1c. São indicados também nas **Figs.** os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, etc.) das reações eletroquímicas possíveis.

Na Fig. 4.1.1, observa-se voltamogramas cíclicos do aço AISI 304 em solução Na_2SO_4 0,5 M. Este eletrólito não produz reações paralelas a oxidação e redução do filme de óxido no intervalo de estabilidade da H_2O como, por exemplo, a corrosão localizada do aço ou reações do eletrólito. Além disso, o fato do Na_2SO_4 não reagir, nem atacar, consideravelmente o aço e também o filme formado permite que ele seja utilizado para modificar a composição química do filme por polarização simples, como detalhado na seção 4.3. Diferentes regiões dos voltamogramas da Fig. 4.1.1 foram ampliadas e, em algumas dessas regiões, estão indicados os potenciais-padrão das reações eletroquímicas possíveis [49].

De acordo com a **Fig. 4.1.1e** na varredura no sentido positivo, vemos os seguintes picos anódicos pa_1 em $E_{pa_1} = 0,05$ V com intensidade $ipa_1 = 0,0013$ mA/cm², similares nos 3 ciclos, o pico transpassivo pa_2 no primeiro ciclo está situado em 1,07 V com intensidade $ipa_2 = 0,0080$ mA/cm² no ciclo 1, deslocando-se levemente para 1,1 V nos ciclos 2 e 3. Um terceiro pico anódico surge a $E_{pa_3} = 1,35$ V no terceiro ciclo com $ipa_3 = 0,016$ mA/cm² próximo do $E^\circ (\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = 1,38$ V.

Para varredura no sentido negativo (**Fig. 4.1.1d**), observa-se os seguintes picos catódicos pc_1 em $E_{pc_1} = -0,046$ V com $ipc_1 = -0,0057$ mA/cm² nos 3 ciclos, deslocando-se um pouco no ciclo 1; pc_2 aparece em $E_{pc_2} = -0,34$ V com $ipc_2 = -0,031$ mA/cm² no ciclo 1 deslocando-se nos ciclos 2 e 3. O pico catódico pc_3 localizado em $E_{pc_3} = -0,53$ V com $ipc_3 = -0,0335$ mA/cm², deslocando-se bastante no ciclo 2 com $E_{pc_3} = -0,51$ V e $ipc_3 = -0,00423$ mA/cm² e no ciclo 3 $E_{pc_3} = -0,49$ V com $ipc_3 = -0,00436$ mA/cm². O potencial referente a esse pico está próximo da reação de $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,424$ V. O pico catódico pc_4 , no ciclo 1, está localizado em $E_{pc_4} = -0,72$ V com $ipc_4 = -0,00371$ mA/cm². Já no ciclo 2, desloca-se um pouco para aproximadamente $E_{pc_4} = -0,64$ V com $ipc_4 = -0,00434$ mA/cm² e, no ciclo 3, para $E_{pc_4} = -0,70$ V e $ipc_4 = -0,00465$ mA/cm². Isto indica que esse pico está próximo da reação de $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0) = -0,74$ V.

Analisando-se a região catódica (**Fig. 4.1.1d**), verifica-se que, após o valor inicial alto de $-0,86$ mA/cm², associado ao carregamento da dupla camada, a corrente catódica rapidamente cai e atinge um patamar em torno de -25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, similar em todos os ciclos na varredura positiva, e que fica mais evidente em um valor maior em torno de -40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na varredura negativa. Esse patamar muito provavelmente está associado à difusão de oxigênio no eletrólito. Observam-se leves inflexões próximas dos potenciais-

padrão, mas que, pela magnitude, não indicam uma substancial redução das espécies iônicas presentes no filme de óxido.

É interessante citar também que, a cada ciclo, na região em que o desprendimento de hidrogênio é dominante (próximo a -0,8 V), a densidade de corrente catódica aumenta levemente no final de cada ciclo (-38, -42 e -47,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente). Por outro lado, na região mais anódica (**Fig. 4.1.1b**), a densidade de corrente anódica, (1,87 mA/cm^2), associada ao desprendimento de oxigênio, é maior no primeiro ciclo. No segundo ciclo, o valor cai para 1,52 mA/cm^2 , aumentando um pouco para 1,63 mA/cm^2 , no terceiro ciclo. Esse aumento de **i**, tanto da reação de desprendimento de hidrogênio, quanto da de oxigênio, está diretamente relacionada com o aumento da área ativa do eletrodo. Ao que tudo indica, o filme original tem um área ativa maior, mas ao atingir a região transpassiva (**Fig. 4.1.1e**), sofre processo de decapagem, que pode, inclusive, ter diminuído a rugosidade superficial do próprio substrato metálico. Na varredura negativa, ocorre a formação de um novo filme, na região passiva, o qual sofre um acréscimo de área ativa a cada ciclo subsequente. Esse comportamento sugere um aumento de porosidade e/ou rugosidade a cada transição passiva/transpassiva nessa solução.

Verifica-se nos voltamogramas que a região transpassiva inicia aproximadamente em 0,8 V com pico anódico (**pa₂**) de **i** entre 1,0 e 1,1 V (**Fig. 4.1.1e**), potencial este inferior ao potencial-padrão $E^\circ(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+})$ de 1,38 V, indicado no gráfico [49]. Isso não chega a ser uma surpresa, pois o potencial-padrão se refere a compostos com atividade igual a 1. Observa-se também que o ínfimo pico transpassivo, que atinge quase que um patamar entre 8 e 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ só aparece na varredura no sentido positivo, sem o correspondente pico de redução na varredura no sentido negativo, o que indica que a oxidação e possível dissolução do filme de óxido é um processo irreversível e a cada novo ciclo há a formação de mais óxido de cromo. Como descrito acima, o pico transpassivo **pa₂**, que no primeiro ciclo está no potencial de 1,07 V, desloca-se levemente para 1,1 V nos ciclos subsequentes. Também claramente surge um segundo pico anódico (**pa₃**) a 1,35 V a partir do terceiro ciclo. Isto indica que um segundo cátion metálico está sendo oxidado e que durante a varredura a composição do óxido está mudando. Como o segundo pico a 1,3 V está mais próximo de $E^\circ(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+})$ é provável que este seja o pico de oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} e conseqüente dissolução do óxido. Portanto, o primeiro pico anódico a 1,1 V deve referir a oxidação de outro cátion do óxido, tal como $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, sem a dissolução

do óxido, pois Fe^{3+} e Ni^{3+} são neste pH insolúveis. Tudo isto indica que durante a varredura de potencial, alterações na composição em cátions do espinélio ocorrem, sendo isto interessante para modificações superficiais.

A Figura 4.1.2 mostra o comportamento eletroquímico de aço AISI 304 em solução de H_2SO_4 5 M, a qual possui a mesma concentração de H_2SO_4 da solução de colorimento, mas novamente sem CrO_4^{2-} . Com isto, pretende-se determinar o efeito dos íons H^+ sobre o processo de colorimento. No entanto, não foi possível iniciar as voltametrias a um potencial mais catódico que -0,53 V, visto que, devido a elevada acidez do eletrólito, a reação de desprendimento de hidrogênio é intensa e as correntes para valores maiores de potencial facilmente excedem o limite de 1 A do potenciostato. Como esperado para um eletrólito tão ácido, na região mais catódica as densidades de corrente são da ordem de centenas de mA/cm^2 , ocorrendo intenso desprendimento de hidrogênio no aço e de oxigênio no contra-eletródo de platina. A cada ciclo é atingida uma corrente catódica maior (**Fig. 4.1.2d**), iniciando no valor de $-111 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e chegando aos valores de -254, -380 e -448 mA/cm^2 , respectivamente, no final dos ciclos 1, 2 e 3. Da mesma forma, no extremo anódico dos voltamogramas (**Fig. 4.1.2b**), apesar de não se perceber claramente desprendimento de oxigênio no aço (no contra-eletródo, porém, há forte desprendimento de hidrogênio), os valores das densidades de corrente anódicas aumentam de $116 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para $131 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e depois para $141 \text{ mA}/\text{cm}^2$, indo dos ciclos 1 a 3. Logo neste eletrólito também está ocorrendo aumento de área com a ciclagem.

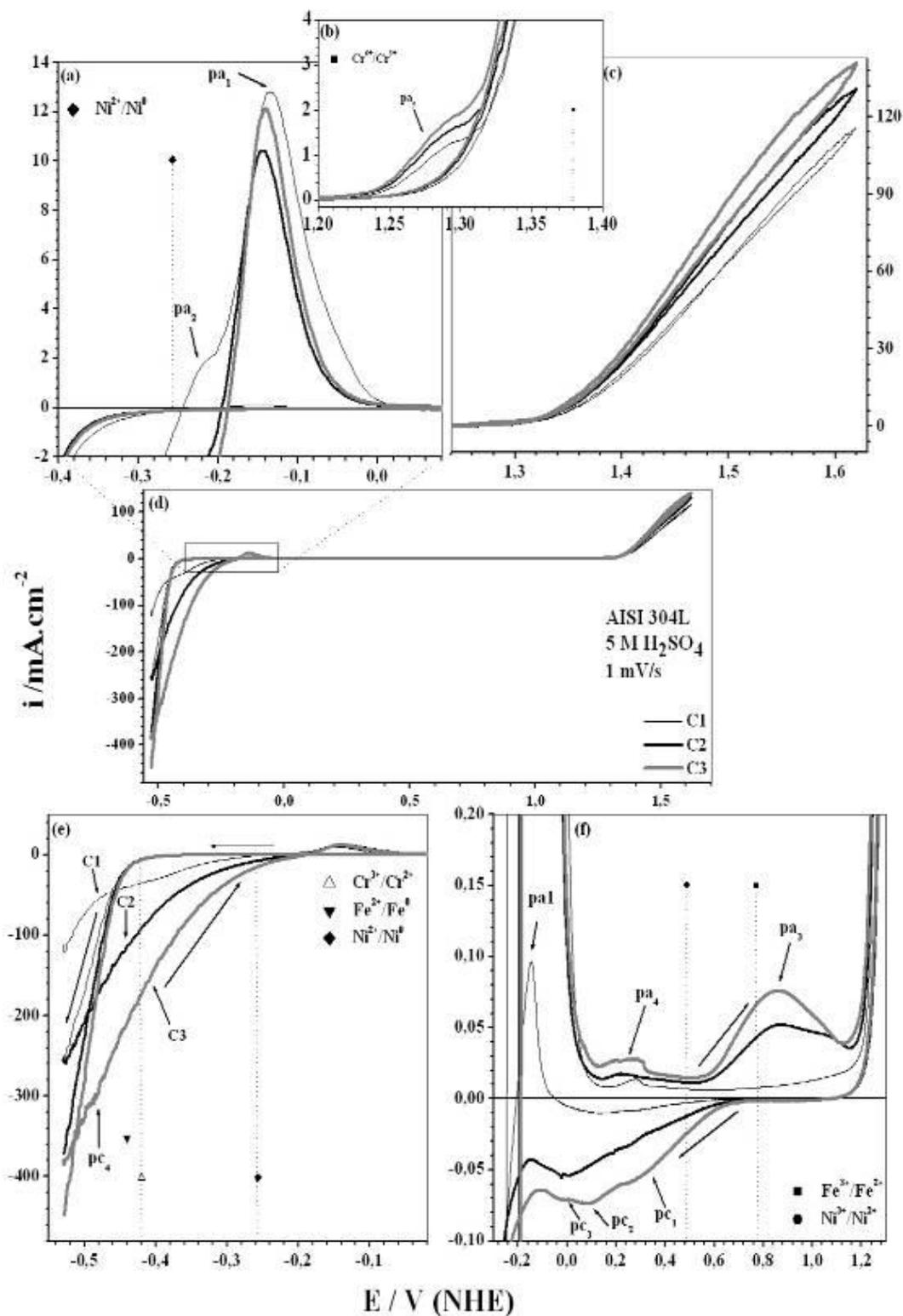


Fig. 4.1.2. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução H₂SO₄ 5 M. Nas **Figs. 4.1.2a, 4.1.2b, 4.1.2c, 4.1.2e e 4.1.2f** são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da **Fig. 4.1.2d**. São indicados também nas **Figs.** os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão (Cr^{6+}/Cr^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , etc.) das reações eletroquímicas possíveis.

Diferente do observado em Na₂SO₄ (**Fig 4.1.1**), em H₂SO₄ 5 M (**Fig 4.1.2a**) observa-se um grande pico anódico de **i** iniciando em $E \approx -0,3$ V (**pa₁**) e com máximo $E_p = -0,14$ V. No primeiro ciclo apenas, um ombro adicional é observado a $E_p = -0,225$ V (**pa₂**). A região ativa se inicia em E mais anódico que $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V, $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,424$ e $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$ V [49].

Na varredura no sentido positivo (**Fig. 4.1.2a**), mede-se o pico anódico **pa₁** em **Epa₁** = -0,13 V com **ipa₁** = 12,8 mA/cm² no ciclo 1 e o pico no ciclo 2 desloca mais que o ciclo 3. No **pa₂** em **Epa₂** = -0,22 V com **ipa₂** = 1,67 mA/cm² surge um “ombro”, mas no ciclo 2 e 3 não aparece visualmente. Este ombro no ciclo 1 está mais próximo da reação de $E^\circ(\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}) = -0,257$ V. Na **Fig. 4.1.2f**, observa-se um pico anódico **pa₃** em **Epa₃** = 0,86 V (provavelmente dois, pois há uma “barriga” em 1,05 V), que não aparece no primeiro ciclo, cuja **ipa₃** aumenta de 52 μA/cm² no ciclo 2 para 76 μA/cm² no ciclo 3. Esses picos estão muito próximos da reação de $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77$ V. Ainda podemos ver o pico reverso **pa₁** situado em **Epa₁** = -0,14 V com **ipa₁** = 0,096 mA/cm². Há também, em todos os ciclos apenas na varredura positiva, um **pa₄** situado em **Epa₄** = 0,27 V com **ipa₄** = 14 μA/cm² no primeiro ciclo, que se desloca para aproximadamente 0,23 V e aumenta para 17,5 e 27 μA/cm² nos ciclos 2 e 3, respectivamente. Na região transpassiva, quando a densidade de corrente já aumenta drasticamente, distingue-se ainda um pico em 1,29 V (**pa₅**) (**Fig 4.1.2b**), cujo **ipa₅** aumenta sucessivamente de 1,2 para 1,5 e 1,74 mA/cm² indo do ciclo 1 para o 3. Esse pico está à esquerda de $E^\circ(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = 1,38$ V [49] e, da mesma maneira que nas voltametrias em 0,5 M de Na₂SO₄, é irreversível.

Na varredura no sentido negativo (**Fig.4.1.2f**) vemos **pc₁** em **Epc₁** = 0,29 V com **ipc₁** = -0,00538 mA/cm² apenas para o ciclo 3, no ciclo 1 e 2 não se observa nenhum pico, indicando que apenas a partir do ciclo 3 ocorre alguma reação. O **pc₂** igualmente aparece apenas no ciclo 3, localizado em **Epc₂** = 0,08 V com **ipc₂** = -0,073 mA/cm². Já o **pc₃** aparece nos ciclos 2 e 3 em **Epc₃** = -0,02 V com **ipc₃** = -0,071 mA/cm²; no ciclo 1, não é claro o **pc₃**, pois o pico reverso **pa₁** engloba essa região. O pico catódico **pc₄** em **Epc₄** = -0,48 V com **ipc₄** = -308,38 mA/cm² é outro que aparece apenas no ciclo 3.

Na varredura negativa do primeiro ciclo, há o já citado pico reverso em -0,14 V (**pa₁**) de aproximadamente 100 μA/cm² (**Fig 4.1.2a**), o qual diminui assumindo valores negativos de corrente nos ciclos subsequentes. Há quase um patamar de corrente, cujo valor de -50 μA/cm² no ciclo 2 aumenta para -70 μA/cm² no ciclo 3.

Nos voltamogramas da **Fig 4.1.2f** tem-se a impressão que o **pa₃** descrito acima 0,86 V tem como pico catódico correspondente o **pc₁**, o que não está muito definido visto que

esse pico, assim como **pc₂** e **pc₃**, se encontra unido com o patamar observado nessa região de potencial. Frisa-se novamente que o E° ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) (0,77 V) [49] é o que se encontra mais próximo de **pa₃**. Deve-se dizer que, após **pa₅**, quando a corrente está em torno de 8 mA/cm², o aço começa a exibir uma coloração bem discreta, que torna-se claramente verde-amarronzada em 40 mA/cm² e se mantém ao atingir a densidade de corrente anódica máxima do ciclo. Essa cor, porém, some quando a varredura segue para potencial mais catódico. Não chega a ser uma surpresa a existência de cor durante as voltametrias, visto que soluções de H₂SO₄ também são utilizadas em processos eletroquímicos de colorimento [10-12, 45].

É interessante observar que os picos ativos e transpassivos iniciam sempre a potenciais mais catódicos que os potenciais padrões mais próximos. Normalmente quando o pH da solução é mais ácido (negativo em comparação com uma solução padrão de 1 M de H⁺) se espera um aumento no potencial de equilíbrio. No entanto, esses mesmos potenciais-padrão se referem a uma atividade 1 de íons em solução. Dada a complexidade do sistema eletroquímico envolvido, com várias reações de oxidação/redução possíveis, o valor exato dessa atividade é muito difícil de ser estimado corretamente, o que torna necessário o uso de técnicas de análise superficial para determinar a que reação corresponde cada pico.

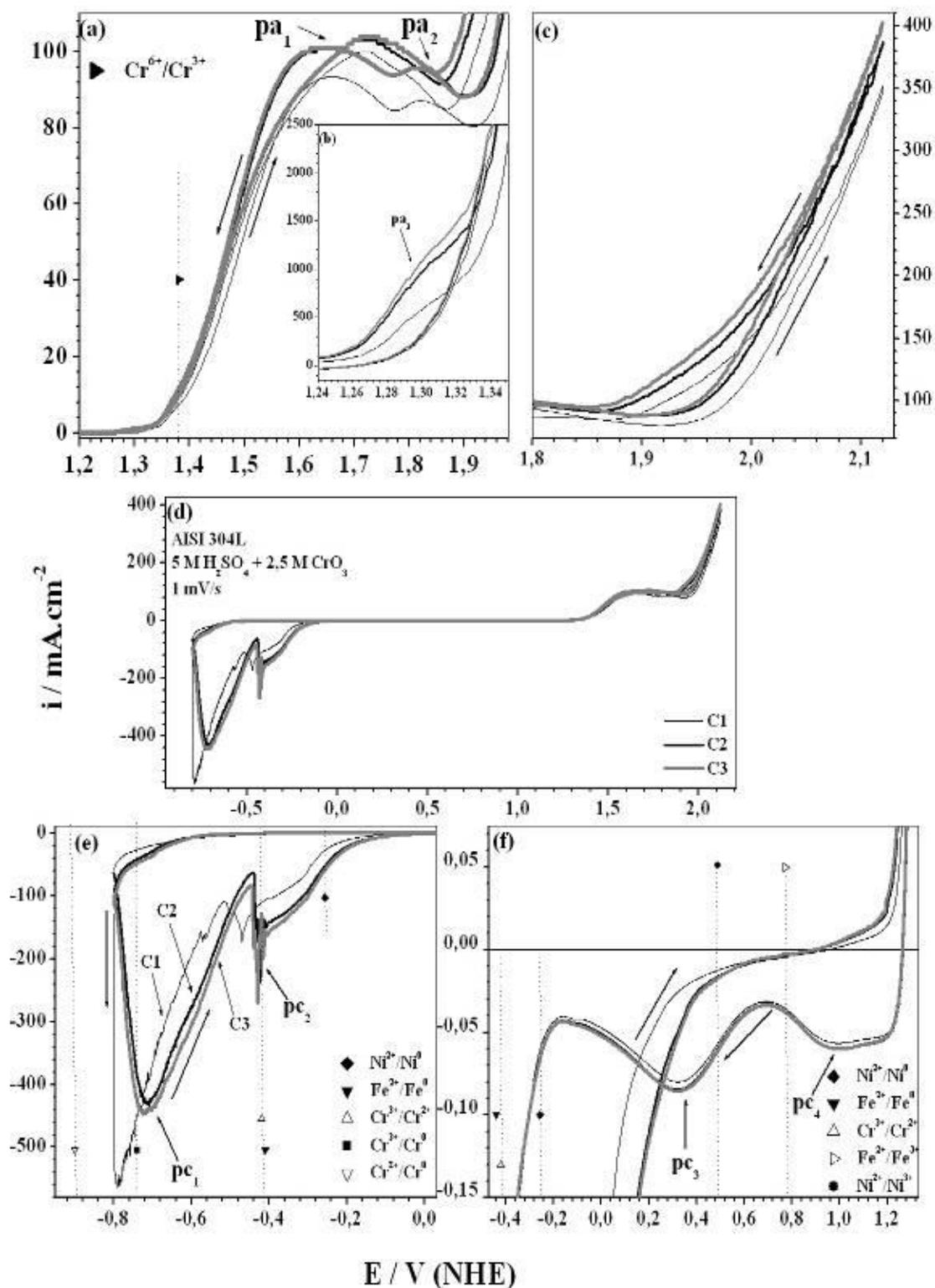


Fig. 4.1.3. Voltametria cíclica a 1 mV/s de aço AISI 304 em solução H_2SO_4 5 M + CrO_3 2,5 M. Nas **Figs. 4.1.3a, 4.1.3b, 4.1.3c, 4.1.3e e 4.1.3f** são mostradas diferentes regiões ampliadas dos ciclos completos C1, C2 e C3 da **Fig. 4.1.3d**. São indicados também nas **Figs.** os picos anódicos (pa_1 , pa_2 , etc.) e catódicos (pc_1 , pc_2 , etc.) observados e os potenciais padrão ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, etc.) das reações eletroquímicas possíveis.

Bem distinto é o comportamento eletroquímico do aço AISI 304L na solução de colorimento (CrO_3 2,5 M + H_2SO_4 5 M), como visto na Figura 4.1.3. Em primeiro lugar, é possível iniciar a varredura em -0,8 V sem que se atinja uma corrente maior que a corrente máxima de 1 A do potenciostato. Na varredura no sentido negativo, observa-se um pico pa_1 em $\text{Epa}_1 = 1,654$ V com $\text{ipa}_1 = 101$ mA/cm²; pa_2 em $\text{Epa}_2 = 1,82$ V com $\text{ipa}_2 = 95$ mA/cm²; pa_3 em $\text{Epa}_3 = 1,29$ V com $\text{ipa}_3 = 961$ mA/cm². Os valores de ipa citados se referem aos ciclos 2 e 3, que são similares e um pouco superiores a do ciclo 1. Na varredura positiva, ocorre bem no início do ciclo 1 um aumento drástico da densidade de corrente catódica com pico pc_1 de $\text{ipc}_1 = -560$ mA/cm² em $\text{Epc}_1 = -0,79$ V. Esse pico se desloca para $\text{Epc}_1 = -0,72$ V com ipc_1 igual a, respectivamente, -430 mA/cm² e -444 mA/cm², nos ciclos 2 e 3 (Fig. 4.1.3e). O pico pc_2 está localizado em $\text{Epc}_2 = -0,52$ V, no ciclo 1, e em -0,44 V, nos ciclos 2 e 3, sendo que este último valor coincide com o E° ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$). Já o pc_3 em $\text{Epc}_3 = 0,32$ V com $\text{ipc}_3 = -0,079$ mA/cm², praticamente não se altera nos ciclos 2 e 3, o mesmo ocorrendo com pc_4 em $\text{Epc}_4 = 1,06$ V com $\text{ipc}_4 = -0,055$ mA/cm². O pc_3 e o pc_4 são observados apenas na varredura negativa.

Os pc_1 não aparecem na varredura negativa (Fig. 4.1.3e), mesmo a corrente catódica máxima atingindo valores cada vez maiores a cada ciclo. Apesar desses picos estarem bem próximos de E° ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$) = -0,74 V da redução [49], não está claro se correspondem a essa reação. Dada a quantidade de Cr^{6+} na solução, se esperaria que ocorresse a conversão de Cr^{6+} para Cr^{3+} , mas o potencial de equilíbrio dessa reação está em 1,38 V [49].

Por outro lado, no primeiro ciclo, só há o filme de óxido original. Então é possível que ocorra primeiro a redução a Cr^{3+} e, logo a seguir, para Cr^0 . Já no segundo ciclo, com um filme bem mais espesso contendo Cr^{3+} , após passar o potencial de equilíbrio de -0,74 V, inicia-se a redução para Cr^0 , que continua mesmo após o potencial crescer na ida do segundo e terceiro ciclos, atingindo, assim, o pico catódico a -0,72 V. Em outras palavras, essa redução corresponderia à eletrodeposição de cromo metálico. Outra peculiaridade desse sistema é que a corrente não cresce indefinidamente após 1,35 V, mas exhibe os picos pa_1 em 1,65 V e pa_2 em 1,82 V (na varredura negativa apenas um em 1,73 V) com altura em torno de 100 mA/cm² (Fig. 4.1.3a). Esses picos estão a potenciais mais anódicos que o E° ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$).

Deve ser salientado que nesse eletrólito também existem os mesmos picos em 1,29 V (pa_3 na Fig. 4.1.2b) observados na solução de H_2SO_4 5 M. Assim como nos outros dois

eletrólitos estudados, há um incremento nas densidades de correntes no extremo anódico de 2,12 V, aumentando de 352 mA/cm², no ciclo 1, para 387 e 403 mA/cm², nos ciclos 2 e 3, respectivamente. Verifica-se também que a corrente exibe um patamar em torno de -53 μA/cm² entre os potenciais de -0,18 V e 1,20 V, apenas na varredura negativa. Sobrepostos a esse patamar, observam-se os já citados **pc**₃ e o **pc**₄, que estão bem próximos de E° (Fe³⁺ / Fe²⁺) em 0,77 V e E° (Ni³⁺ / Ni²⁺) em 0,49 V. De qualquer maneira, os resultados das voltametrias cíclicas na solução de colorimento evidenciam, da mesma maneira que em H₂SO₄, a complexidade do sistema estudado. No caso, há um maior número de reações de oxidação/redução possíveis, em vista da grande concentração de íons cromato no eletrólito.

4.2 Processo Eletroquímico de Coloração do Aço Inoxidável 304L

As amostras de aço inoxidável AISI 304L foram coloridas em solução de 5 M de H_2SO_4 e 2,5 M de CrO_3 com tempos de eletrólise de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min pelo processo eletroquímico de varredura triangular de corrente. Esse processo consiste de ondas triangulares com densidade de corrente máxima (i_{max}) e mínima (i_{min}) de 2 mA/cm^2 e $-0,81 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente, e um período (t') de 5s [7], o que resulta em uma velocidade de varredura de $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A Tabela 4.2.1 lista as cores, determinadas visualmente, de amostras que foram coloridas a diferentes tempos de eletrólise. As cores das amostras também foram determinadas por colorimetria e estão representadas em coordenadas cromáticas psicométricas na Figura 4.2.1. Verifica-se que as cores medidas por colorimetria correspondem às determinadas visualmente. As maiores mudanças de cor ocorrem até os 40 min.

Tabela. 4.2.1. Coloração, determinada visualmente, obtida em aço AISI 304L para diferentes tempos de eletrólise em CrO_3 2,5 M + H_2SO_4 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tempo/min	Cor observada visualmente
10	Azul
20	Dourado
30	Roxo
40	Verde amarelado
50	Dourado avermelhado
60	Castanho avermelhado

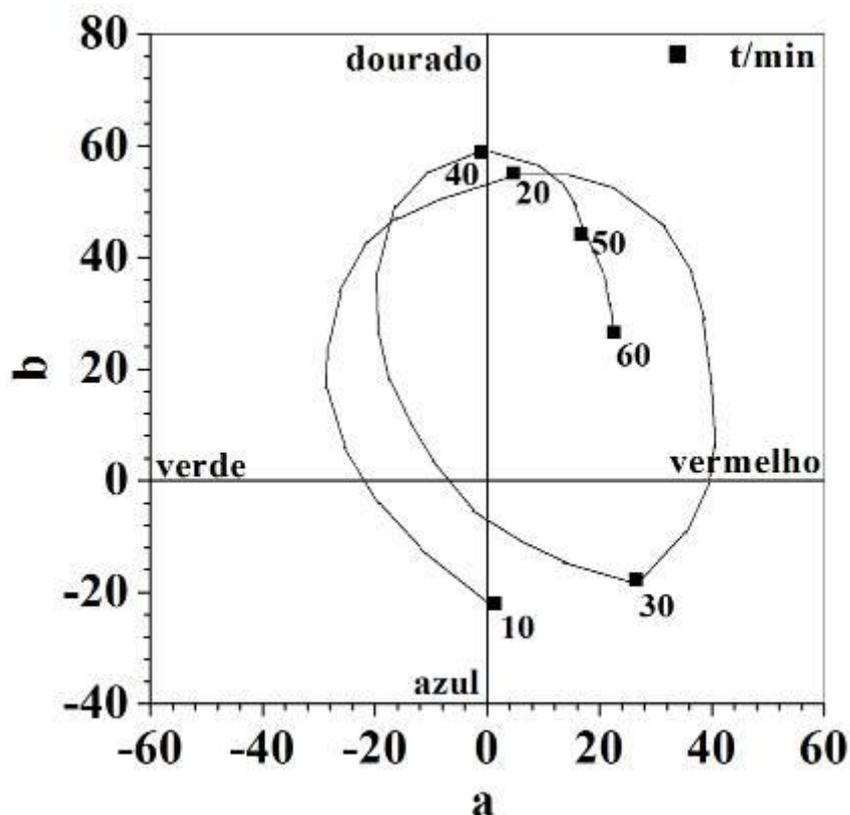


Fig. 4.2.1. Coordenadas cromáticas psicométricas de aço AISI 304L colorido em solução de CrO_3 2,5 M + H_2SO_4 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em função do tempo de eletrólise (min).

Os amperogramas obtidos por varredura triangular de corrente na solução de colorimento são mostrados na Figura 4.2.2, como voltamogramas para melhor visualização. No diagrama, estão indicados os tempos de colorimento correspondentes a cada ciclo. Começando em $i_{\text{máx}} = +2 \text{ mA/cm}^2$ com varredura no sentido descendente (negativo), mede-se inicialmente um patamar de $E \approx 1,35 \text{ V}$, o qual é mantido até o final do colorimento. E cai, então, rapidamente a $+115 \text{ mV}$, quando i atinge $i_{\text{min}} = -0,8 \text{ mA/cm}^2$. Na varredura ascendente de i , E cresce rapidamente, atingindo novamente o patamar em $E \approx 1,35 \text{ V}$. O potencial mínimo de $+115 \text{ mV}$ está na região passiva e abaixo de $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ e $E^\circ (\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+})$. No ciclo ascendente, para i indo de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ até 2 mA/cm^2 , o valor de E se mantém muito próximo do patamar de $1,35 \text{ V}$, ocorrendo a oxidação do Cr^{3+} do óxido para Cr^{6+} , e também do Fe^{2+} para Fe^{3+} , durante aproximadamente metade do tempo ciclo. O mesmo ocorre em metade do ciclo descendente.

Se analisarmos o voltamograma da Figura 4.1.3e observa-se que o patamar em E_{\min} do primeiro ciclo (5s) está logo abaixo de se completar o pico catódico pc_3 , possivelmente referente à redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ou do Ni^{3+} para Ni^{2+} . Com o passar dos ciclos este E_{\min} sobe aproximadamente até $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+})$ e o ultrapassa (710 mV no ciclo 60/5 min; 894 mV no ciclo 120/10 min e assim por diante). O valor de E_{\min} cresce continuamente estabilizando-se entre 50 e 60 min (+1,17 V após 60 min/ciclo 720), em torno de $E^\circ (Cr^{6+}/Cr^{3+})$. Esta variação de E tem sido atribuído ao enriquecimento da solução em Cr^{6+} [7].

Um pequeno pico de E, em torno de $1,3 \text{ mA/cm}^2$, é observado no final da varredura ascendente de i para $t \sim 5$ min. Isto indica um provável empobrecimento de Cr^{3+} no óxido próximo à interface filme-eletrólito devido à dissolução transpassiva, acarretando um deslocamento de $E^\circ (Cr^{6+}/Cr^{3+})$ na direção positiva.

Como o patamar em E_{\min} está abaixo de $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+})$ até $t < 10$ min, neste período ocorre a redução de Fe^{3+} do filme até haver o enriquecimento em Cr^{6+} próximo a superfície do eletrodo e a redução do Cr^{6+} dominar. Isto pode explicar a variação de composição com aumento de tempo de colorimento.

Comparando-se os resultados obtidos por colorimetria (Figura 4.2.2) com os potenciais na região catódica dos amperogramas, verifica-se que a maior variabilidade de cor ocorre exatamente quando há uma variação mais acentuada desses potenciais. Da coloração obtida com 10 min, que recai quase em cima do eixo azul nas coordenadas cromáticas, até aquela obtida por 40 min (praticamente sobre o eixo dourado) a curva que corresponde à variação de cores durante o processo percorre exatamente 1,5 vezes o círculo cromático. No entanto, de 40 min a 60 min de colorimento a cor psicométrica do material muda muito pouco, indo do eixo dourado até metade do 1º quadrante. Isso sugere que, no final das contas, o que controla a cor do metal e, em última análise, a espessura do filme é a redução das espécies iônicas dissolvidas na etapa catódica da varredura e não a dissolução transpassiva, que se mantém praticamente constante durante todo o processo.

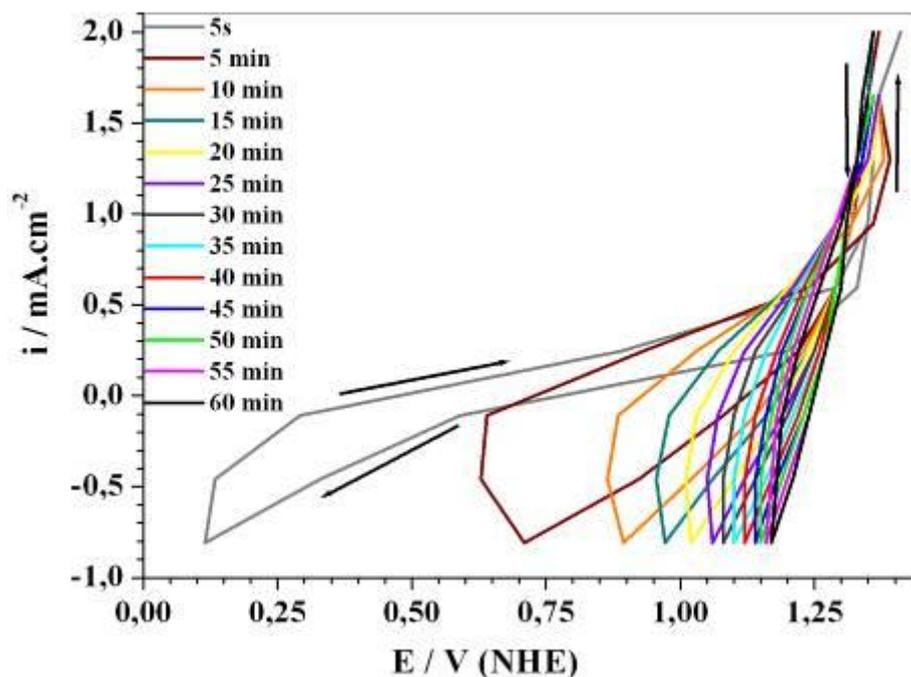


Fig. 4.2.2. Amperogramas de aço AISI 304L em solução de CrO_3 2,5 M + H_2SO_4 5 M a $1,124 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ mostrando o tempo de colorimento correspondente ao ciclo.

Para calcular a carga de um ciclo de colorimento e a carga total após curto tempo de colorimento foi calculado a integral da função que representa a onda triangular, expressa em função de $i_{\text{máx}}$ e i_{min} , de acordo com as seguintes equações:

$$q_{\text{ac}} = t \times (i_{\text{máx}})^2 / [2(i_{\text{máx}} + i_{\text{min}})] \quad (1)$$

$$q_{\text{cc}} = t \times (i_{\text{min}})^2 / [2(i_{\text{máx}} + i_{\text{min}})] \quad (2)$$

$$q_{\text{t,c}} = q_{\text{a,c}} - q_{\text{c,c}} \quad (3)$$

$$q_{\text{a}} = n \times q_{\text{ac}} \quad (4)$$

$$q_{\text{c}} = n \times q_{\text{cc}} \quad (5)$$

$$q_{\text{t}} = q_{\text{a}} - q_{\text{c}} \quad (6)$$

onde q_{ac} e q_{cc} são as cargas anódica e catódica de um ciclo, $q_{\text{t,c}}$ é a carga total de um ciclo, q_{a} e q_{c} são as cargas anódica e catódica de todos os ciclos, n é o número total de ciclos e q é a carga total para cada tempo de colorimento. A Tabela 4.2.2 mostra os valores encontrados para um ciclo de colorimento e a carga total para cada tempo de colorimento. Observa-se que quanto maior o tempo de colorimento do aço inoxidável, maior é a carga total indicando que uma grande área sofreu oxidação.

Tabela. 4.2.2. Densidades de carga catódica, anódica e total, em mC/cm^2 , para um ciclo e para todos os ciclos.

Tempo/min	q_a	q_c	q_t
1 ciclo	3,55	0,58	2,97
10	426	69,6	356,4
20	852	139,2	712,8
30	1278	208,8	1069,2
40	1704	278,4	1425,6
50	2130	348	1782
60	2556	417,6	2138,4

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise superficial das amostras de aço inoxidável coloridas por diferentes tempos. Os resultados obtidos nas amostras coloridas por 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min são mostrados nas Figuras 4.2.3 e 4.2.4. Todas as amostras têm morfologia superficial similar, exibindo ataque ao contorno de grão, que, como esperado, é mais intenso quanto maior o tempo de colorimento. Por exemplo, mal se percebe os contornos de grão na imagem de MEV de aço colorido por 10 min com magnificação de 1000 X (Fig. 4.2.3a). No aço colorido por 60 min (Fig. 4.2.3f), por outro lado, os contornos de grão do substrato metálico podem ser vistos com extrema facilidade. A razão para tal está evidente nas imagens de MEV com maior magnificação (Fig. 4.2.4), nas quais se verifica claramente que o espaçamento e a profundidade do ataque ao contorno de grão aumentam com o tempo de eletrólise.

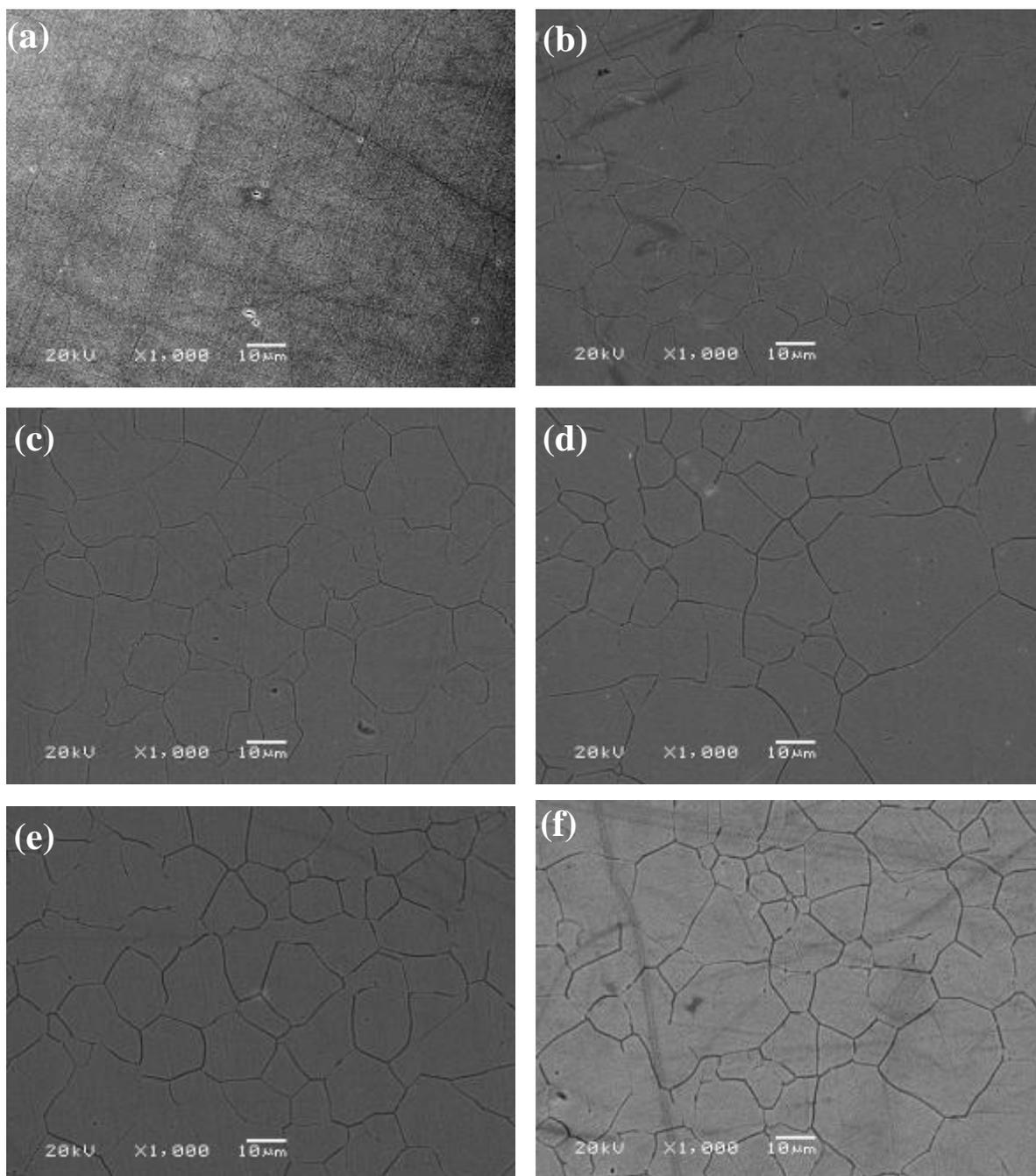


Fig. 4.2.3. Imagens de MEV em vista de topo com aumento de 1000 X de amostras de aço coloridas por (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 min.

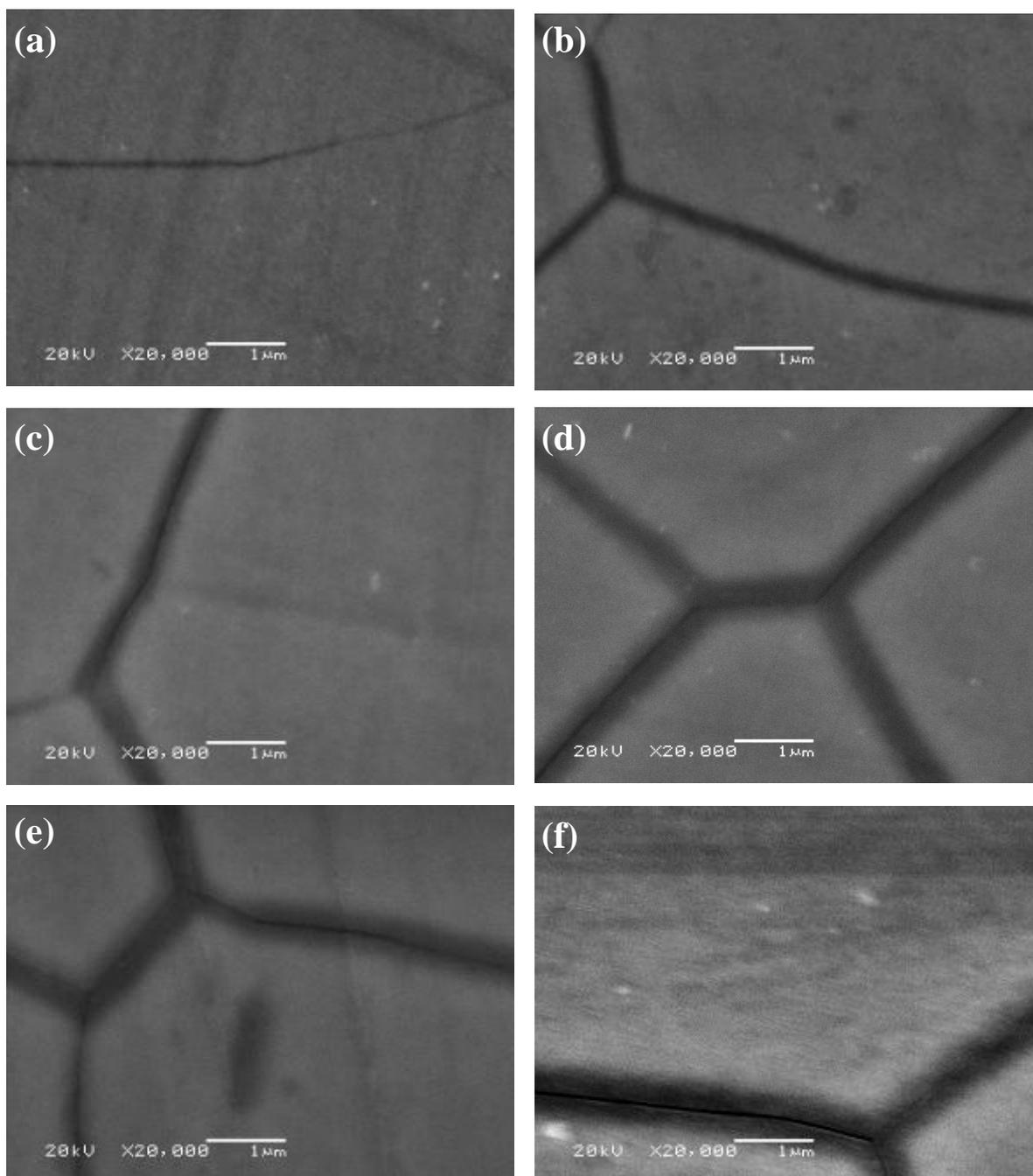


Fig. 4.2.4. Imagens de MEV em vista de topo com aumento de 20000 X de amostras de aço coloridas por (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 min.

Mesmo com a baixa resolução de profundidade do MEV convencional, observa-se textura na superfície dos grãos individuais (Fig. 4.2.4). De maneira a determinar a morfologia superficial, em escala nanométrica, dos filmes de óxidos formados, foi utilizada microscopia de força atômica (AFM), que possui uma excelente resolução de profundidade. Na Figura 4.2.5 são mostradas as imagens de topo obtidas por AFM de filmes de óxido formados por colorimento a 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Pelas imagens de

AFM, verifica-se que o filme de óxido é, independentemente do tempo de colorimento, nanoporoso e constituído por grânulos de dimensões nanométricas.

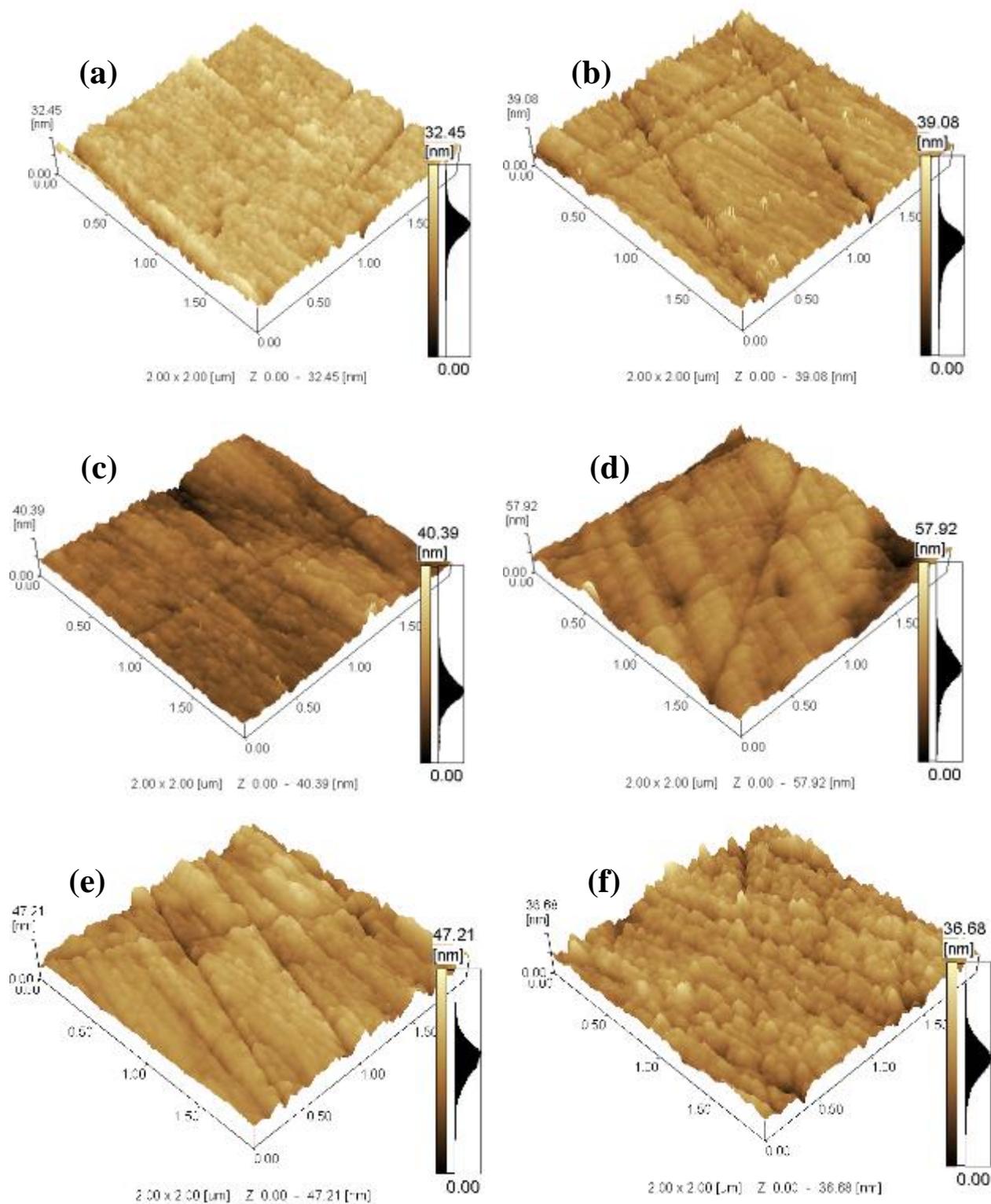


Fig. 4.2.5. Imagens de topo de AFM para filmes de óxidos formados sobre AISI 304L por colorimento durante tempos de a) 10 min; b) 20 min; c) 30 min; d) 40 min; e) 50 min e f) 60 min.

A partir das imagens de AFM, foi realizada uma análise estatística das dimensões dos grânulos que constituem o filme, conforme mostrado na Figura 4.2.6.

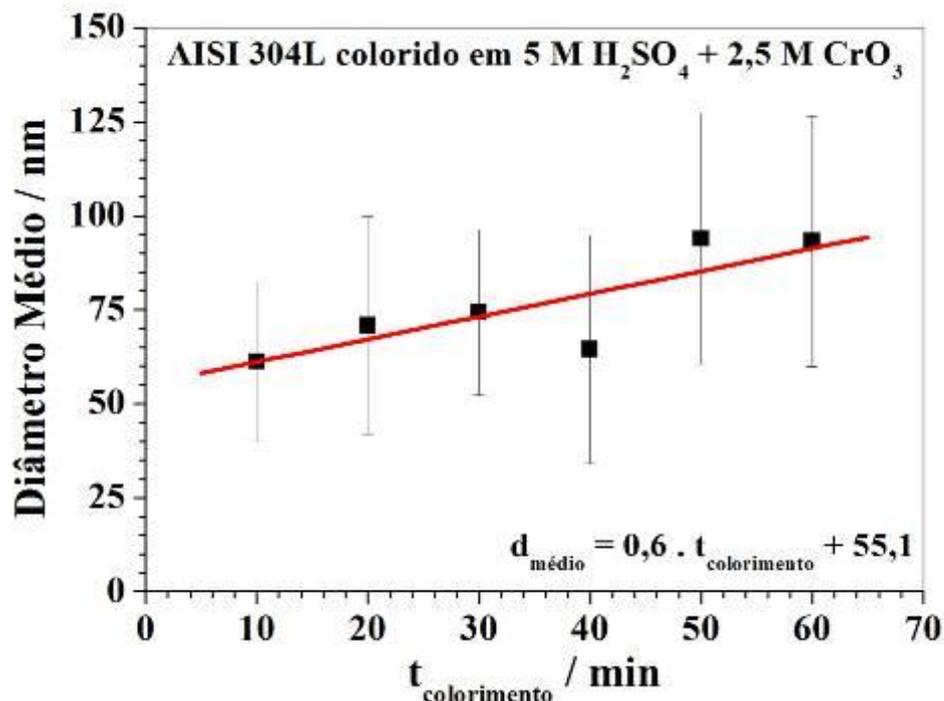


Fig. 4.2.6. Diâmetros médios dos grânulos de filmes de óxidos formados sobre AISI 304L a diferentes tempos de colorimento determinados por análise estatística das imagens de topo de AFM.

Esses grânulos possuem dimensões, em média, entre 50 e 100 nm para os tempos de colorimento utilizados. Considerando-se que os grânulos provavelmente são nanocristais, eles possuem dimensões consideravelmente maiores que as medidas em imagens de campo escuro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um estudo anterior [33], que mostra que um filme de óxido formado por 50 min, nas mesmas condições utilizadas nesse trabalho, porém com um período de 2,5 s, é constituído por nanocristais de diâmetro médio de 10 nm. Se os grânulos observados forem constituídos por um único nanocristal, uma frequência maior da onda triangular aparentemente causa uma diminuição no tamanho do cristal. Porém, isso só poderia realmente ser confirmado realizando análises por MET.

Pelas imagens de AFM verifica-se que, na amostra de 10 min (Fig. 4.2.5a), o filme de óxido é poroso e apresenta superfície granular com nanopartículas bem destacadas de diâmetros de 61 ± 21 nm. A amostra de 20 min (Fig. 4.2.5b) possui grânulos de 71 ± 29 nm, apresentando menor densidade de poros. Já na amostra de 30 min (Fig. 4.2.5c), a

superfície do óxido se torna mais suave, exibindo nanopartículas de 74 ± 22 nm e menos poros. Verifica-se que, na amostra colorida por 40 min (Fig. 4.2.5d), o filme de óxido possui uma maior quantidade de poros e é composto por grânulos de menor diâmetro médio (64 ± 30 nm). Na amostra de 50 min (Fig. 4.2.5e), apesar de a superfície parecer suave, a topografia é mais acidentada apresentando nanopartículas de maiores dimensões (94 ± 33 nm). Observa-se na amostra de 60 min (Fig. 4.2.5f) que o filme de óxido é menos poroso e possui uma maior rugosidade com grânulos mais destacados, mas de diâmetros similares a de 50 min (93 ± 33 nm). Apesar de a amostra colorida por 40 min destoar um pouco e o desvio padrão ser grande, a análise estatística sugere uma leve tendência de crescimento do tamanho médio dos grânulos que constituem o filme com o tempo de colorimento, que segue uma relação quase linear, $d_{\text{médio}} = 0,6.t_{\text{colorimento}} + 55,1$, indicada na Figura 4.2.6. Aparentemente, os sucessivos ciclos de dissolução transpassiva e precipitação dos íons do eletrólito permitem que os pequenos cristais cresçam em detrimento de nucleação de novos cristalitos em diferentes regiões.

Análises por espectroscopia de micro-Raman (μ -Raman) foram realizadas nas amostras coloridas a diferentes tempos para se obter informação química e estrutural do filme de óxido formado, conforme mostrado nas Figuras 4.2.7 e 4.2.8. Todos os filmes produzidos, seja qual for o tempo de eletrólise utilizado, apresentam um pico de Raman bem definido localizado em 720 cm^{-1} , indicando que o filme consiste de um óxido do tipo espinélio misto contendo Fe, Cr e Ni, em concordância com a literatura [33]. Uma vez que os picos correspondentes a cada um dos compostos são muito próximos, é muito difícil determinar a exata estequiometria desses compostos, os quais são representados pela fórmula geral $(\text{Fe,Ni,Cr})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$. Observa-se também que com o aumento do tempo de colorimento, surgem dois picos com valores maiores de energia entre 1360 e 1600 cm^{-1} que são decorrentes de compostos de carbono, conforme discutido na literatura [50]. Esses picos mostram que, de acordo com o tempo de colorimento, o volume de poros do filme aumenta, podendo haver maior contaminação por substâncias orgânicas. Essa contaminação pode ocorrer, inclusive, durante a própria limpeza do material, após o processo de colorimento.

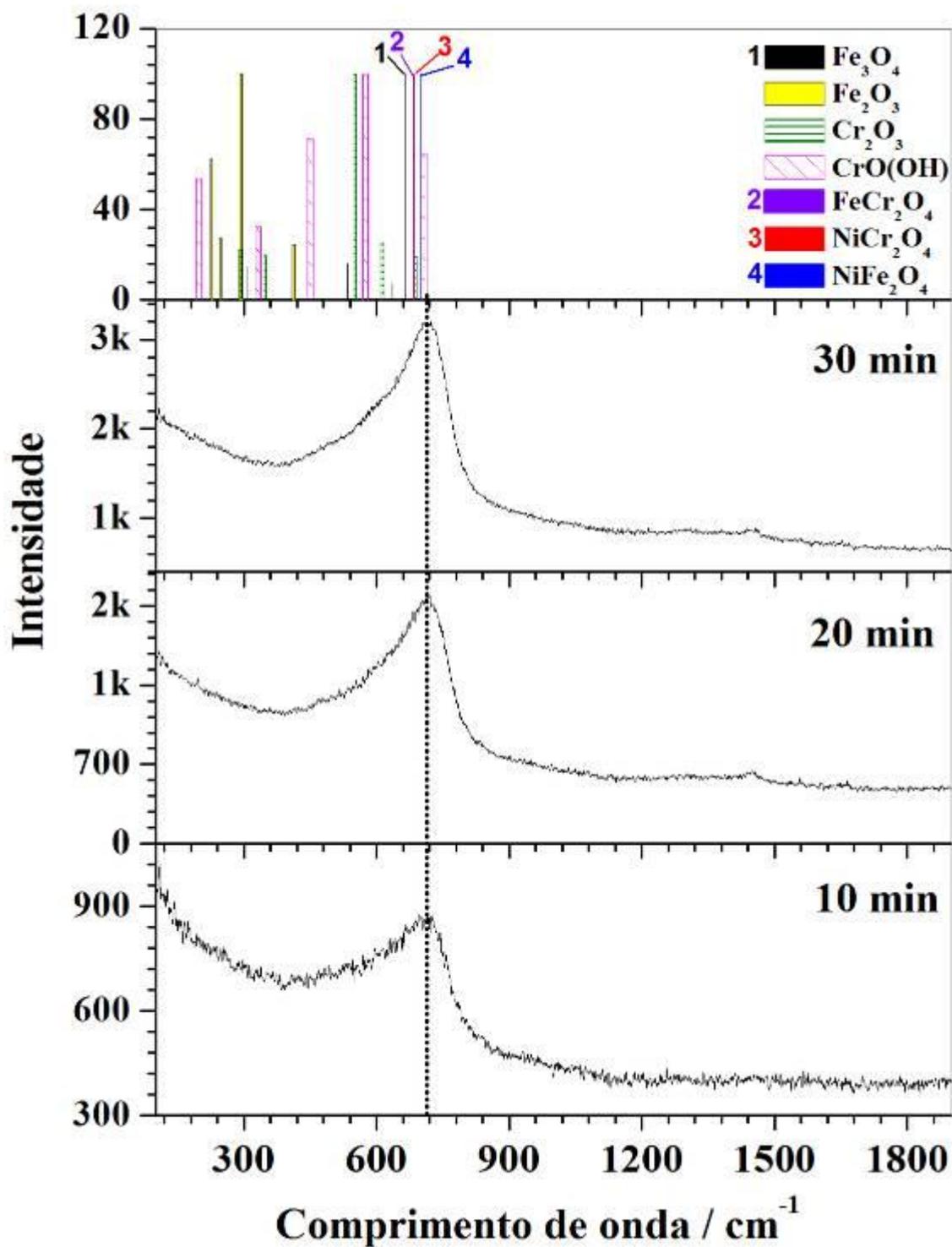


Fig. 4.2.7. Espectros de Raman de filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante 10, 20 e 30 min. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.

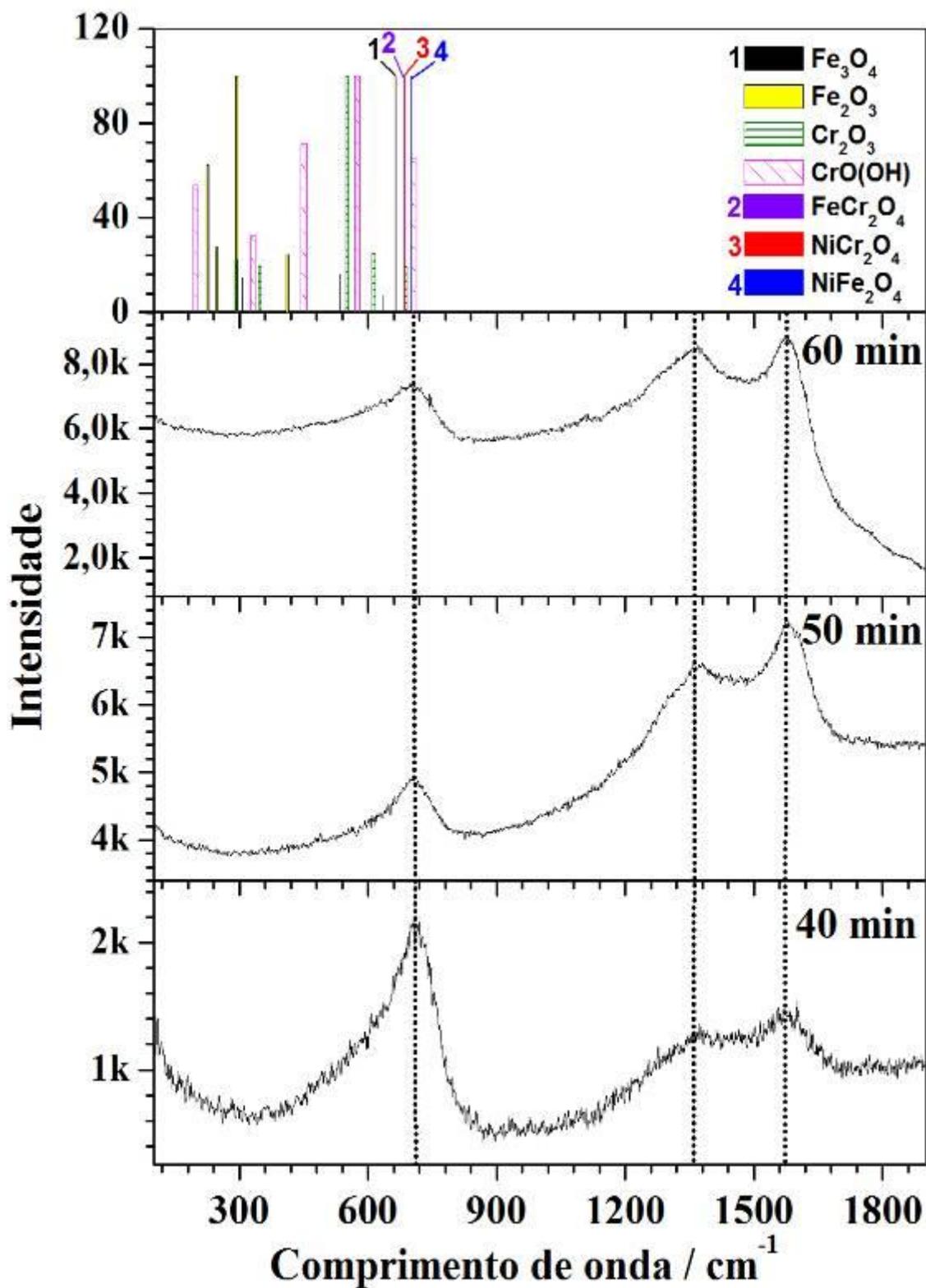


Fig. 4.2.8. Espectros de Raman de filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante 40, 50 e 60 min. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.

4.3 Comportamento Eletroquímico em Na_2SO_4 de amostras electrocoloridas

Primeiramente, deve-se citar que foram realizados estudos preliminares do comportamento electroquímico em Na_2SO_4 de amostras de AISI 304L previamente coloridas em eletrólito, não renovado entre um colorimento e outro. Para tal, foram feitos ensaios de voltametria cíclica entre os potenciais de -0,8 V a 1,7 V em solução em Na_2SO_4 0,1 M e 0,5 M, como exemplificado na Figura 4.3.1 para aço colorido durante 40 min.

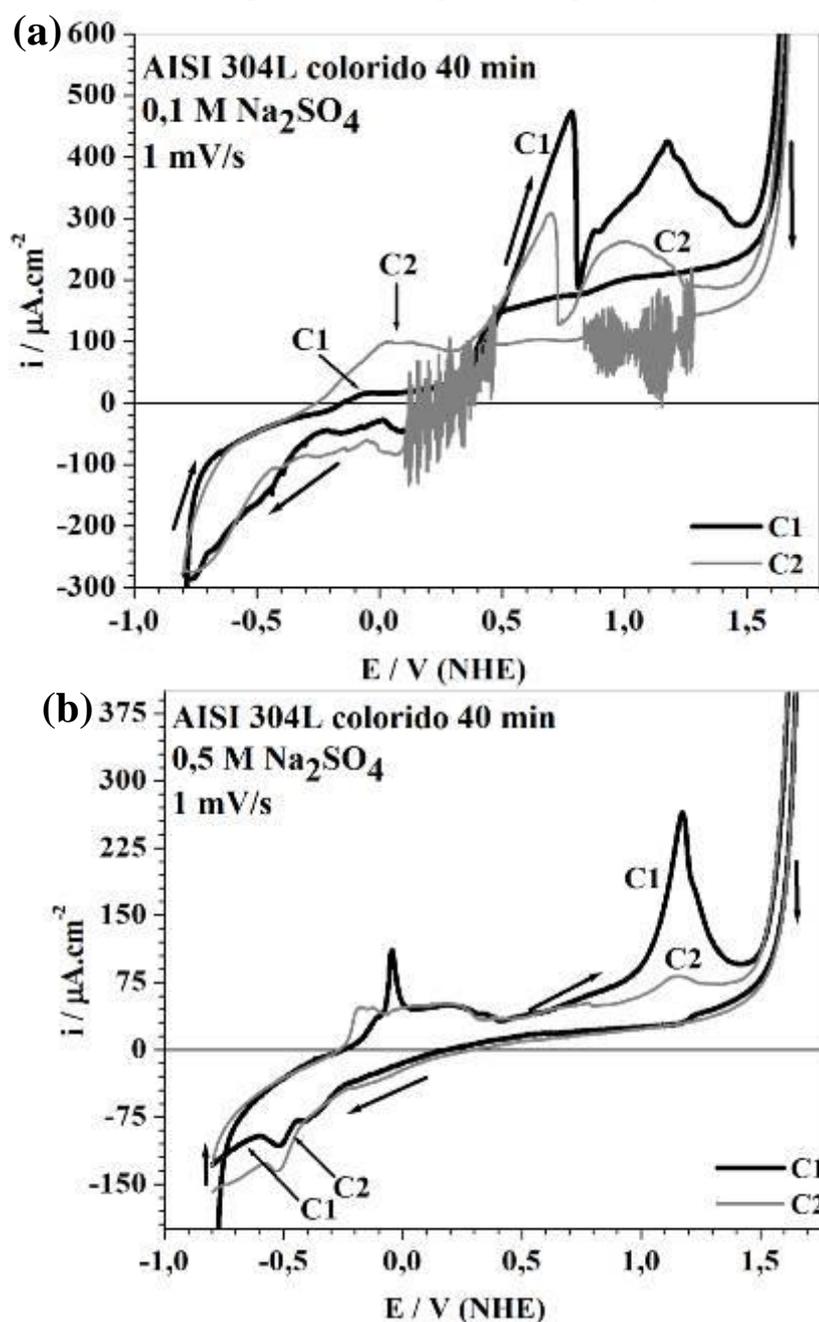


Fig. 4.3.1. Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na_2SO_4 (a) 0,1 M e (b) 0,5 M para amostras de aço coloridas por 40 min, em eletrólito não renovado com carga total de uso de 1796,2 mC e 2052,8 mC, respectivamente.

Os voltamogramas da Figura 4.3.1 mostram picos na região de transição ativa-passiva. Estes picos, esperados para o ferro puro, não são observados quando o colorimento é realizado em solução nova. Esse comportamento indica que a solução de colorimento teve um enriquecimento principalmente em ferro, originados da dissolução do aço inoxidável durante o processo. Com a solução rica em íons metálicos da própria liga, há uma maior possibilidade de redeposição desses elementos na forma metálica, ficando incorporado ao filme de óxido. Dessa forma, ao ser polarizado na solução de Na_2SO_4 , o aço colorido exibiria picos ativos característicos do Fe em sulfato. De maneira a eliminar esse problema, todas as demais amostras de aço inoxidável foram coloridas em eletrólito novo, evitando, assim, o acúmulo de íons de Fe, e possivelmente Ni, no mesmo. Dessa forma, os ensaios de voltametria cíclica em solução de Na_2SO_4 0,5 M, partindo de -0,8 V até o potencial máximo de 1,7 V, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, para amostras coloridas durante 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min em solução renovada são mostrados nas Figuras 4.3.2 a 4.3.4.

Em todos os voltamogramas, observa-se claramente a presença de, no mínimo, um pico anódico intenso na região que corresponderia à transpassividade do aço inoxidável. A região do pico se estende aproximadamente de 1 V a 1,4 V. O grande aumento da área do pico transpassivo, em comparação com aquele observado em aço polido não-colorido (Figura 4.1.1) na mesma solução, mostra que o espessamento do óxido com o tempo de colorimento ocorre com a deposição de filme poroso com poros passantes ligando a superfície ao interior do óxido. Nessas condições de formação, de acordo como a literatura [4, 7, 11], o filme tem uma espessura de até 300 nm.

O voltamograma da amostra colorida por 10 min com eletrólito renovado (Figura 4.3.2a) apresenta um pico anódico (\mathbf{a}_1) em 1,2 V e máxima densidade de corrente de $196 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e um leve “ombro” em 1,27 V (\mathbf{a}_2) com densidade de corrente de $109 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já nas amostras coloridas por 20 e 30 min (Figs. 4.3.2b e 4.3.3a), o potencial do pico (\mathbf{a}_1) se mantém em 1,2 V, mas há um aumento considerável nos valores da densidade de corrente que corresponde ao pico, chegando a $514 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $671 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. A amostra de 40 min, por sua vez, mostra uma leve “barriga” em 0,73 V (\mathbf{a}_0) com densidade de corrente de $4,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e exibe claramente dois picos anódicos, um em 1,15 V (\mathbf{a}_1) e o segundo (\mathbf{a}_2) em 1,2 V, com alturas de valor equivalente ($98,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $92,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente), porém bem menores que aquelas correspondentes a um menor tempo de eletrólise. A amostra colorida por 50 min apresenta um pico (\mathbf{a}_0) em 0,8 V com densidade

de corrente de $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e também exibe dois picos anódicos (a_1) e (a_2), praticamente na mesma posição (1,16 V e 1,2 V), porém sobrepostos e muito mais intensos que a de 40 min com densidades de corrente de $186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $106 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A amostra colorida por 60 min, entre todas, é a que apresenta a maior altura do pico (a_1), atingindo $1,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ em 1,21 V. Não se vê, claramente, nenhum outro pico anódico além desse.

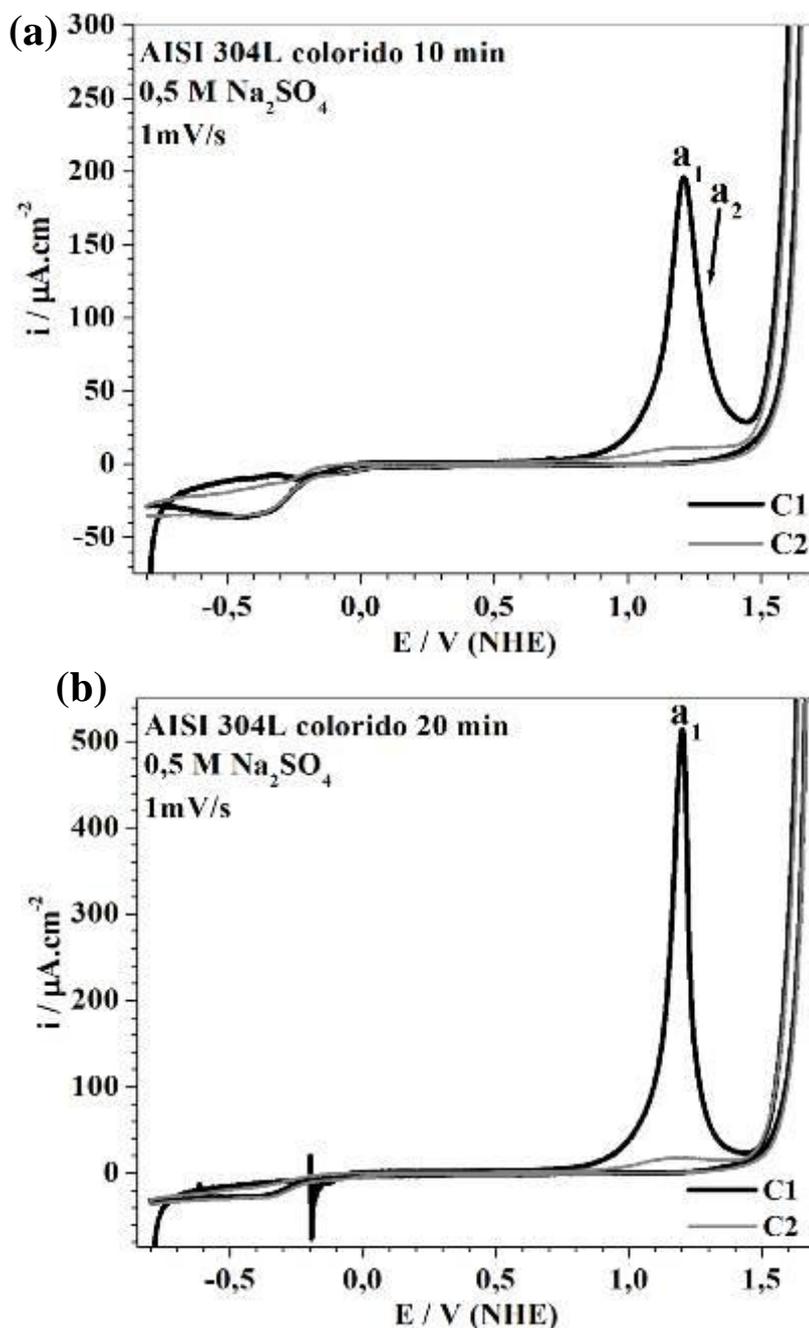


Fig. 4.3.2. Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na_2SO_4 0,5 M para amostras de aço coloridas por (a) 10 min e (b) 20 min.

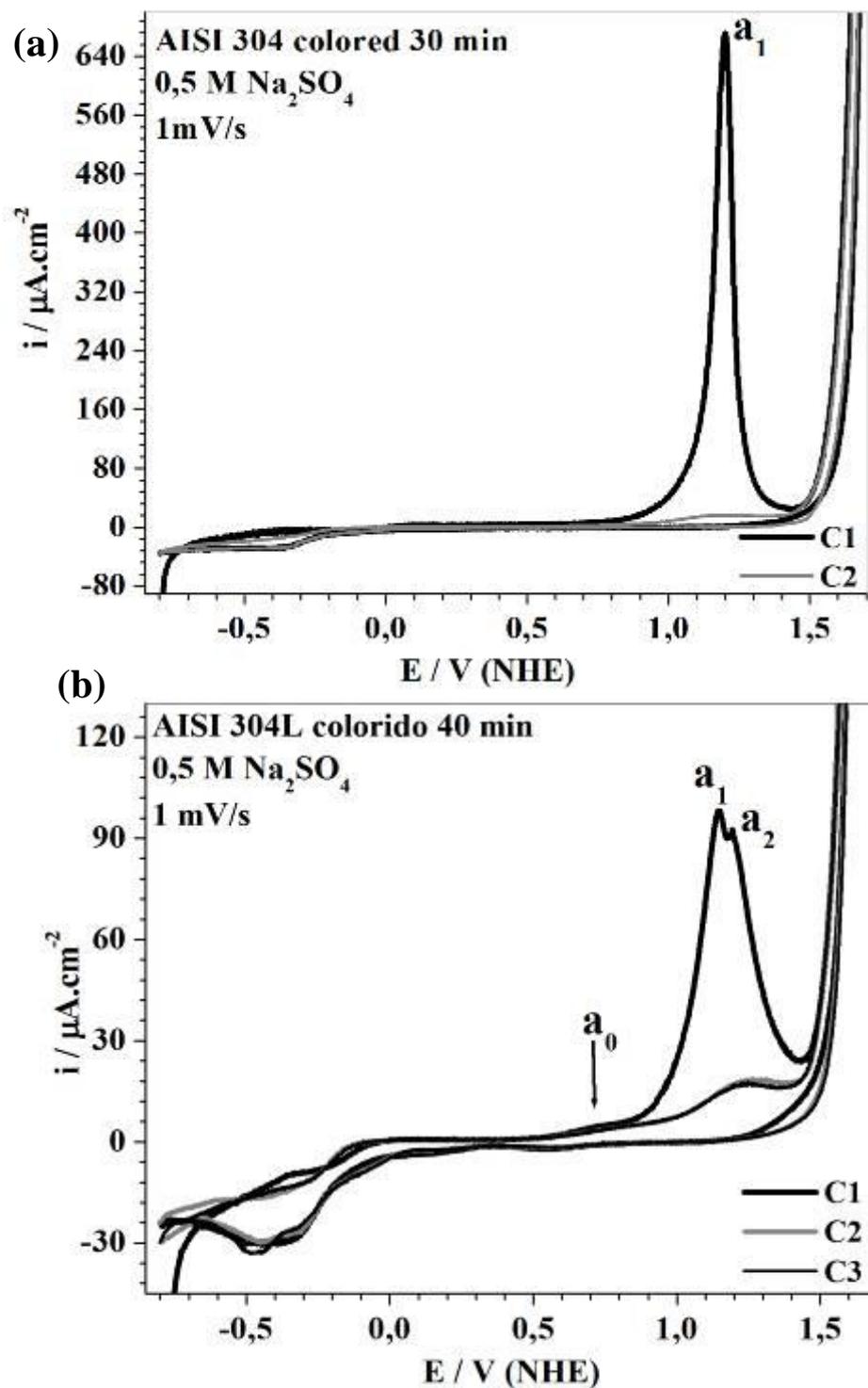


Fig. 4.3.3. Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na₂SO₄ 0,5 M para amostras de aço coloridas por (a) 30 min e (b) 40 min.

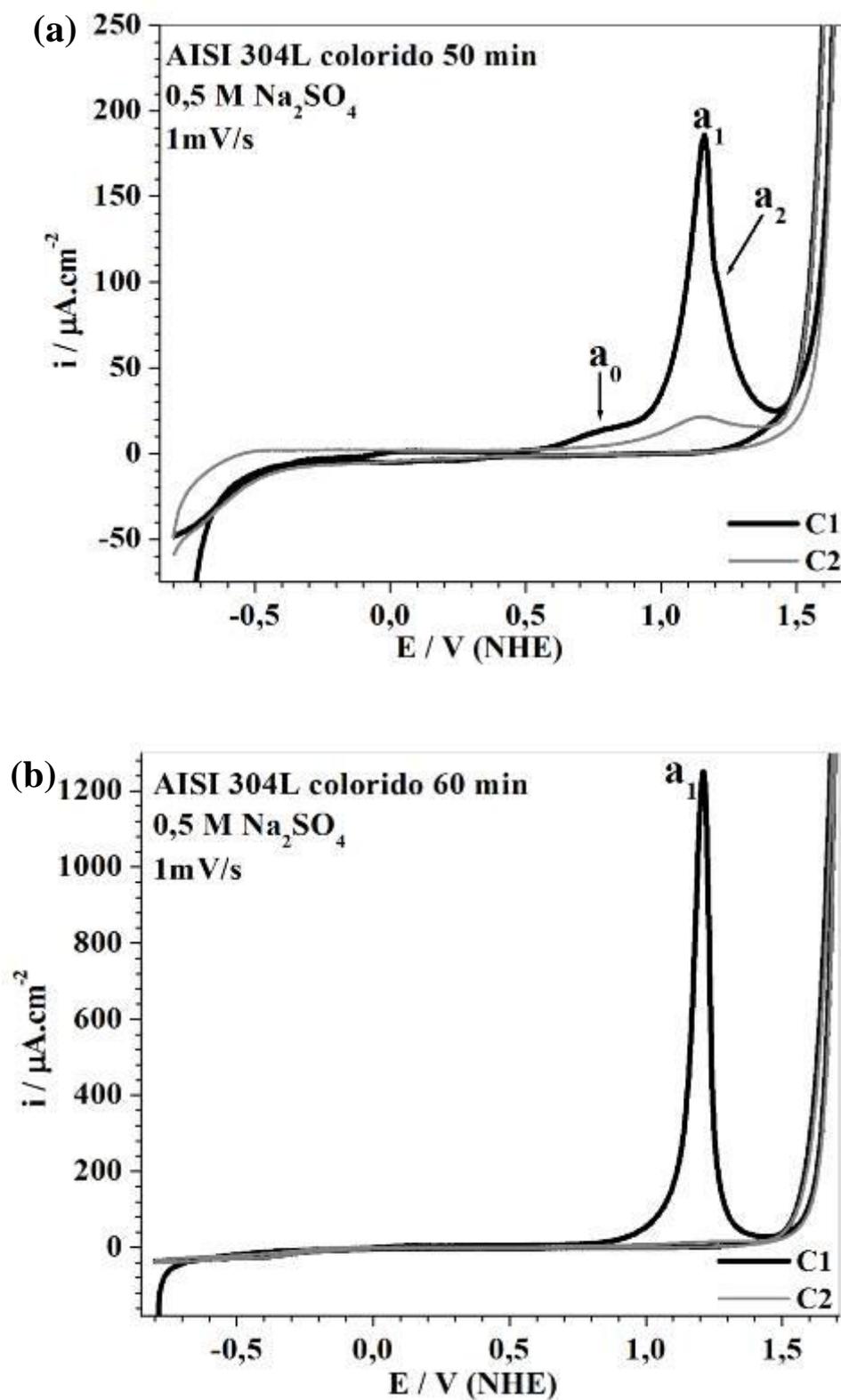


Fig. 4.3.4. Voltametria cíclica a 1 mV/s em Na₂SO₄ 0,5 M para amostras de aço coloridas por (a) 50 min e (b) 60 min.

Além dos picos anódicos, o comportamento eletroquímico dos aços coloridos em Na_2SO_4 é caracterizado por dois aspectos que são comuns a quase todos eles. O primeiro deles é o patamar de densidade de corrente catódica observado, em geral, a potenciais menores que $-0,34$ V. Esse patamar varia entre $-27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $-35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e provavelmente está relacionado à redução do filme rico em Fe^{2+} (Fe_3O_4), já que o Cr^{3+} e Cr^{6+} dissolveram no ciclo anódico; por isto, $E_{\text{pico}} \approx -0,4$ V (Ni e Fe). Para a amostra colorida por 50 min, entretanto, o patamar não é bem definido, aparecendo como uma reta com leve inclinação em torno do valor de $-44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a potenciais inferiores a $-0,65$ V.

No final da primeira varredura positiva, após os picos transpassivos e o aumento da corrente devido à reação de oxidação da água, verifica-se que o aço perde quase que por completo a coloração, portanto há claros indícios de dissolução do filme de óxido obtido por colorimento. Possivelmente, os poros remanescentes também fecham-se durante o processo. Dessa forma, o aço passaria a se comportar como um aço não-colorido, com picos anódicos bem menos intensos, a partir do segundo ciclo, pois agora estaria recoberto por um filme formado em solução neutra de Na_2SO_4 , da mesma forma que a amostra, cujo comportamento eletroquímico é mostrado na Figura 4.1.1.

Os grandes picos anódicos exibidos por aços coloridos, quando polarizados em solução de Na_2SO_4 0,5 M, podem ocorrer basicamente por dois motivos: o, já citado, aumento da área superficial efetiva devido ao processo de colorimento ou a presença de espécies iônicas não completamente oxidadas (Cr^{3+} , Fe^{2+} ou Ni^{2+} , por exemplo), que, uma vez que o filme resultante do colorimento é muito mais espesso que o produzido espontaneamente em ar, produziria uma grande corrente ao se oxidarem. Seja qual for o motivo, o fato do filme não estar totalmente oxidado e/ou possuir uma grande área superficial torna o material muito interessante para uso em catálise ou como eletrodo para intercalação de íons lítio em acumuladores de energia elétrica.

De acordo com os voltamogramas das Figuras 4.3.2 a 4.3.4, para as amostras que exibem apenas um pico anódico, a corrente começa a subir em torno de $0,77$ V, que é o E° ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Para as amostras coloridas por 40 e 50 min, que são as que exibem os picos a_2 mais destacados, a corrente sobe em torno de $0,55$ V, passando pela “barriga”, descrita acima, antes de tornar a subir em um potencial próximo de $0,77$ V, como nos demais aços coloridos. Sem uma análise composicional do filme, que será abordada adiante, fica difícil determinar entre as possíveis reações de oxidação, quais estão efetivamente ocorrendo, visto que não se conhece a concentração das espécies iônicas no interior do filme, muito

menos em solução (que se espera seja zero ou muito próximo disso em solução nova). O que se pode especular é que as reações de oxidação ocorram na ordem de seus potenciais de equilíbrio, ou seja, primeiro $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ a 0,49 V, seguido de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ a 0,77 V e, finalmente, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ a 1,38 V [49]. Igualmente, não é possível afirmar que ocorra apenas uma reação nos aços coloridos que tem apenas um pico, pois os demais picos podem estar sobrepostos ao maior deles de tal maneira que não se tenha como distingui-los.

A Figura 4.3.5 apresenta a relação entre as correntes catódicas e anódicas do primeiro ciclo normalizadas pelas do aço inoxidável 304 polido ($i_{\text{col}}/i_{304 \text{ polido}}$) com o tempo de colorimento. Com o aumento do tempo de colorimento, pode-se dizer que ocorre um aumento linear da corrente catódica, com exceção da amostra de 50 min, não incluída no gráfico, cuja $i_{\text{col}}/i_{304 \text{ polido}}$ é 3,3. Na região do oxigênio a corrente anódica permanece estável, indicando que a porosidade do filme de óxido formado é destruída em potenciais mais altos.

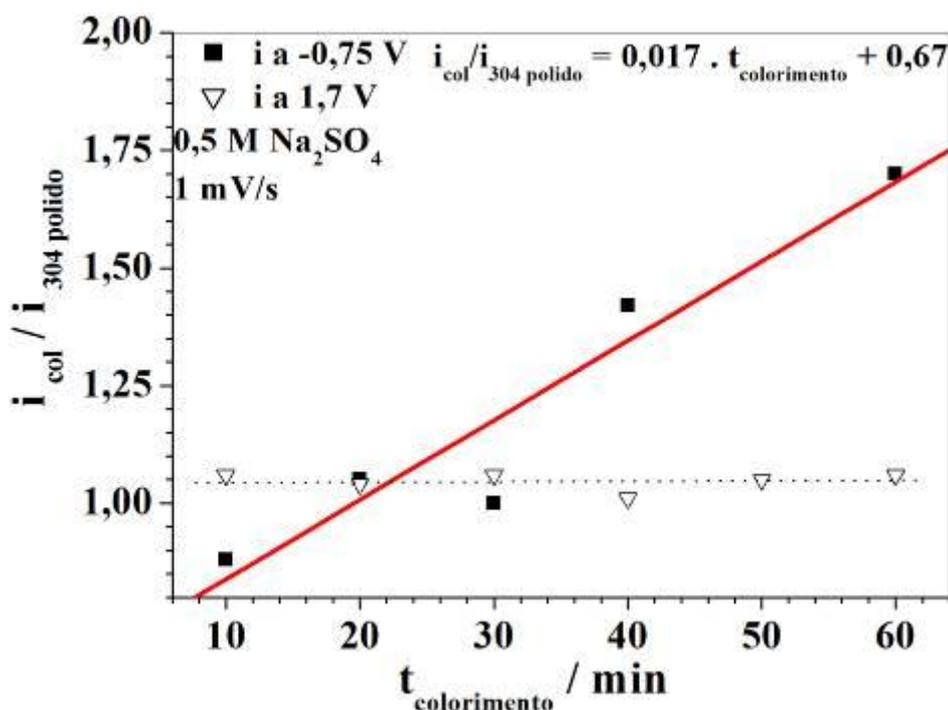


Fig. 4.3.5. Gráfico da relação entre as correntes catódicas e anódicas do primeiro ciclo normalizadas pelas do aço inoxidável 304L polido ($i_{\text{col}}/i_{304 \text{ polido}}$) versus o tempo de colorimento.

A Tabela 4.3.1 mostra os potenciais de cada pico e a corrente correspondente para cada tempo de colorimento. A densidade de carga anódica total ($q_{t,anod}$) para os picos foi calculada e é mostrada na tabela.

Tabela. 4.3.1. Dados de potencial e densidade de corrente para cada pico anódico de aços coloridos a diferentes tempos e a densidade de carga anódica total ($q_{t,anod}$) correspondente para todos os picos observados na primeira varredura positiva de cada amostra.

Tempo de colorimento (min)	E_{p0} (V)	$ip_0(\mu A/cm^2)$	E_{p1} (V)	$ip_1(\mu A/cm^2)$	E_{p2} (V)	$ip_2(\mu A/cm^2)$	$q_{t,anod}$ (mC/cm ²)
10			1,2	196	1,27	109	25,9
20			1,2	513			47,5
30			1,2	671			59,0
40	0,71	4,475	1,16	252	1,2	132	22,2
50	0,76	13	1,16	186	1,2	110	33,5
60			1,2	1240			95,3

A relação entre $q_{t,anod}$ dos aços coloridos ($q_{t,anod-col}$) a diferentes tempos de eletrólise e $q_{t,anod}$ do aço inoxidável AISI 304L polido ($q_{t,anod-304\ polido} = 1,61\ mC/cm^2$) é mostrada na Figura 4.3.6. A densidade de carga dos picos aumenta continuamente de 10 a 30 min, seguido de um decréscimo em 40 e 50 min e, por fim, um considerável aumento de $q_{t,anod-col}$ para a amostra de 60 min. A relação $q_{t,anod-col}/q_{t,anod-304\ polido}$ indica o quanto do filme se oxidou. Claramente, a amostra colorida por 60 min continha uma maior quantidade de espécies iônicas não oxidadas completamente.

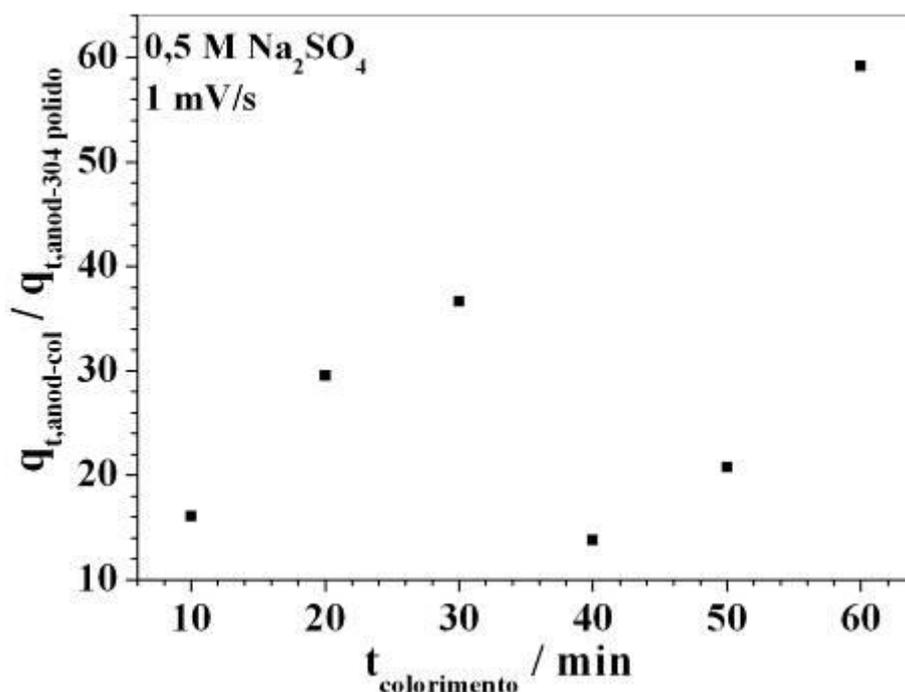


Fig. 4.3.6. Gráfico da relação entre $q_{t,\text{anod}}$ dos aços coloridos e $q_{t,\text{anod}}$ do aço inoxidável AISI 304L polido ($q_{t,\text{anod-col}}/q_{t,\text{anod-304 polido}}$) versus tempo de colorimento.

Uma vez que o aço colorido por 40 min apresenta picos mais separados, esses filmes foram os escolhidos para serem submetidos à polarização potenciodinâmica em de Na₂SO₄ 0,5 M até diferentes valores de potenciais. Os potenciais finais de 0,9 V, 1,1 V, 1,2 V e 1,4 V correspondem, respectivamente, aos potenciais antes do primeiro pico (**a**₁), no primeiro pico, no segundo pico (**a**₂) e após todos os picos anódicos. Este comportamento permitiria controlar a composição química do filme nanoporoso, polarizando-se a um potencial adequado.

Após a voltametria, os filmes de óxidos crescidos no aço inoxidável AISI 304L, foram caracterizados por MEV e AFM. A composição química dos filmes foi determinada por XPS e espectroscopia de micro-Raman.

As imagens de MEV para amostras após serem submetidas à polarização potenciodinâmica não revelam mudança significativa na morfologia dos filmes de acordo com os diferentes potenciais finais, conforme mostrado nas Figuras 4.3.7 e 4.3.8. Observa-se ainda que nas imagens de maior aumento, a textura na superfície dos grãos permanece até a amostra polarizada a 1,4 V.

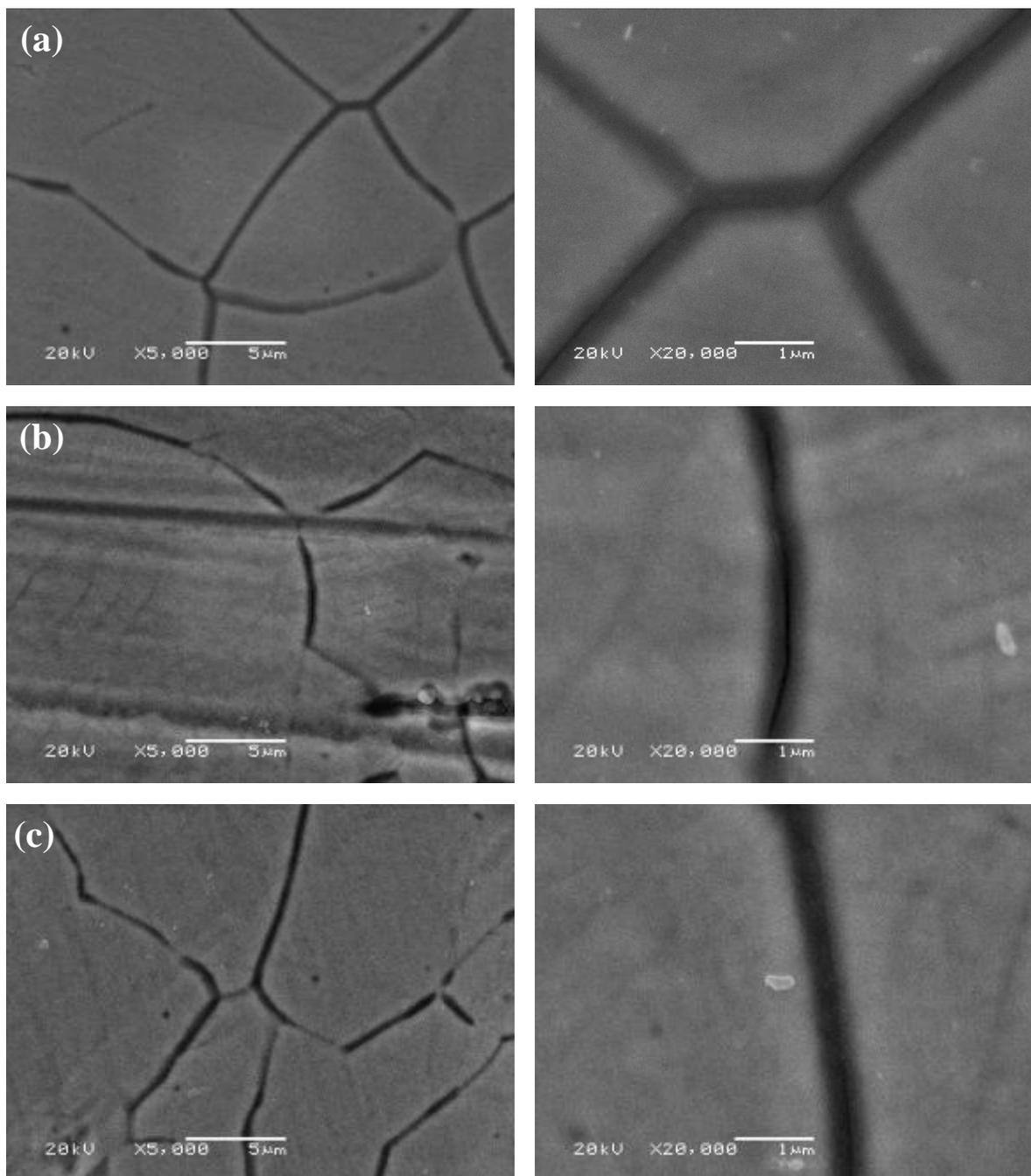


Fig. 4.3.7. Imagens de MEV com aumento de 5000 X e 20000 X de amostras de aço colorido por a) 40 min e após polarização potenciodinâmica a 1 mV/s em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais de b) 0,9 V e c) 1,1 V.

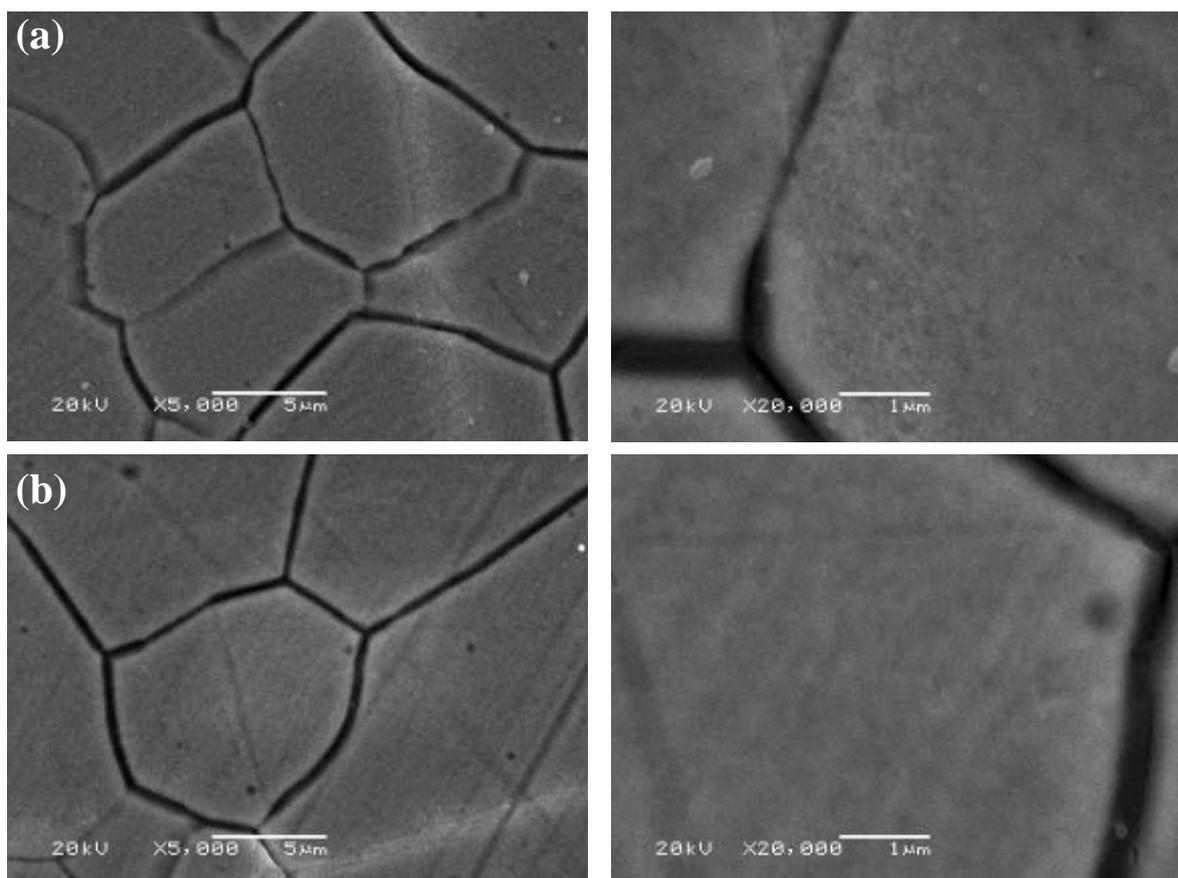


Fig. 4.3.8. Imagens de MEV com aumento de 5000 X e 20000 X de amostras de aço colorido após polarização potenciodinâmica a 1 mV/s em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais de a) 1,2 V e b) 1,4 V.

Foi utilizada microscopia de força atômica (AFM), para determinar a morfologia superficial, em escala nanométrica, dos filmes de óxidos formados por colorimento a 40 min e após voltametria até os potenciais de 0,9 V, 1,1 V, 1,2 V e 1,4 V, conforme mostrado na Figura 4.3.9.

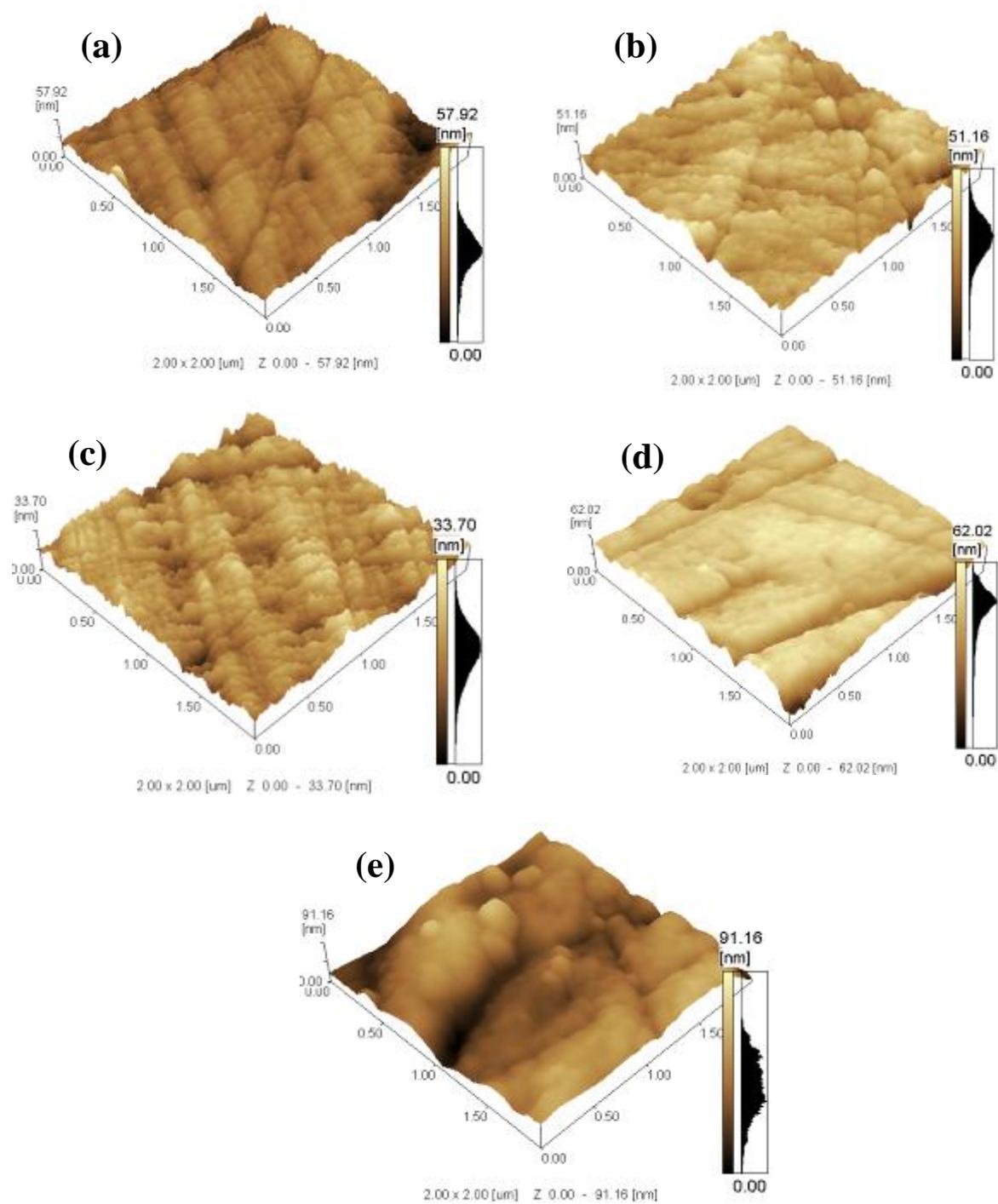


Fig. 4.3.9. Imagens de topo de AFM para filmes formados sobre AISI 304L por colorimento durante (a) 40 min e após voltametria a 1 mV/s em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais de (b) 0,9 V, (c) 1,1 V, (d) 1,2 V e (e) 1,4 V.

A partir das imagens de AFM, foi realizada uma análise estatística das dimensões dos grânulos que constituem o filme, conforme mostrado na Figura 4.3.10.

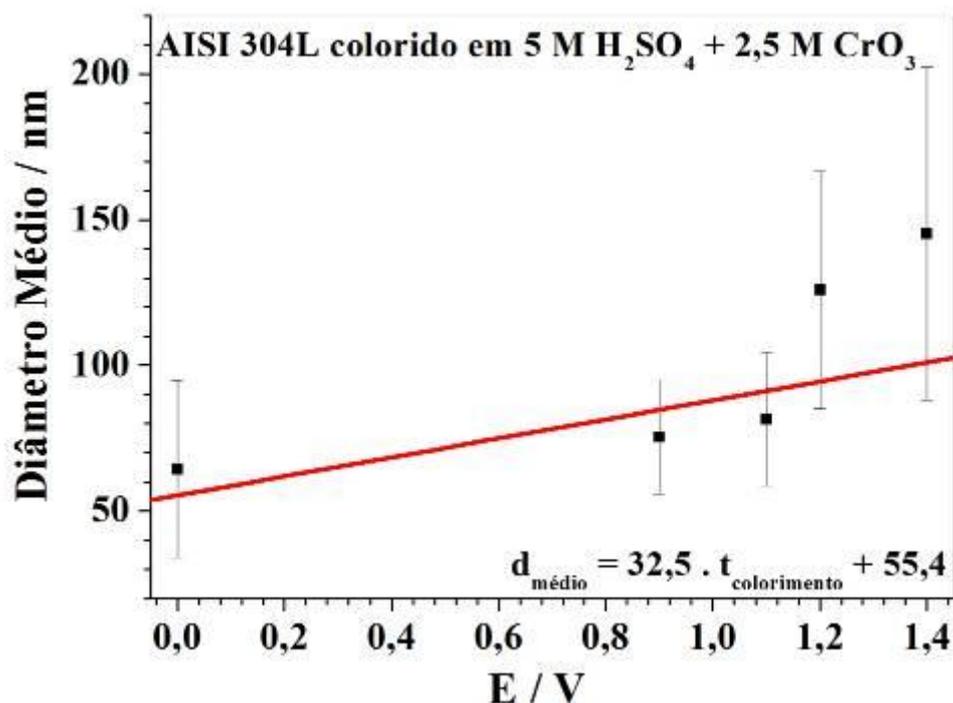


Fig. 4.3.10. Diâmetros médios dos grânulos de filmes de óxido formados sobre AISI 304L e após voltametria, determinados por análise estatística das imagens de topo de AFM.

Pelas imagens de AFM verifica-se que, na amostra colorida por 40 min (Fig.4.2.6a), como já mencionado anteriormente na seção 4.2, o filme de óxido possui uma maior quantidade de poros e é composto por grânulos de menor diâmetro médio (64 ± 30 nm). Na amostra polarizada até o potencial de 0,9 V (Fig. 4.3.9b), não se observa uma alteração marcante na morfologia do filme de óxido, que apresenta superfície granular com nanopartículas de diâmetros de 75 ± 19 nm. Ao atingir o primeiro pico anódico em 1,1 V (Fig. 4.3.9c), parece ocorrer um aumento na densidade de poros, porém não na rugosidade e nem na aparência granular do filme, apresentando grânulos de 81 ± 23 nm. Quando o potencial final chega ao segundo pico (1,2 V), a superfície do óxido se torna mais suave, apresentando menor rugosidade e aparenta ser menos granular com nanopartículas maiores de diâmetros de 125 ± 40 nm e menor densidade de poros (Fig. 4.3.9d). Se a polarização for até 1,4 V, apesar da superfície do filme continuar suave (menos granular), ela é mais rugosa com a formação de aglomerados maiores com dimensões de 145 ± 57 nm. A perda de área superficial está de acordo com o fato de que, na região de desprendimento de oxigênio, não se tenha aumento de corrente, comparando-se com a região de

desprendimento de hidrogênio, antes da oxidação (Fig. 4.3.9e). Na Figura 4.3.10 observa-se que há uma tendência de crescimento do tamanho dos grânulos que constituem o filme de acordo com as amostras polarizadas até diferentes potenciais.

Análises por espectroscopia de micro-Raman (μ -Raman) foram realizadas para se obter informação química e estrutural do filme de óxido formado na amostra colorida por 40 min e após voltametria conforme mostrado nas Figuras 4.3.11 e 4.3.12. Os espectros das amostras, colorida por 40 min e polarizadas por 0,9 e 1,1 V, indicam que não há uma modificação significativa no filme. Quando a polarização vai até 1,2 e 1,4 V os picos de alta energia na região entre $1360 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ praticamente desaparecem, assim como o pico de óxido do tipo espinélio misto localizado em 720 cm^{-1} sofre um alargamento, indicando que o óxido não é totalmente dissolvido, mas a sua porosidade de alguma forma é perdida.

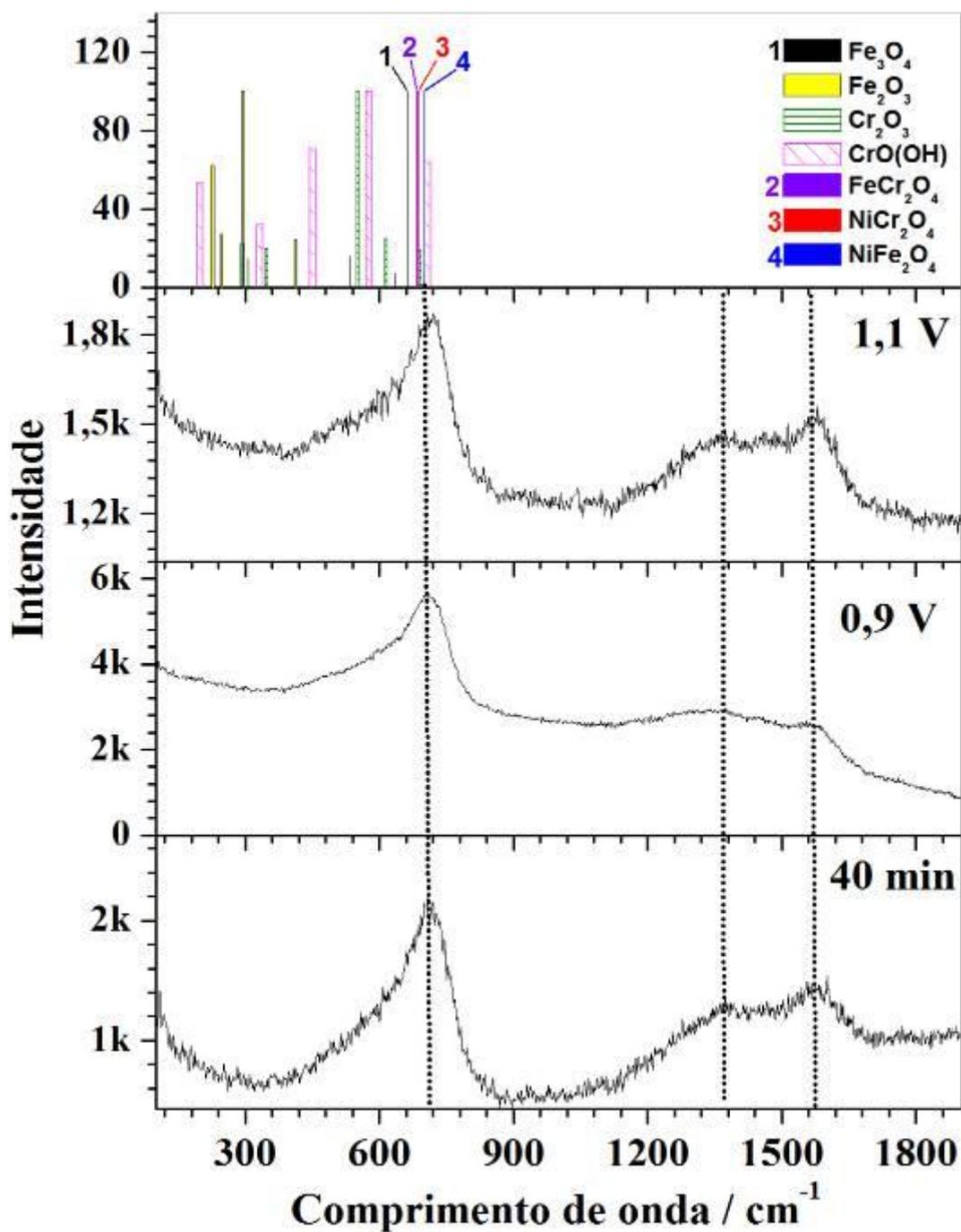


Fig. 4.3.11. Espectros de Raman de filme formado sobre AISI 304L por colorimento durante 40 min e após voltametria até os potenciais de 0,9 V e 1,1 V. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.

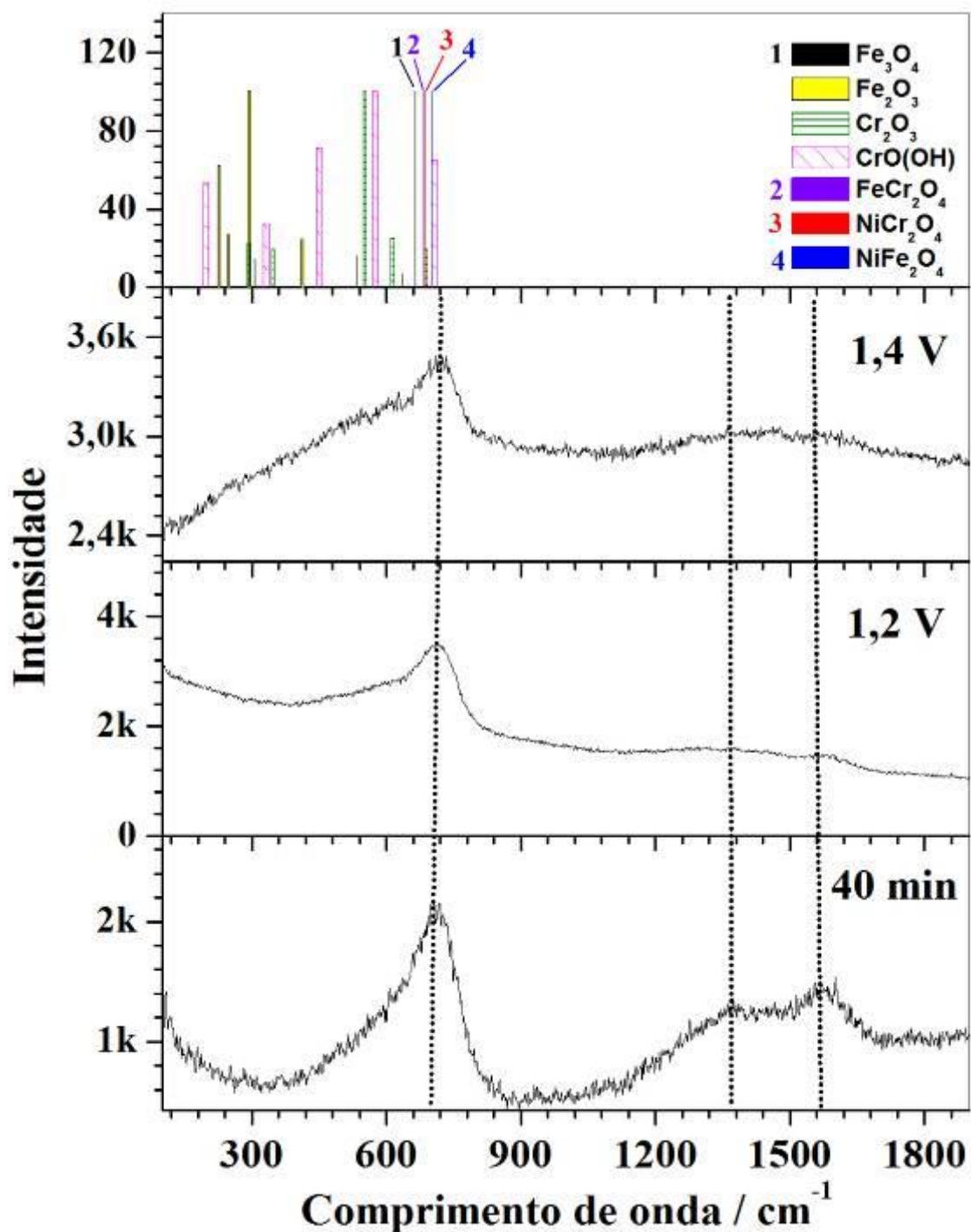


Fig. 4.3.12. Espectros de Raman de filme formado sobre AISI 304L por colorimento durante 40 min e após voltametria até os potenciais de 1,2 V e 1,4 V. No topo dos espectros, estão indicados os principais picos de Raman dos compostos esperados em intensidade relativa.

Análises feitas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) nas superfícies dos filmes formados por colorimento e após serem submetidas à polarização potenciodinâmica permitem identificar a composição química dos filmes de óxidos formados no aço inoxidável. Nas figuras 4.3.13 a 4.3.17 estão apresentados espectros de XPS típicos obtidos para filmes de óxidos coloridos durante 40 min e após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até os potenciais entre 0,9 e 1,4 V. A Tabela 4.3.2 apresenta a porcentagem atômica das espécies correspondentes para filmes de óxidos coloridos durante 40 min e após voltametria.

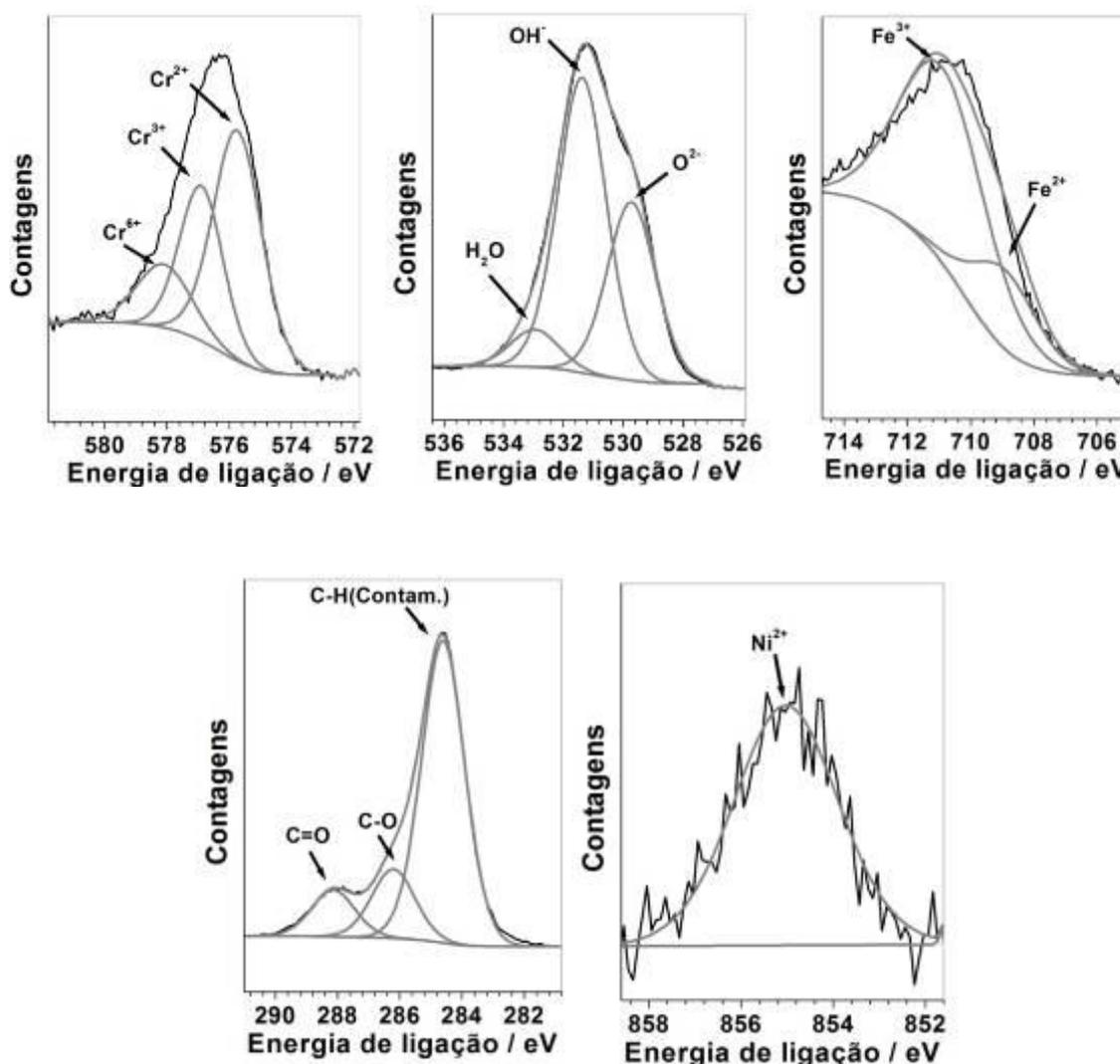


Fig. 4.3.13. Espectros de XPS obtidos para filme formado por colorimento durante 40 min.

Deve ser ressaltado que os resultados de XPS aqui apresentados se referem à superfície do material, visto que o equipamento não possui “sputtering”, o que permitiria determinar o perfil de concentração para cada uma das espécies em relação à espessura do

filme. No entanto, uma vez que o material é poroso os resultados de XPS possuem alguma informação sobre a concentração no interior do filme.

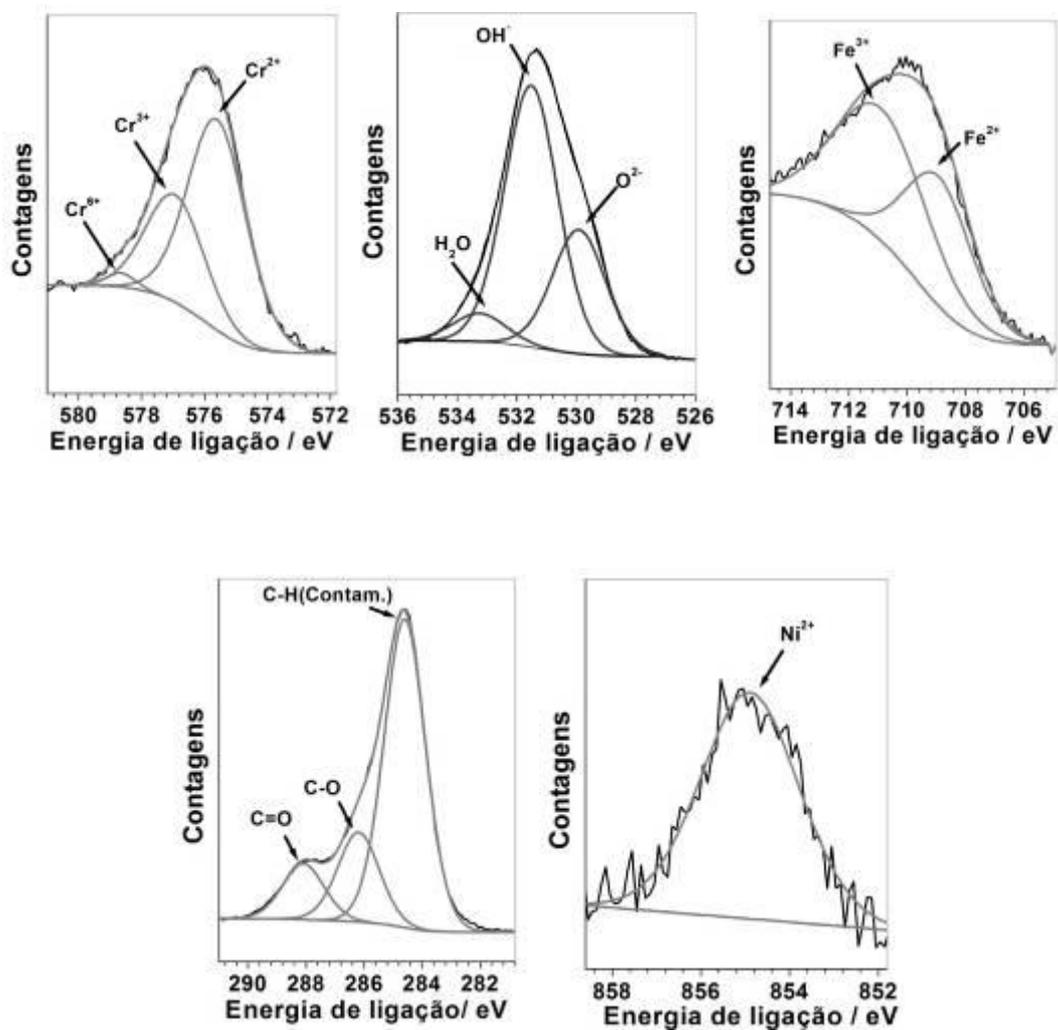


Fig. 4.3.14. Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até o potencial de 0,9 V.

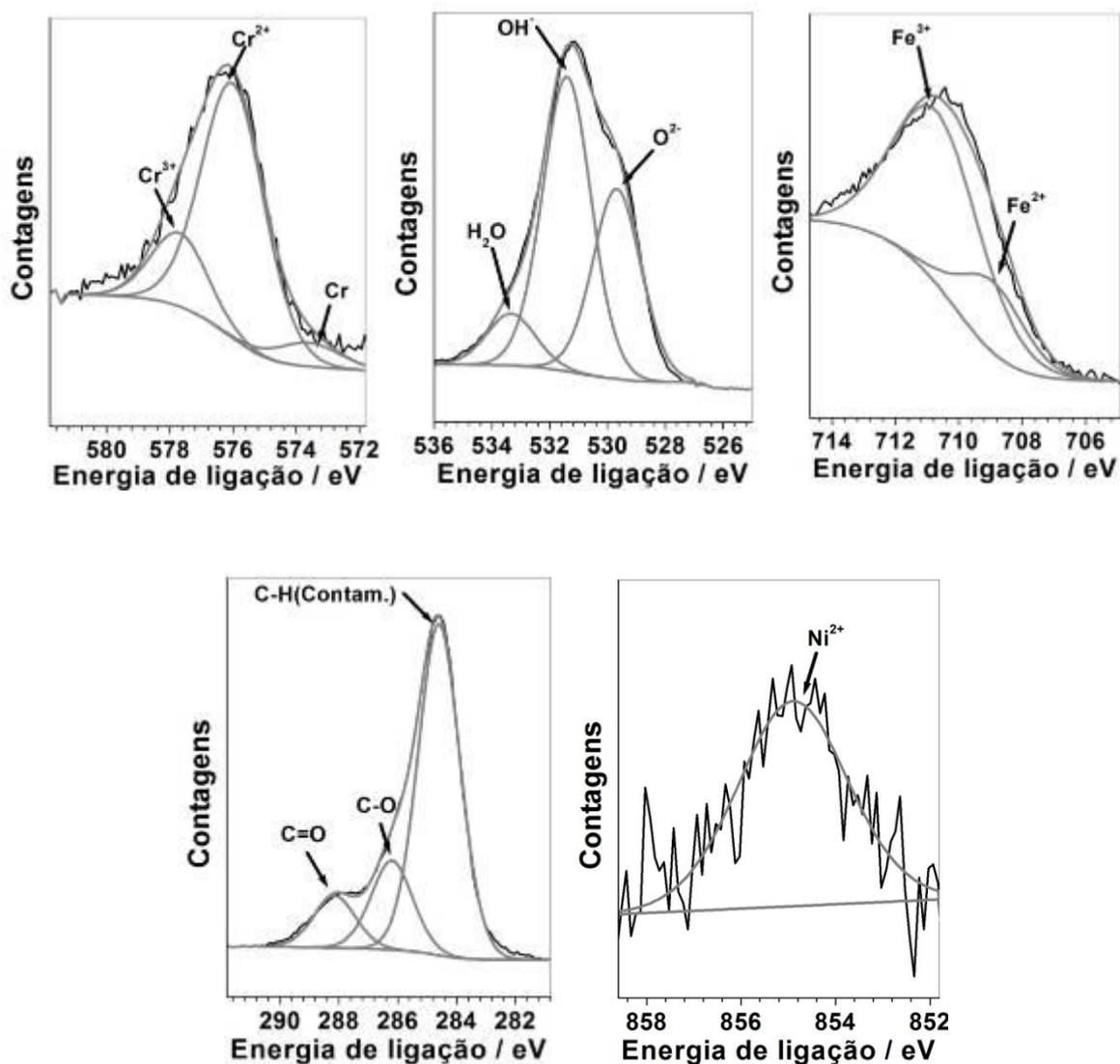


Fig. 4.3.15. Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até o potencial de 1,1 V.

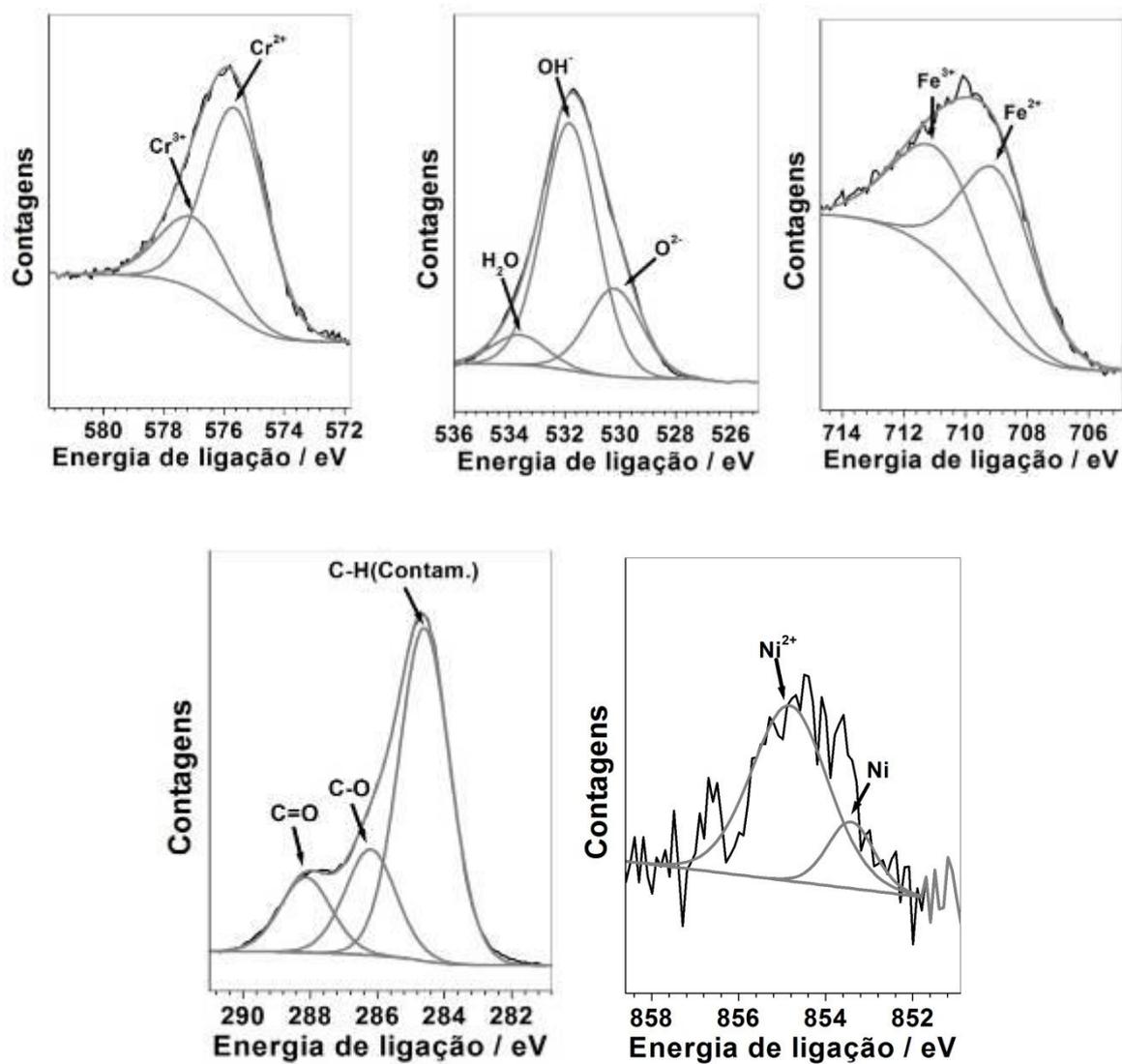


Fig. 4.3.16. Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até o potencial de 1,2 V.

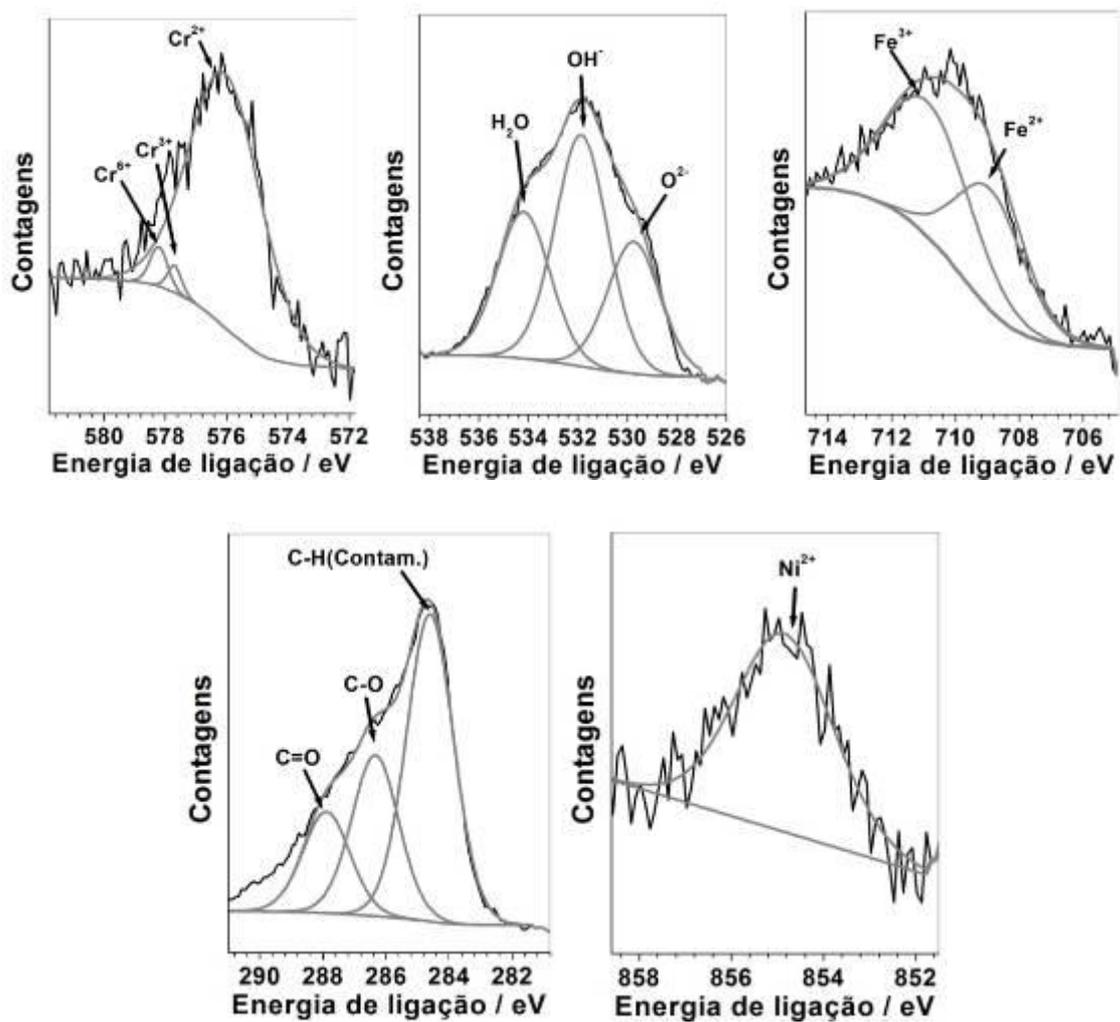


Fig.4.3.17. Espectros de XPS obtidos para filmes após voltametria em Na_2SO_4 0,5 M até o potencial de 1,4 V.

A Figura 4.3.18 mostra a relação entre a composição e o potencial de polarização.

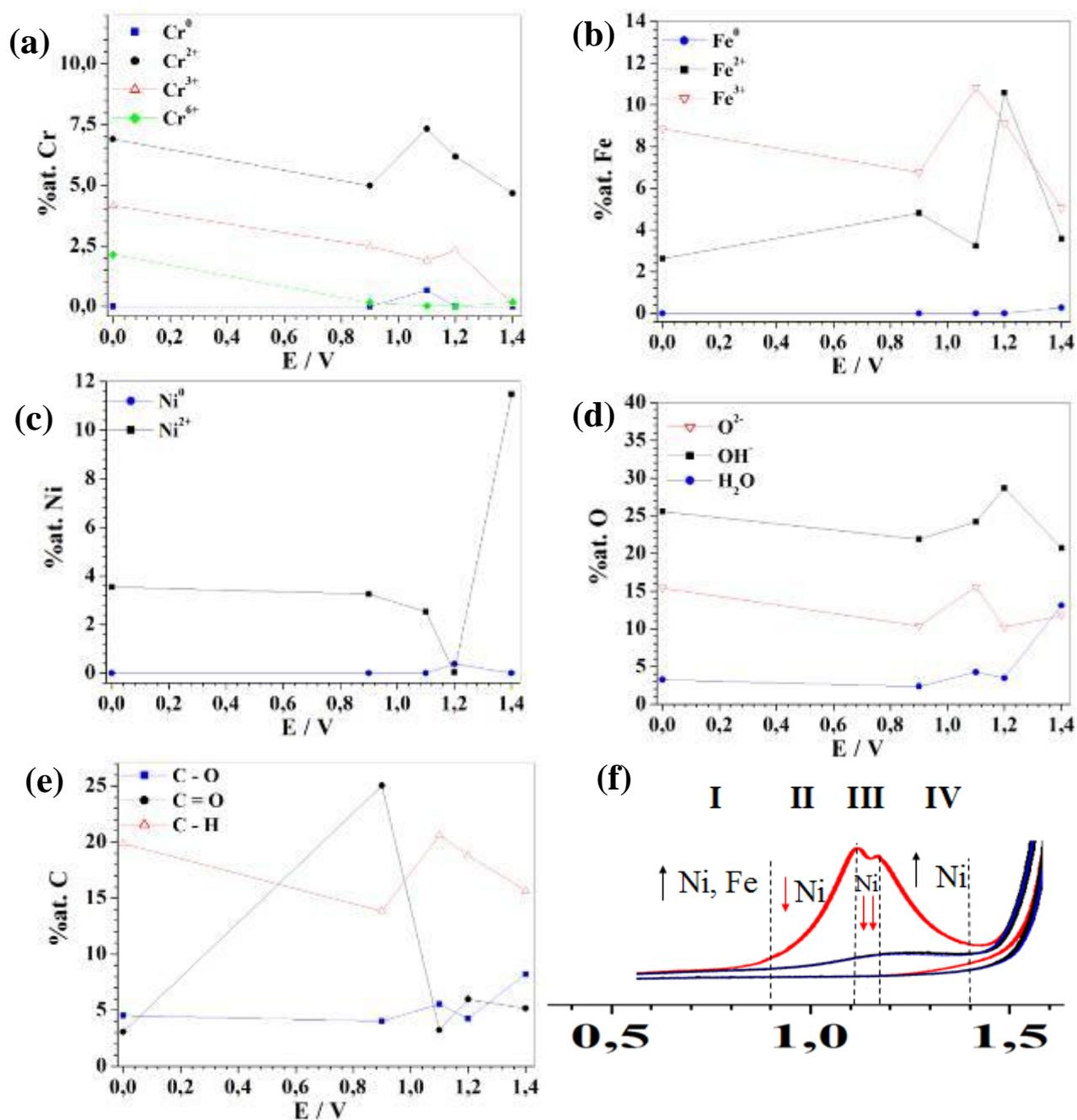


Fig. 4.3.18. Gráfico da variação da composição química de (a) Cr, (b) Fe, (c) Ni, (d) O e (e) C versus o potencial de polarização obtido por XPS de filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na₂SO₄ 0,5 M até os potenciais de 0,9 V a 1,4 V, indicados na representação esquemática dos voltamogramas em (f).

Tabela. 4.3.2. Composição química obtida por XPS de filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na₂SO₄ 0,5 M até os potenciais de 0,9 a 1,4 V.

Elemento	Estado químico	% atômica 40 min	0,9 V	1,1 V	1,2 V	1,4 V
O	O ²⁻	15,43	10,36	15,58	10,18	11,80
	H ₂ O	3,25	2,35	4,25	3,46	13,11
	OH ⁻	25,57	21,89	24,21	28,66	20,70
C	C-O	4,53	4,01	5,55	4,23	8,21
	C=O	3,06	25,03	3,23	5,97	5,17
	C-H	19,86	13,84	20,62	18,80	15,66
Cr	Cr ⁰	0	0	0,67	0	0
	Cr ²⁺	6,90	4,98	7,32	6,18	4,67
	Cr ³⁺	4,16	2,48	1,90	2,32	0,096
	Cr ⁶⁺	2,14	0,17	0,030	0,013	0,178
Fe	Fe ⁰	0	0	0	0	0,272
	Fe ²⁺	2,63	4,81	3,23	10,59	3,58
	Fe ³⁺	8,85	6,75	10,83	9,13	5,060
Ni	Ni ⁰	0	0	0	0,38	0
	Ni ²⁺	3,55	3,25	2,53	0,028	11,48

Tabela. 4.3.3. Frações de O, Cr, Fe e Ni em relação à quantidade total de íons metálicos nos filmes formados por colorimento durante 40 min e após voltametria em Na₂SO₄ 0,5 M até os potenciais de 0,9 a 1,4 V.

304 colorido	O/ΣMe	Cr/ΣMe	Fe/ΣMe	Ni/ΣMe
Ñ-polarizado	1,6	0,47	0,41	0,12
0,9 V	1,5	0,34	0,51	0,15
1,1 V	1,7	0,37	0,53	0,10
1,2 V	1,5	0,30	0,69	0,01
1,4 V	1,8	0,20	0,35	0,45

De acordo com a Tab. 4.3.2, Tab. 4.3.3 e a Fig. 4.3.18, a composição varia substancialmente, dependendo do potencial final da polarização. Os perfis de composição da Fig. 4.3.18a mostram que o filme, como produzido, contém Cr⁶⁺ em seus poros ou na estrutura, o qual é perdido na redução que ocorre para potenciais menores que E° (Cr⁶⁺/Cr³⁺) durante a varredura positiva. O pequeno aumento na concentração de Cr⁶⁺ quando a amostra é polarizada até 1,4 V deve-se provavelmente à oxidação transpassiva do Cr³⁺ do filme, formando mais Cr⁶⁺ que permaneceu no filme. Verifica-se que há Cr²⁺ no filme em quantidade superior, ao menos superficialmente, ao Cr³⁺. A quantidade de íons Cr tende a diminuir à medida que a polarização vai até 1,4 V. Essa tendência fica mais evidente quando se olha a fração de íons Cr em relação ao somatório de íons metálicos no filme (Cr/ΣMe na Tab. 4.3.3). Há uma grande diminuição na fração de Cr quando a amostra é polarizada até 0,9 V (provavelmente mais relacionada ao aumento da fração de Fe), ocorrendo um leve aumento a 1,1 V e, então, uma drástica perda de Cr a 1,2 V e principalmente a 1,4 V.

A fração de íons Fe (Fe/ΣMe na Tab. 4.3.3), por sua vez, aumenta continuamente até o segundo pico a 1,2 V. É interessante observar que a concentração de Fe³⁺ sofre um

aumento no pico a 1,1 V acompanhado de uma diminuição de Fe^{2+} , porém, a 1,2 V, há uma diminuição de Fe^{3+} e correspondente aumento de Fe^{2+} (Tab. 4.3.2 e Fig. 4.3.18b). Isso pode estar relacionado com a dissolução do filme, deixando regiões mais internas do filme expostas, as quais ainda possuem uma quantidade grande de Fe^{2+} não oxidado. Observa-se, por fim, a 1,4 V, uma queda drástica nas concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , indicando dissolução de ambos os íons.

Para o níquel, os resultados de XPS indicam basicamente apenas a presença de Ni^{2+} no filme (Tab. 4.3.2 e Fig. 4.3.18c). Como visto na Tab. 4.3.3, há um leve aumento da fração de Ni a 0,9 V, seguido de queda contínua até 1,2 V aonde atinge uma fração quase igual a zero. Esse comportamento provavelmente está relacionado a uma oxidação de Ni^{2+} para Ni^{3+} , o qual se dissolve em solução. O grande aumento da fração de Ni a 1,4 V está relacionado principalmente ao empobrecimento de íons Cr e Fe no filme, devido à co-dissolução desses íons.

Os elementos Cr, Fe e Ni aparecem na forma metálica, Me^0 , a 1,1 V; 1,4 V e 1,2 V, respectivamente, o que pode estar relacionado à permanência dessas espécies não-oxidadas após o processo de colorimento. Muito mais provável, dada a pequena concentração, é que tenha ocorrido redução dos íons metálicos induzida pelo feixe de elétrons [51].

A análise dos resultados de XPS para o elemento O (Tab. 4.3.2 e Fig. 4.3.18d) mostra que sempre há mais íons hidroxila do que a forma iônica no óxido (O^{2-}), indicando que, na superfície, o filme está mais na forma de hidróxido do que óxido. Também sempre há a presença de oxigênio na forma de H_2O , o que sugere que esse composto se incorporou ao filme, não se evaporando mesmo após as amostras serem armazenadas a vácuo. Outra peculiaridade é que se observa um aumento na hidratação da superfície em 1,4 V.

Os resultados de XPS para o elemento C (Tab. 4.3.2 e Fig. 4.3.18e) mostram que sempre há contaminantes na superfície da amostra oriundos provavelmente do processo de limpeza posterior ao colorimento e do próprio manuseio da amostra antes das análises por XPS.

Os resultados obtidos por XPS podem ser resumidos na representação esquemática dos voltamogramas na Fig. 4.3.18f. Na região I, ocorre aumento na concentração de Ni e Fe no filme. Na região II, inicia a dissolução de Ni, a qual se completa na região III. Finalmente, há uma co-dissolução de Fe e Cr, que se inicia na região III e torna-se mais

intensa na região IV, levando a um aumento na concentração de Ni no filme remanescente e uma perda de cor intensa.

As observações acima demonstram claramente a possibilidade de controlar a composição química e a morfologia dos filmes de óxido nanoestruturados por uma técnica eletroquímica convencional simples.

5. CONCLUSÕES

1) Os filmes de óxido formados sobre AISI 304 pelo processo de varredura triangular de corrente são sempre altamente porosos, exibem um pronunciado ataque ao contorno de grão e são constituídos por um óxido tipo espinélio nanocristalino do tipo $(\text{Fe,Ni,Cr})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$.

2) Os filmes de óxido formado por diferentes tempos de colorimento são constituídos por grânulos de dimensões nanométricas com tamanhos médios entre 50 e 100 nm.

3) Testes de voltametria cíclica confirmam a grande área superficial eletroquimicamente ativa desses filmes e indicam que o óxido está parcialmente oxidado, possibilitando o controle da composição química do filme por uma simples polarização a um potencial adequado.

4) De acordo com a análise por XPS, na região dos picos anódicos ocorre, em primeiro lugar, enriquecimento de Ni e Fe no filme até o potencial de 0,9 V. A partir desse potencial, inicia-se a dissolução de Ni, que atinge o ápice com concentração quase nula desse íon no filme no pico anódico a 1,2 V. A partir do pico a 1,1 V para o Cr e, mais intensamente para o Fe a partir do pico a 1,2 V, há uma co-dissolução dessas espécies iônicas no filme, provocando, conseqüentemente, aumento na concentração de Ni no filme remanescente e perda de cor intensa do aço inoxidável.

5) O material produzido é viável como material nanoestruturado para diferentes aplicações. O fato de o filme não estar completamente oxidado e possuir uma grande área superficial torna o material muito interessante para uso em catálise ou como eletrodo para intercalação de íons Li em acumuladores de energia elétrica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. Engineering Materials: Properties and Selection. New Jersey: Prentice Hall Inc. (2000).
- [2] GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC (1996).
- [3] 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. *Electrochimical Acta*, 48, p. 2417- 2424, (2003).
- [4] EVANS, T. E. Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. *Corrosion Science*, 17, p. 105, (1977).
- [5] OGURA, K.; TSUJIGO, M.; SAKURAI, K.; YANO, J. Electrochemical coloration of stainless steel and scanning tunneling microscopic study. *Journal Electrochemical Society*, 140, p. 1311, (1993).
- [6] OGURA, K.; SAKURAI, K.; UIARA, S. Room temperature-coloration of stainless steel by alternating potential pulse method. *Journal Electrochemical Society*, 141, p. 648, (1994).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] WANG, J. H. & DUH, J. G. "Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method". *Surface Coatings Technology*, 73, p. 46, (1995).
- [10] 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).

- [11] FUJIMOTO, S. & SHIBATA, T. The formation and properties of a thick passive film on Fe-Cr alloys with square wave potential pulse polarization. *Mater. Sci Forum.*, 741, p. 185-188, (1995).
- [12] 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. *Eletrochimica Acta*, 47, p. 543 - 551 (2001).
- [13] SONE, Y.; WADA, H.; KURAHASHI; NAKAI, Y; NARUTANI, T; SUZUKI, S. U.S. Pat.4 859 287, 1989.
- [14] 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).
- [15] JUNQUEIRA, R. M. R.; ANDRADE, M. S.; LOUREIRO, C. R. O.; BUONO, V. T. L. Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth-sensing nanoindentation. *Surface e Coatings Technology*. 201, p. 2431 – 2437, (2006).
- [16] ANSELL, R. O.; DICKINSON, 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).
- [17] FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. The coloured film formed on stainless steel in hot chromic/sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 21, p. 23, (1981).
- [18] 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).
- [19] JUNQUEIRA, R. M. R. Aço Inoxidável Colorido: Manual de aplicação e especificação. (2001).

- [20] 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).
- [21] SILVA, A. L. V. DA C.; MEI, P. R. Aços e Ligas Especiais. São Paulo: Blucher (2006).
- [22] MONNARTZ, P. Metallurgie 8 (1911) 161.
- [23] CARMEZIM, M. J.; SIMÕES, A. M.; FIGUEIREDO, M. O.; DA CUNHA BELO, M. Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel. Corrosion Science, 44, p. 451, (2002).
- [24] OLSSON, C.-O. A.; LANDOLT, D. Passive Films on Stainless Steels – Chemistry, Structure and Growth. Electrochimica Acta, 48, p. 1093, (2003).
- [25] SHMUKI, P. & VIRTANEN, S. Experimental Modeling of passivity. Journal Electrochemical Society Interface. Summer, 38, (1997).
- [26] SATO, N. An Overview on the Passivity of Metal. Corrosion Science 31, p. 1, (1990).
- [27] VERMA, D. K. Surface Passivation of AISI 400 Series Stainless Steels Components. Metal Finishing 86, p. 85, (1988).
- [28] YEARIAN, H.J.; RANDELL, E.C.; LONGO, T.A. The structure of oxide scales on chromium steels. Corrosion, 12, p. 55–65, (1956).
- [29] 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).
- [30] RIEDER, E. S. The Passivity of a Super Duplex Stainless Steel. Tese de Doutorado. Universidade de Birmingham, Inglaterra (1997).
- [31] 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).

- [32] TAVEIRA, L. V.; FRANK, G.; STRUNK, H. P.; DICK, L. F. P. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. *Corrosion Science* 47, p.757, (2005).
- [33] 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).
- [34] HAKIKI, N. E.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 42, p. 687, (2000).
- [35] FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; GOODLET, G.; FATY, S.; SIMÕES, A. M. P.; DA CUNHA BELO, M. Influence of the temperature of formation on the electronic structure of passive films formed on 304 stainless steel. *Electrochimical Acta.*, 46, p. 3767, (2001).
- [36] 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).
- [37] TAVEIRA, L. V.; KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; DICK, L. F. P. Microcharacterization of colored films formed on AISI 304 by different electrochemical methods. *Electrochemical Society*. 153, p. B411- B416, (2006).
- [38] DA CUNHA BELO, M.; RONDOT, B.; COMPERE, C.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chemical Composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater. *Corrosion Science*, 40, p. 481, (1998a).
- [39] MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*, 42, p. 1635, (2000).
- [40] MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; WALLS, M.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. Influence of pH on properties of oxide films formed on type316L

stainless steel, Alloy 600 and alloy 690 in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*, 59, p. 11, (2003).

[41] 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).

[42] WANG, J. H.; DUH, J. G.; SHIH, H. C. "Corrosion characteristics of coloured on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes". *Surface Coatings Technology*, 78: 248, 1996.

[43] KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; PASTOL, J. L.; FERREIRA, M. G. ;MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.;SIMÕES, A. M. "Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment". *Corrosion Science*, 49, p. 2303-2314, (2007).

[44] EVANS, T. E.; HART, A. C.; JAMES, H.; SMITH, V. A. A new process for colouring stainless steel. *Trans. Inst. Met. Finish*, 50, p. 77, (1972).

[45] FUJIMOTO, S.; KAWACHI, S.; NISHIO, T; SHIBATA, T. Impedance and photoelectrochemical properties of porous oxide film on type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 473, p. 265 – 271, (1999).

[46] CONRRADO, R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N., CD – Room do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado (RS), 2001. p.804.

[47] KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. *Journal Brazilian Chemical Society*, 15, p. 472 - 480, (2004).

[48] JUNQUEIRA, R. M. R.; LOUREIRO, C. R. O. Avaliação da Resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 coloridos por interferência. VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 23 a 26 novembro, 2004. São Paulo- SP.

[49] BARD, J.A.; PARSONS, R.; JORDAN, Journal Standard Potentials in Aqueous Solution. IUPAC (1985).

[50] RAO, A. M.; FUNG, A. W. P.; DI VITTORIO, S. L.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; ENDO, M.; OSHIDA, K.; NAKAJIMA, T. Raman-scattering and transmission-electron-microscopy studies of fluorine-intercalated graphite fibers C_xF . Physical Review B, 45, p. 6883-6892, (1992).

[51] RIES, L.A.S.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M.G.S.; MULLER, I.L. Chemical composition and electronic structure of passive films formed on Alloy 600 in acidic solution. Corrosion Science, 50, p. 968- 977, (2008).