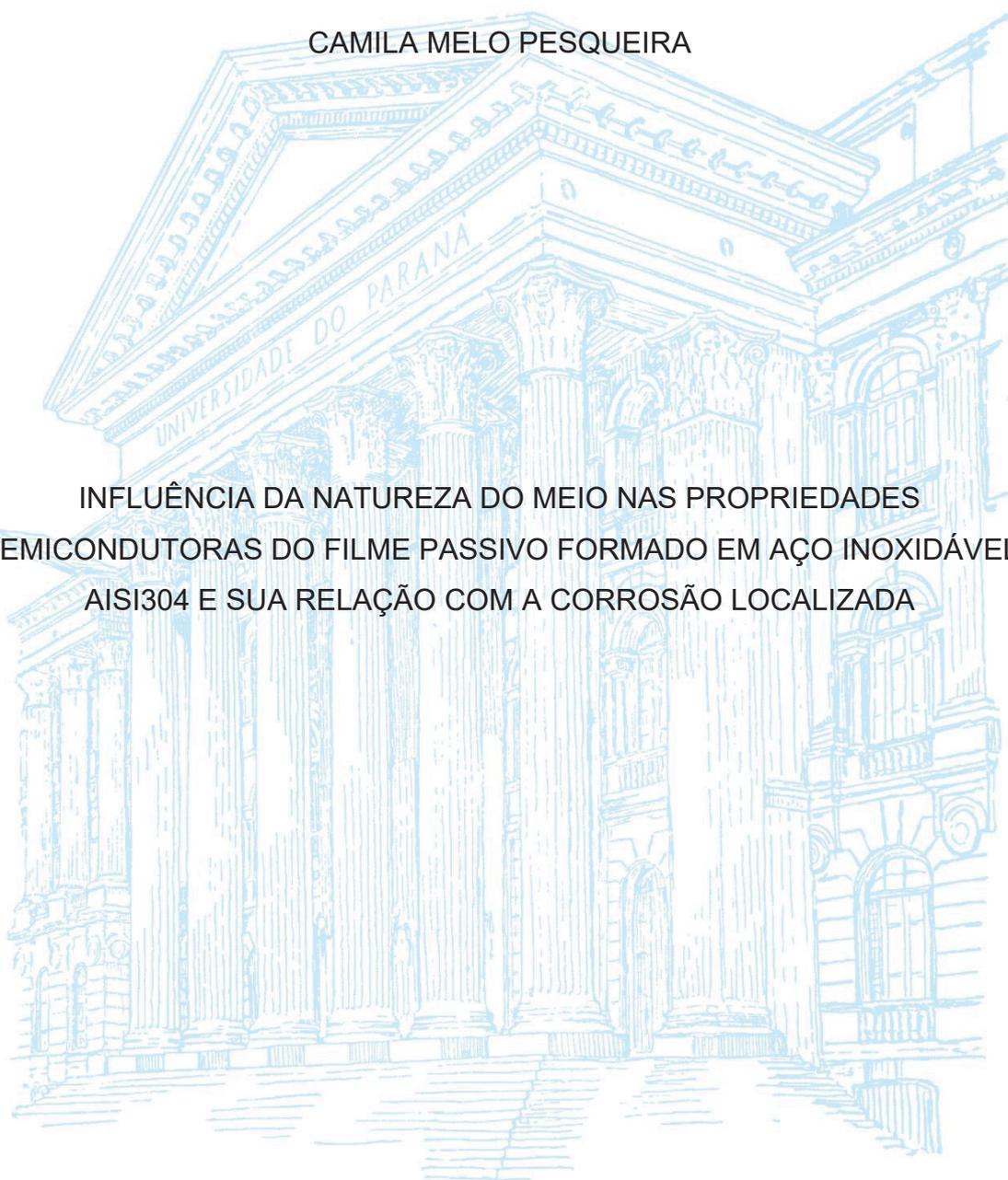


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA MELO PESQUEIRA

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO MEIO NAS PROPRIEDADES
SEMICONDUTORAS DO FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL
AISI304 E SUA RELAÇÃO COM A CORROSÃO LOCALIZADA



CURITIBA

2018

CAMILA MELO PESQUEIRA

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO MEIO NAS PROPRIEDADES
SEMICONDUCTORAS DO FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL
AISI304 E SUA RELAÇÃO COM A CORROSÃO LOCALIZADA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Materiais, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella
Coorientador: Prof. Dr. Juliano de Andrade

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

P474i Pesqueira, Camila Melo
 Influência da natureza do meio nas propriedades semicondutoras do filme passivo formado em aço
 inoxidável AISI304 e sua relação com a corrosão localizada / Camila Melo Pesqueira. – Curitiba, 2018.
 85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Kleber Franke Portella.
Coorientador: Juliano de Andrade.

1. Aço inoxidável. 2. Filme passivo. 3. Propriedades semicondutoras. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Portella, Kleber Franke. III. Andrade, Juliano de. IV. Título.

CDD: 669

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAMILA MELO PESQUEIRA** intitulada: **Influência da natureza do meio nas propriedades semicondutores do filme passivo formado no aço inoxidável AISI304 e sua relação com a corrosão localizada**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVADO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2018.

KLEBER FRANKE PORTELLA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

HAROLDO DE ARAUJO PONTE

Avaliador Interno (UFPR)

LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI

Avaliador Externo (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

À UEG Araucária pela bolsa concedida, vinculada ao projeto do programa de P&D da ANEEL.

Aos Institutos Lactec pela instalações, equipamentos e recursos sem os quais a realização deste trabalho seria inviável.

Ao Prof. Dr. Kleber Franke Portella pelo seu comprometimento com a realização deste trabalho, pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Juliano de Andrade pela dedicação e orientação, pelo seu apoio, compreensão e amizade.

Ao Dr. Carlos Mario Garcia pela orientação, suporte e conhecimentos transmitidos.

Aos meus colegas de laboratório pela oportunidade de conviver com eles durante a realização deste projeto, incluindo os momentos de descontração.

À minha família, pelo apoio e incentivo durante todo o desenvolvimento do projeto.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse desenvolvido, muito obrigada.

RESUMO

Os aços inoxidáveis são materiais que apresentam alta resistência à corrosão generalizada, porém, em determinadas condições ambientais são bastante suscetíveis à corrosão localizada. O “pitting” ocorre como resultado da ruptura local do filme passivo protetor, produzindo perfurações estreitas e profundas no material. O filme passivo formado nos aços inoxidáveis possui propriedades semicondutoras e conhecer sua estrutura eletrônica pode fornecer informações valiosas referentes à resistência à corrosão desses materiais. A partir da aplicação de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e obtenção dos gráficos de Mott-Schottky, o comportamento do aço inoxidável AISI304 foi avaliado em meios eletrolíticos que simulam a água natural de circulação de um sistema de refrigeração. As soluções aquosas foram preparadas em um tampão de pH 8 e continham diferentes concentrações de sulfato de sódio, cloreto de sódio e hidróxido de amônio. As voltametrias cíclicas indicaram o efeito inibidor dos íons sulfatos na corrosão por pites do aço inoxidável. O efeito mais pronunciado ocorreu na solução onde a proporção entre a concentração molar do íon inibidor sulfato e do íon agressivo cloreto foi de 1:1. Nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, os valores obtidos para a resistência à transferência de carga corroboraram os resultados das voltametrias cíclicas variando entre 0,4 e 0,7 $M\Omega\text{cm}^2$. O filme passivo formado no aço inoxidável AISI 304 apresentou comportamento semicondutor, em todos os meios estudados concordando com o modelo de presença do óxido de cromo (Cr_2O_3) na camada mais interna e do óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), na região mais externa do filme. Os filmes passivos formados apresentaram-se altamente dopados, com valores de densidade de dopantes na ordem de $10^{20-21}\text{ cm}^{-1}$ e foi possível correlacionar o aumento nos valores com o aumento da concentração de íons em solução. A maior diferença entre o potencial de corrosão e o potencial de banda plana foi encontrado nas soluções onde o material apresentou menor suscetibilidade à corrosão.

Palavras-chave: Aço inoxidável. Filme passivo. Propriedades semicondutoras.

ABSTRACT

Stainless steels have high general corrosion resistance. However, at some conditions, they are susceptible to localized corrosion. Pitting occurs as a result of local rupture of the protective passive film, which produces narrow and deep holes on the material. The passive films formed on stainless steels presents semiconducting properties and to know their electronic structure can provide valuable information about their corrosion resistance. The application of electrochemical techniques, as cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky plots provided the evaluation of AISI304 stainless steel behavior in simulated media of circulating water from cooling system. The aqueous solutions were prepared in a pH 8 buffer with distinct compositions of sodium chloride, sodium sulphate and ammonium hydroxide from maximum and minimum values of each salt. The cyclic voltammetry results indicated the inhibitory effect of sulfate ions on pitting corrosion of stainless steel. The most pronounced effect occurred in the solution with 1:1 ratio between the molar concentration of the sulfate inhibitor ion and the aggressive chloride ion. The results obtained from electrochemical impedance spectroscopy measures corroborated the corrosion behavior founded in the voltammetries. The values of the charge transfer resistance ranged from 0,4 to 0,7 MΩcm². The passive film formed on stainless steel presented semiconducting behavior in all the medias studied. It had also confirmed the model that present an inner chromium oxide (Cr₂O₃) layer and an outer iron oxide (γ-Fe₂O₃). The passive films are high doped, with dopant density in the range of 10²⁰⁻²¹ cm⁻¹. The increase of solution concentration was proportional to the increase of the dopant's density. The biggest difference between the corrosion potential and flatband potential were obtained in the solutions where the material showed less susceptibility to corrosion.

Keywords: Stainless steel. Passive film. Semiconductor properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DA REPRESENTAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO METAL NO PROCESSO CORROSIVO.....	19
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA IDEALIZADA PARA UM SISTEMA EXIBINDO PASSIVAÇÃO. ONDE: E_p , É POTENCIAL ACIMA DO QUAL O SISTEMA TORNA-SE PASSIVO; I_p É A DENSIDADE DE CORRENTE NA REGIÃO PASSIVA; E I_c É A DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA.....	22
FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO AUTOCATALÍTICO DE FORMAÇÃO DO PITTING.....	25
FIGURA 4 - DESENHO ESQUEMÁTICO REPRESENTATIVO DAS ESTRUTURAS DE BANDAS POSSÍVEIS EM SÓLIDOS A 0 K, SENDO: A) ESTRUTURA DE BANDAS ENCONTRADA EM METAIS COMO O COBRE, ONDE HÁ ESTADOS VAZIOS ADJACENTES AOS ESTADOS PREENCHIDOS; B) ESTRUTURA DE BANDAS PARA METAIS COMO O MAGNÉSIO, COM SOBREPOSIÇÃO DAS BANDAS; C) ESTRUTURA CARACTERÍSTICA DE ISOLANTES COM GRANDE BAND GAP ENTRES AS BANDAS (>2EV); E D) ESTRUTURA PRESENTE NOS SEMICONDUTORES, BAND GAP ESTREITO (< 2EV).....	28
FIGURA 5 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA E ESQUEMÁTICA DE BANDAS PARA SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS, SENDO:A) TIPO N E B) TIPO P.....	29
FIGURA 6 - ESQUEMA DA VARIAÇÃO DE POTENCIAL ENTRE A INTERFACE E O CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLIFICADO. NO SEMICONDUTOR, A REGIÃO DE CARGA ESPACIAL (RCE) E NO ELETRÓLITO, A CAMADA DE HELMHOLTZ (CH) E A CAMADA DIFUSA (CD).....	31
FIGURA 7 - MODELO REPRESENTATIVO DE UM DOBRAMENTO DAS BANDAS PARA UM SEMICONDUTOR DO TIPO N, SENDO: (A) BANDA PLANA; (B) APLICAÇÃO DE POTENCIAL CATÓDICO, FORMAÇÃO DE CAMADA DE ACUMULAÇÃO; E, EM (C) APLICAÇÃO DE POTENCIAL ANÓDICO, COM A FORMAÇÃO DE UMA CAMADA DE DEPLEÇÃO.....	32
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS FILMES PASSIVOS FORMADOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS, A PARTIR DOS VALORES DE CAPACITÂNCIA EM POTENCIAIS ACIMA E ABAIXO	

DO POTENCIAL DE BANDA PLANA. QUANDO $E < E_{BP}$, CONSIDERA-SE QUE O Fe_2O_3 É UM CONDUTOR OU JÁ ESTÁ REDUZIDO.....	37
FIGURA 9 - PERFIL DA PERTURBAÇÃO DO POTENCIAL COM O TEMPO, À ESQUERDA E PERFIL DO VOLTAMOGRAMA ESPERADO COMO RESPOSTA À PERTURBAÇÃO, À DIREITA.....	43
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO EQUIVALENTE DE Randles.	46
FIGURA 11 - DIAGRAMAS DE A) NYQUIST E B) BODE ESPERADOS PARA O CIRCUITO EQUIVALENTE DE Randles.	47
FIGURA 12 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	49
FIGURA 13 - CURVA RESULTANTE DA MEDIDA ELETROQUÍMICA, POR VOLTAMETRIA CÍCLICA, PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2. VELOCIDADE DE VARREDURA: 5 mVs^{-1}	54
FIGURA 14 - IMAGENS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DO ELETRODO ANTES (a) E APÓS (b) A REALIZAÇÃO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA EM TAMPÃO DE pH 8,0.	55
FIGURA 15 - GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NAS SOLUÇÕES TAMPÃO COM pH 9,2 E 8. À ESQUERDA, DIAGRAMA DE NYQUIST E À DIREITA, DIAGRAMAS DE BODE.	56
FIGURA 16 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE DE Randles. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.....	57
FIGURA 17 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 8, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE DE Randles. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.....	57
FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO EQUIVALENTE COM O ELEMENTO DE FASE CONSTANTE NO LUGAR DE UM CAPACITOR. ...	58
FIGURA 19 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.....	58
FIGURA 20 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.....	58

FIGURA 21 - CURVAS RESULTANTES DA RELAÇÃO ENTRE A FREQUÊNCIA E O IMAGINÁRIO DA IMPEDÂNCIA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304, IMERSO EM SOLUÇÕES TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2.	61
FIGURA 22 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA COM O POTENCIAL OBIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS SOLUÇÕES TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2.	62
FIGURA 23 - CURVAS RESULTANTES DA MEDIDA ELETROQUÍMICA DO AÇO AISI 304, POR VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM 8 DIFERENTES SOLUÇÕES AQUOSAS ESTUDADAS.....	64
FIGURA 24 - INFLUÊNCIA DO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO NA FORMAÇÃO DO PICO ANÓDICO A 1,09 V, PARA AS SOLUÇÕES A) 1 E 2; B) 5 E 6; C) 7 E 8 E D) 1 COM E SEM AMÔNIO.....	66
FIGURA 25 - CURVAS RESULTANTES DAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO AÇO AISI 304 EM SOLUÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E CLORETO, MANTENDO A DE AMÔNIO CONSTANTE.....	67
FIGURA 26 - IMAGENS COMPARATIVAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DO EFEITO CORROSIVO.	69
FIGURA 27 - CURVA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DETALHADA NA QUEBRA DA PASSIVAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NA SOLUÇÃO 2.....	70
FIGURA 28 - TESTES INICIAIS DA FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI304 A PARTIR DA APLICAÇÃO DE POTENCIAL CONSTANTE.	71
FIGURA 29 - FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NOS OITO DIFERENTES MEIOS, POR MEIO DE APLICAÇÃO DE POTENCIAL CONSTANTE NO VALOR DE - 100 mV.	71
FIGURA 30 - DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NAS 8 DIFERENTES SOLUÇÕES AVALIADAS.....	72
FIGURA 31 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO 1 APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA VERMELHA: DADOS REAIS E LINHA VERDE: AJUSTE.....	73
FIGURA 32 - RELAÇÃO ENTRE A FREQUÊNCIA E O IMAGINÁRIO DA IMPEDÂNCIA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS OITO SOLUÇÕES.....	75

FIGURA 33 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA PELA VARIAÇÃO DO POTENCIAL, OBTIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NA SOLUÇÃO 7, SOB APLICAÇÃO DE DIFERENTES FREQUÊNCIAS.....	76
FIGURA 34 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA COM O POTENCIAL OBTIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS DISTINTAS SOLUÇÕES.....	76
FIGURA 35 - RELAÇÃO ENTRE A DENSIDADE DE DOPANTES E A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NA SOLUÇÃO.....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304.	49
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS DIFERENTES SOLUÇÕES UTILIZADAS.	50
TABELA 3 - PARÂMETROS α , Q E CAPACITÂNCIAS	60
TABELA 4 - VALORES DE DENSIDADE DE DOADORES (N_D) E ACEPTORES (N_A) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE PH 8,0 E 9,2.	63
TABELA 5 - VALORES DE POTENCIAL DE BANDA PLANA (E_{BP}) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE PH 8,0 E 9,2.	63
TABELA 6 - VALORES DE POTENCIAL DE QUEBRA DA PASSIVAÇÃO, POTENCIAL DE REPASSIVAÇÃO E CORRENTE DE PICO, RETIRADOS DAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS REALIZADAS EM TODAS AS OITO SOLUÇÕES.	65
TABELA 7 - PROPORÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MOLARES DOS ÍONS CLORETO E SULFATO NAS SOLUÇÕES.	68
TABELA 8 - PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS AJUSTES DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NAS 8 DIFERENTES SOLUÇÕES.	74
TABELA 9 - VALORES DE DENSIDADE DE DOADORES (N_D), ACEPTORES (N_A) E DE DE BANDA PLANA (E_{BP}) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS DIFERENTES SOLUÇÕES. (INÍCIO)	77

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	- Alternating current
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing and Materials
C	- Carbono
CPE	- Constant Phase Element
Cr	- Cromo
Cr ₂ O ₃	- Óxido de Cromo (III)
DC	- Direct current
E	- Potencial
E _{BP}	- Potencial de banda plana
ECS	- Eletrodo de Calomelano Saturado
EPH	- Eletrodo Padrão de Hidrogênio
EIE	- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Fe ₂ O ₃	- Óxido de Ferro (III)
i	- corrente
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
KCl	- Cloreto de Cálcio
Mn	- Manganês
N _A	- Densidade de aceptores
NaCl	- Cloreto de Sódio
Na ₂ SO ₄	- Sulfato de Sódio
N _D	- Densidade de doadores
NH ₄ OH	- Hidróxido de amônio
Ni	- Níquel
P	- Fósforo
S	- Enxofre
Si	- Silício

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CORROSÃO	18
2.2	PASSIVAÇÃO	20
2.2.1	Aços inoxidáveis	22
2.2.2	Quebra da passivação	24
2.2.3	Propriedades do filme passivo.....	26
2.3	COMPORTAMENTO SEMICONDUTOR.....	27
2.3.1	Semicondutores em solução	30
2.3.2	Gráficos de Mott-Schottky	33
2.4	O ESTADO DA ARTE DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS DE FILMES PASSIVOS	36
2.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	42
2.5.1	Voltametria Cíclica.....	42
2.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	43
2.5.3	Variação da capacitância com o potencial – Gráficos de Mott-Schottky.....	47
3	METODOLOGIA.....	49
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	49
3.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E ANÁLISES	51
3.2.1	Voltametria cíclica.....	51
3.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	52
3.2.3	Gráficos de Mott-Schottky	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH	54
4.1.1	Voltametria Cíclica nos diferentes pHs	54
4.1.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	56
4.1.3	Análise da relação da capacitância com a frequência nos diferentes pHs. ..	61
4.1.4	Propriedades semicondutoras do filme passivo nos diferentes pHs.....	62
4.2	AVALIAÇÃO DO FILME PASSIVO NAS DIFERENTES SOLUÇÕES	64
4.2.1	Voltametrias nas diferentes soluções	64

4.2.2	Potencial de formação do filme passivo	70
4.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	72
4.2.4	Análise da relação da capacitância com a frequência nos diferentes meios	74
4.2.5	Propriedades semicondutoras do filme passivo nos diferentes meios.....	76
5	CONCLUSÕES	80
6	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de resfriamento industriais têm a função de remover o calor de um equipamento ou de um processo através da transferência do calor de um meio a outro. Os sistemas de refrigeração podem ser de passagem única, ou então, envolver a reutilização de água, podendo ser de recirculação aberta ou fechada. Aqueles com recirculação aberta, possuem vantagens como a baixa quantidade de água descartada como resíduo e tratamento econômico. No entanto, esses sistemas de refrigeração estão sujeitos a problemas relacionados à incrustação microbiana e à corrosão localizada.(GE WATERS & PROCESS TECHNOLOGIES, 2012)

O longo tempo de retenção, a temperatura e a presença de nutrientes absorvidos no fluido que passa pela torre de resfriamento favorecem o crescimento de microrganismos, pois proporcionam um ambiente ideal e equilibrado para o seu desenvolvimento. Além destes fatores, a deposição de sólidos pela evaporação da água, possíveis gases transportados pelo ar e as variações nos valores de pH tornam as taxas de degradação dos materiais mais elevadas. Por isso, a incrustação microbiana, juntamente com a corrosão, são as fontes mais comuns de danos aos equipamentos dos sistemas de arrefecimento de água, causando a perda de produção, um aumento no custo de manutenção, a redução na eficiência da transferência de calor e a perda de energia.(FERRAZ et al., 2007; TECHNOLOGIES, 2012)

Não se tem conhecimento de um tratamento químico geral para a aplicação em qualquer sistema de refrigeração. Cada tipo de sistema, equipamento, operação e fluido requer produtos e acompanhamentos específicos a fim de se obter um resultado adequado e satisfatório.(CEGALLA; CARVALHO, 2002)

Dentre as técnicas aplicadas para a prevenção e a remoção de incrustações, a mais comum é a adição de substâncias biocidas capazes de eliminar e/ou inibir a reprodução de microrganismos nas águas de resfriamento. A maioria das indústrias utiliza o cloro como biocida, em forma líquida, pela adição de hipoclorito de sódio.(TEIXEIRA et al., 2008)

A utilização do cloro apresenta a desvantagem de gerar subprodutos que podem diminuir a sua eficiência no combate aos microrganismos e, além disso, contribui para a incidência de processos corrosivos.(TEIXEIRA et al., 2008) Na forma de íons cloreto, por exemplo, a adição favorece a destruição local da proteção dos

materiais metálicos, ou seja, provoca a ruptura do filme passivo E, desse modo, o material fica suscetível ao processo de corrosão localizada. (REVIE; UHLIG, 2000)

Para contornar os problemas com corrosão no sistema de resfriamento, atualmente estão sendo testadas, no local do estudo de caso, opções para o tratamento da água de circulação, que apresenta em sua composição atual, principalmente, concentrações variáveis de cloreto, sulfato e amônio e um pH de 8,0. Dessa forma, está proposto neste projeto o estudo do efeito de tais íons presentes em um meio básico, sobre o aço inoxidável AISI304 a partir da avaliação do comportamento do filme passivo formado nessa liga metálica, em contato com esse ambiente.

Este projeto é composto primeiramente por uma revisão bibliográfica sobre o fenômeno de corrosão, o processo de passivação, sua proteção aos materiais metálicos, bem como as propriedades dos filmes passivos. Está incluída também, uma fundamentação teórica sobre os semicondutores e suas propriedades, além de estudos abordando os filmes passivos formados em metais no que se refere ao comportamento semicondutor. Em seguida está apresentada a metodologia e os detalhes experimentais utilizados nas diferentes técnicas. O estudo foi dividido em duas etapas, a primeira incluiu a análise da solução tampão utilizada para manter o pH constante e, a segunda, contendo as análises das soluções com os íons de interesse. Por fim, os resultados obtidos nas duas etapas da metodologia foram expostos e discutidos e por meio das suas análises foram estabelecidas as conclusões finais.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto está centrado no estudo das propriedades semicondutoras do filme passivo formado no aço inoxidável AISI304, na presença dos íons presentes em água natural de circulação de um sistema de refrigeração, relacionando seu desempenho com o ataque corrosivo.

1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho estão listados na sequência.

- Determinar as regiões de passivação e de transpassivação do aço inoxidável AISI304, a partir de medidas de voltametria cíclica na solução tampão de ácido bórico/borato de sódio e nas soluções contendo os íons de interesse: sulfato, amônio e cloreto.
- Avaliar o filme passivo do aço inoxidável AISI304 por intermédio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica quanto à resistência à transferência de carga e a sua característica capacitiva.
- Determinar os parâmetros adequados (frequência e potencial) para avaliação do filme passivo formado, a partir da relação de Mott-Schottky na solução tampão de ácido bórico/borato de sódio e nas soluções contendo os íons de interesse.
- Determinar as propriedades semicondutoras, como o potencial de banda plana e densidade de dopantes, dos óxidos que compõe o filme passivo do aço inoxidável AISI304, formado na solução tampão de ácido bórico/borato de sódio e nas soluções contendo os íons de interesse.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO

Os metais estão sujeitos ao processo corrosivo devido à tendência de retornar ao estado termodinamicamente mais estável. Para alcançar o seu estado com menor energia, os materiais metálicos reagem com as espécies presentes no ambiente, principalmente com a água e o oxigênio, formando os óxidos de metais, ou seja, retornando à forma na qual são encontrados na natureza.(DAVIS, 2000)

As perdas econômicas ocasionadas pelo processo de corrosão dos materiais metálicos são, em geral, elevadas e se produzem por efeitos diretos como necessidade de substituir estruturas corroídas, os danos a equipamentos, a contaminação de produtos, mas, também, indiretos, como a interrupção no funcionamento de indústrias, perda de eficiência, acidentes, entre outros.(DAVIS, 2000)

A maneira pela qual se dá o ataque, isto é, de que forma se inicia e evolui o processo corrosivo, ocorre de diferentes formas. A classificação dos fenômenos se fundamenta em três principais fatores. O primeiro está relacionado ao ambiente que o material está exposto. A corrosão pode ser classificada como úmida, quando há presença de água, ou seca, normalmente, na presença de gases em altas temperaturas.(DAVIS, 2000)

O segundo fator está associado ao mecanismo de ação, como, por exemplo, a corrosão sob tensão, fundamentada em pequenas trincas que se formam quando uma tensão é aplicada. A erosão-corrosão surge da ação combinada de um ataque químico com a abrasão ou o desgaste mecânico. Outro exemplo é a corrosão galvânica, que ocorre quando dois metais ou ligas de diferentes composições estão acopladas eletricamente e, nesse caso, o metal com o menor potencial de redução será degradado.(BARDAL, 2004)

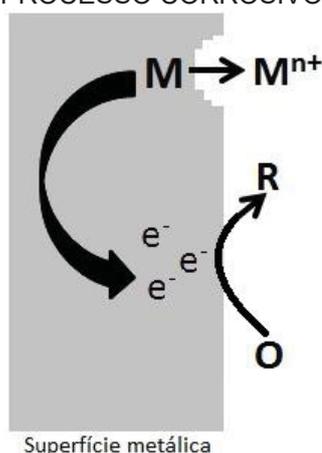
A terceira classificação está relacionada à aparência do material após a corrosão. Quando o processo é generalizado, ocorre com intensidade equivalente ao longo da totalidade da superfície. Na corrosão localizada, por sua vez, apenas pequenas áreas são afetadas, esse é o caso da corrosão por “pitting”, caracterizada pela formação de pequenos e profundos buracos no material.(BARDAL, 2004; DAVIS, 2000)

A vantagem da classificação dos diferentes tipos de corrosão é a possibilidade das falhas poderem ser identificadas a partir de uma inspeção visual ou com uso de microscópio, uma vez que cada forma de corrosão tem a sua característica específica.(BARDAL, 2004)

Mesmo havendo diferenças substanciais nos fundamentos da corrosão para cada ambiente, todos os processos apresentam algumas características comuns que regem o estudo desse fenômeno.

Na Figura 1, está ilustrado esquematicamente uma representação da reação de oxidação do metal. Os elétrons provenientes da oxidação são consumidos por espécies presentes no meio, formando espécies reduzidas.

FIGURA 1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DA REPRESENTAÇÃO DA OXIDAÇÃO DO METAL NO PROCESSO CORROSIVO.



Superfície metálica

FONTE: A autora (2015).

A corrosão em meio aquoso se constitui de um processo de natureza eletroquímica. As reações eletroquímicas podem ser analisadas como duas reações parciais, a semirreação de oxidação (anódica) e a semirreação de redução (catódica). A oxidação é a remoção de elétrons de um átomo, resultando em um aumento do número de oxidação da espécie, já, a redução, é a adição de elétrons, resultando na diminuição do número de oxidação.(ASM-13, 1992)

As meias-reações para a corrosão em ambiente aquoso são expressas pelas Equações (1–5).

- Zona anódica: representada pela reação de oxidação do metal.



- Zona catódica: a reação pode variar de acordo com as espécies disponíveis e com o pH do meio.

- Em ambiente ácido:



- Em ambiente alcalino:



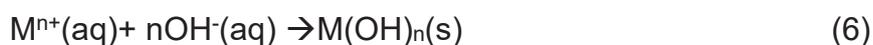
2.2 PASSIVAÇÃO

Os metais, em sua maioria, possuem uma camada de produtos de corrosão presente na sua superfície, resultante da sua reação com o meio ambiente. Alguns destes produtos proporcionam características especiais que lhes permitem possuir uma resistência superior à corrosão, os chamados filmes passivos. A espessura do filme pode variar de apenas uma monocamada até filmes com escala micrométrica. (ASM-13A, 2003)

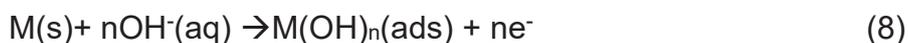
De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o estado passivado é caracterizado por um filme de passivação formado por produtos de corrosão sólidos que separam a fase metálica do eletrólito adjacente. (IUPAC, 1997) Uma definição mais prática é dada pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), como sendo “o estado de uma superfície metálica, caracterizado por baixas taxas de corrosão, em uma região de potencial que é fortemente oxidante para o metal.” (ASTM, 2006)

Os filmes passivos são formados, portanto, a partir do próprio metal e dos componentes do meio ambiente (oxigênio, água). A densidade de corrente anódica necessária para a reação ocorrer pode ser compensada por correntes catódicas como em reações de evolução de hidrogênio ou redução de oxigênio (Equações 2-5) nas condições de circuito aberto, ou então, fornecida a partir de um circuito externo. (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000)

A formação dos filmes passivos pode ser explicada pelas teorias de formação indireta e direta. A formação indireta leva em conta o mecanismo de dissolução-precipitação, ou seja, inicialmente ocorre a dissolução metálica (Equação 1) originando íons metálicos em solução e ao atingir a concentração de saturação, ocorre a precipitação de uma nova fase (hidróxido ou óxido) sobre a superfície do eletrodo, como exposto nas Equações 6 e 7. Essa teoria é mais adequada quando o meio é fortemente ácido ou fortemente alcalino, gerando grande tendência à dissolução.(MOTTA, 2005; STANSBURY; BUCHANAN, 2000)



As teorias de formação direta supõem que a nucleação do filme acontece diretamente na superfície do sólido metálico (Equação 8). A passivação ocorre diretamente da estrutura cristalina do metal, a partir de um mecanismo de reação em fase adsorvida à superfície do eletrodo, sem a passagem de espécies metálicas à solução.(MAURICE; MARCUS, 2012; MOTTA, 2005)



Pela sua fina espessura, muitos filmes de passivação permitem que os elétrons sejam transferidos através dos mesmos, de modo que podem ocorrer reações eletroquímicas na face externa do óxido. Para entender casos de corrosão práticos, muitas vezes é importante conhecer as diferenças entre vários tipos de filmes de superfície.(BARDAL, 2004)

As características termodinâmicas dos filmes de passivação podem ser entendidas pela análise dos diagramas de Pourbaix (potencial *versus* pH), principalmente, a identificação dos metais capazes de formar a película protetora, pois são importantes para a ilustração das possibilidades de corrosão. (BARDAL, 2004) A partir desta análise se tem uma primeira noção sobre a estabilidade dos filmes.

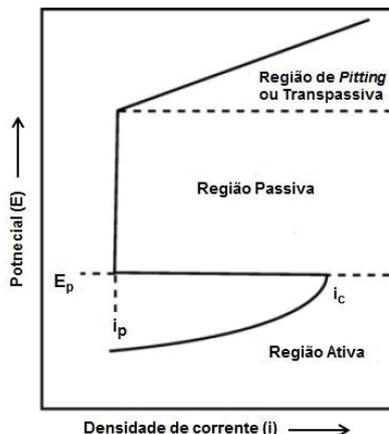
Por outro lado, fenômenos mais complexos, que não fazem parte do escopo deste trabalho, como o processo de crescimento, a formação de filmes com diferentes

estados de oxidação e o envelhecimento do filme não podem ser explicados pela termodinâmica, mas apenas pela cinética. (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000)

A passivação pode ser analisada aplicando um potencial externo ao metal e observando a resposta da corrente, na Figura 2, está representado esquematicamente esse comportamento.

Em um primeiro momento, na medida em que o potencial aumenta no sentido anódico, a corrente também aumenta de valor. Porém, se o potencial continua aumentando e a corrente diminui acentuadamente para um valor menor do que a observada a um potencial menos anódico, houve a formação de uma película passiva que protegeu o material da reação de oxidação. A região de potencial na qual a corrente se mantém constante é chamada região passiva. Em um determinado potencial, a corrente volta a aumentar, indicando que a passivação foi quebrada e que se atingiu a região de transpassivação. (REVIE; UHLIG, 2000)

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA IDEALIZADA PARA UM SISTEMA EXIBINDO PASSIVAÇÃO. ONDE: E_p , É POTENCIAL ACIMA DO QUAL O SISTEMA TORNA-SE PASSIVO; i_p É A DENSIDADE DE CORRENTE NA REGIÃO PASSIVA; E i_c É A DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA



FONTE: Adaptado de (REVIE; UHLIG, 2000)

2.2.1 Aços inoxidáveis

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis, na década de 1920, pode ser considerado como uma das principais aplicações tecnológicas do fenômeno de passivação. (ASM-13, 1992)

Os aços inoxidáveis pertencem a uma classe de ligas de ferro que possuem no mínimo 11% de cromo em sua composição. A presença do cromo promove a formação de um fino e resistente filme de passivação estabelecendo o aumento da

resistência à corrosão.(SEDRIKS, 2001) Os tamanhos dos átomos de cromo e de seus óxidos são bastante próximos, de modo que se organizam de maneira ordenada sobre a superfície do metal resultando em um filme de passivação estável e com apenas alguns átomos de espessura.(MA, 2012)

Existem cinco grandes famílias de aços inoxidáveis, conforme definido pela estrutura cristalográfica. Cada família é distinta em relação às suas propriedades mecânicas típicas. Além disso, cada qual tende a compartilhar uma natureza comum em termos de resistência ou de suscetibilidade a formas particulares de corrosão. No entanto, dentro destas, é possível ter uma variação substancial de composição.(ASM-13, 1992)

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado; já, os austeníticos, cúbica de face centrada e propriedades mecânicas melhoradas em relação ao anterior, resultado das adições de outros componentes de liga. Há, também, os martensíticos, com estrutura metaestável, tetragonal de corpo centrado, com menor teor de cromo e, portanto, apresenta menor resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis duplex possuem duas fases em equilíbrio, a ferrita e a austenita, adquirindo a excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos, bem como as propriedades mecânicas favoráveis dos austeníticos. Por fim, os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação passam por um tratamento de envelhecimento a uma temperatura moderadamente elevada, resultando em uma resistência à corrosão dos austeníticos e resistência mecânica dos martensíticos.(ASM-13, 1992)

Os elementos de liga afetam diretamente nas propriedades mecânicas do material e, também, na resistência à corrosão. Como citado anteriormente, o cromo é essencial na formação do filme passivo, quanto maior o seu teor, mais estável é o filme, porém, se muito alto, acima de 29%, pode afetar negativamente nas propriedades mecânicas e de usinagem. Muitas vezes é mais eficiente melhorar a resistência à corrosão alterando outros elementos, que auxiliem na manutenção do filme. O níquel, por exemplo, estabiliza a estrutura austenítica, mas, também, é eficaz na promoção da repassivação.(ASM-13, 1992)

O manganês, em quantidades moderadas e conjuntamente ao níquel produz muitas das funções atribuídas ao níquel. O molibdênio em combinação com o cromo é eficaz em termos de estabilização do filme passivo na presença de cloretos. O

molibdênio é especialmente eficaz no deslocamento do potencial de iniciação do “pitting”. O nitrogênio é benéfico para aços inoxidáveis austeníticos na medida em que retarda a formação de uma fase cromo-molibdênio.(ASM-13, 1992)

Sendo assim, a passivação dos aços inoxidáveis se mantém sob determinadas condições que dependem do ambiente e da sua composição. Quando as condições são favoráveis para a manutenção da passivação, os aços inoxidáveis exibem taxas de corrosão extremamente baixas. Se a passivação for destruída, em condições que não ocorra a restauração do filme passivo, o aço irá corroer.(ASM-13, 1992)

2.2.2 Quebra da passivação

Os fenômenos que produzem a perda da passividade podem ter origem devido a fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos.(MA, 2012) A degradação mecânica ocorre por formação de fissuras provocada pela deformação do material, ou então, por desgaste devido à alta velocidade de fluxo e a presença de partículas sólidas em contato com o material.(BARDAL, 2004)

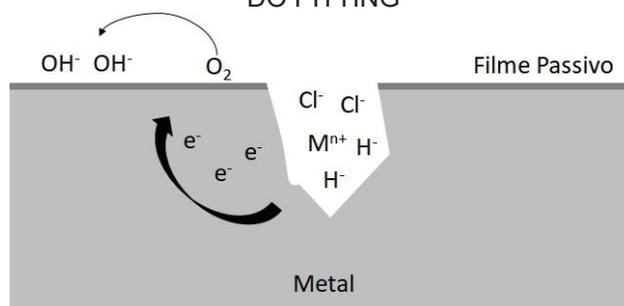
A destruição química ocorre por dissolução do filme, pois o óxido possui alguma solubilidade mesmo no estado passivo. Seja, por mudança de pH, pelo aumento da temperatura ou pela concentração de espécies agressivas, a solubilidade pode ser tão alta que a passividade pode desaparecer completamente. Os íons cloreto são espécies conhecidas por tornar o ambiente agressivo e favorecer a perda da passivação, principalmente em aços inoxidáveis. (BARDAL, 2004)

A quebra da passivação por via eletroquímica ocorre por mudanças no valor do potencial a que o material está exposto. Isso pode acontecer se o potencial atingir um valor crítico para a corrosão localizada, alcançando a região de transpassivação.(BARDAL, 2004)

Apesar de os aços inoxidáveis possuírem uma boa resistência à corrosão generalizada, são bastante suscetíveis à corrosão localizada. A corrosão por pites (“pitting”) é uma forma pontual de corrosão e trata-se da dissolução acelerada de um material metálico que ocorre como resultado da ruptura do filme passivo protetor, produzindo perfurações estreitas e profundas no material, de maneira estocástica.(MA, 2012)

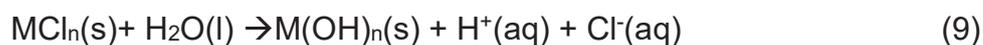
O processo de crescimento do “pitting”, ou seja, a dissolução acelerada do metal no ponto onde ocorreu a ruptura do filme passivo, possui um mecanismo autocatalítico, como mostrado na Figura 3.

FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO AUTOCATALÍTICO DE FORMAÇÃO DO PITTING



FONTE: A autora (2018).

A microrregião onde a reação ocorre tem a sua composição alterada, a formação dos cátions, promove a migração dos íons cloreto, que por sua vez, provoca a hidrólise, tendo como produto, os íons hidrogênio (Equação 9). O valor do pH na microrregião é diminuído, favorecendo ainda mais a oxidação do metal e tornando o pite mais profundo. (MA, 2012)



A corrosão por pites pode ser considerada mais perigosa do que a corrosão uniforme, justamente porque é mais difícil de se detectar e prever no projeto. Grandes falhas como rachaduras e corrosão sob tensão podem ser consequências do “pitting” e podem ocorrer inesperadamente, com uma mínima perda de massa global. Além disso, as perfurações podem estar escondidas sob os depósitos de superfície e produtos de corrosão. (MA, 2012)

A suscetibilidade ao “pitting” de metais passivos pode ser investigada por métodos eletroquímicos. Informações retiradas de curvas de polarização são muitas vezes utilizadas para caracterizar os metais e as ligas com respeito à corrosão por pites. São elas, a densidade de corrente crítica, que caracteriza a transição entre o estado ativo e o estado passivo, o potencial de “pitting”, onde os pites estáveis começam a crescer e, também, o potencial de repassivação, quando os pites que já estão em crescimento se passivam e a corrosão é encerrada. (REVIE; UHLIG, 2000)

Em potenciais inferiores ao potencial de “pitting”, a iniciação do pite é seguida por repassivação rápida, fase, normalmente, denominada como “pitting” metaestável. Esta etapa, geralmente, não é considerada como um risco de corrosão real, do ponto de vista da engenharia. No entanto, estudos durante essa fase, como precursora para o “pitting” estável, podem fornecer informações valiosas sobre aspectos fundamentais da corrosão, uma vez que a sua iniciação e a transição metaestável-estável são fatores chave no processo de corrosão localizada. (REVIE; UHLIG, 2000)

Por se tratar de uma forma de corrosão descrita como um processo estocástico, caracterizado por um tempo de incubação, nucleação e formação do pite, a reprodutibilidade das técnicas potenciodinâmicas, muitas vezes, são difíceis de se obter. (ANGST; ELSENER, 2017; FERREIRA; DAWSON, 1985; FRANGINI; DE CRISTOFARO, 2003)

A iniciação do “pitting” acontece por características locais, podendo haver certos locais preferenciais de iniciação dentro da área de superfície testada. Dependendo do sistema a ser avaliado, podem ocorrer variações nos valores de potencial de “pitting” de até algumas centenas de milivolts. A reprodutibilidade pode ser ainda mais afetada se houver a presença de fendas ou bordas, exigindo atenção no processo de elaboração dos eletrodos. (ANGST; ELSENER, 2017; FERREIRA; DAWSON, 1985; FRANGINI; DE CRISTOFARO, 2003)

2.2.3 Propriedades do filme passivo

As propriedades que caracterizam um filme de óxido na superfície de um metal como passivo são as baixas condutividade iônica e solubilidade, além de possuir alta resistência mecânica e adesão ao metal. Devido a estas propriedades, o filme evita a dissolução anódica, ou seja, impede o transporte de íons metálicos a partir da estrutura cristalina do metal para o eletrólito. No entanto, há uma dissolução baixa, chamada densidade de corrente passiva, indicada na Figura 2. (BARDAL, 2004) Sendo assim, o filme passivo não pode ser considerado estático, se altera se relacionando com o ambiente. Pode crescer, dissolver e absorver ou incorporar ânions. Um bom parâmetro para expressar sua estabilidade é o tempo necessário de resposta a uma alteração ambiental. (OLSSON; LANDOLT, 2003)

A resistência à corrosão de um material passivado, além do meio que se está inserido, é fortemente dependente da composição, estrutura e espessura do filme

passivo. O filme passivo protege a superfície do metal do ambiente, mas isso não impede completamente que ocorram reações, já que, por exemplo, o oxigênio pode permear através do filme. A velocidade com que a reação continua e o crescimento padrão do óxido depende da sua estrutura, principalmente, em relação à estrutura de rede e à presença de vacâncias que promove os caminhos difusionais.(TALBOT; TALBOT, 1998)

Os óxidos têm a tendência de produzir defeitos de rede, de modo que a perturbação na estrutura resulte em uma diminuição na energia (aumento da entropia). Quatro tipos de defeitos são importantes nos óxidos de metais: defeitos de Schottky (vacâncias de cátions e ânions em mesmo número), vacâncias de cátions do metal, cátions do metal intersticiais e vacâncias de ânions de oxigênio.(TALBOT; TALBOT, 1998)

Os filmes de óxido com estruturas cristalinas perfeitas podem ser considerados como isolantes, desde que sejam estequiométricos. No entanto, a presença de defeitos pontuais na estrutura de filmes passivos faz com que estes filmes de óxido se comportem como semicondutores extrínsecos quando expostos a uma solução aquosa.(FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2014)

As propriedades eletrônicas dos semicondutores podem ser avaliadas pela teoria de bandas que aborda a distribuição dos elétrons de átomos e de moléculas nos patamares de energia permitidos. Nos óxidos com distintos caracteres iônicos, a banda de valência está associada às funções de onda dos orbitais atômicos do oxigênio e a banda de condução está associada às funções de onda dos orbitais atômicos do metal.(LONGO, 1998; TALBOT; TALBOT, 1998)

2.3 COMPORTAMENTO SEMICONDUTOR

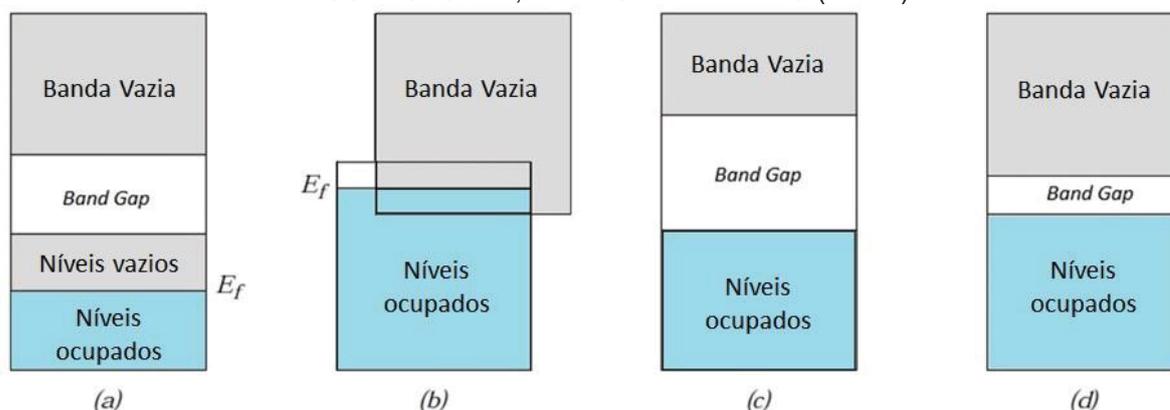
Muitas substâncias que ocorrem naturalmente possuem propriedades semicondutoras, um caso particular são os filmes passivos que são objeto desse estudo. O conhecimento desses materiais é importante, pois produz um impacto em diferentes áreas, incluindo a da microeletrônica, da remediação ambiental, dos sensores, das células solares e do armazenamento de energia.(KRISHNAN RAJESHWAR, 2007; SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

O diferencial dos semicondutores reside no fato de possuírem propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, isso ocorre devido a sua

estrutura de bandas. Um sólido pode ser analisado como um arranjo de N átomos que formam a estrutura cristalina. A proximidade entre os átomos produz uma perturbação entre os elétrons adjacentes, sendo assim, os níveis eletrônicos dos átomos interagem formando as bandas de energia. O número de níveis dentro de cada banda será igual ao total de todos os estados contribuídos pelos N átomos e a diferença entre os estados adjacentes é extremamente pequena. As propriedades elétricas de um material sólido são consequência da disposição das bandas eletrônicas mais externas e a forma como elas estão ocupadas. (WELLER et al., 2014)

Quatro tipos diferentes de estruturas de banda são possíveis à temperatura absoluta e estão ilustrados na Figura 4.

FIGURA 4 - DESENHO ESQUEMÁTICO REPRESENTATIVO DAS ESTRUTURAS DE BANDAS POSSÍVEIS EM SÓLIDOS A 0 K, SENDO: A) ESTRUTURA DE BANDAS ENCONTRADA EM METAIS COMO O COBRE, ONDE HÁ ESTADOS VAZIOS ADJACENTES AOS ESTADOS PREENCHIDOS; B) ESTRUTURA DE BANDAS PARA METAIS COMO O MAGNÉSIO, COM SOBREPOSIÇÃO DAS BANDAS; C) ESTRUTURA CARACTERÍSTICA DE ISOLANTES COM GRANDE BAND GAP ENTRES AS BANDAS ($>2\text{eV}$); E D) ESTRUTURA PRESENTE NOS SEMICONDUTORES, BAND GAP ESTREITO ($< 2\text{eV}$).



FONTE: Adaptado de (WELLER et al., 2014).

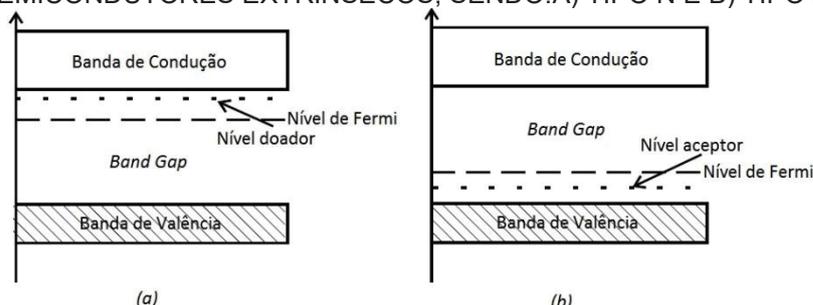
Para os metais existem duas possibilidades, a primeira ocorre quando apenas metade das posições eletrônicas estão preenchidas e, dessa forma, o último nível ocupado está bem abaixo do topo da banda, como na Figura 4a. Esses materiais possuem uma alta condutividade, pois o elétron pode, facilmente, obter energia de um campo externo e ocupar o nível vazio que está localizado logo acima. Na segunda estrutura de banda, também encontrada nos metais (Figura 4b), existe uma sobreposição de uma banda vazia e uma banda preenchida. Não havendo separação entre a banda de valência e de condução, a condutividade se torna grande. (WELLER et al., 2014)

As duas últimas estruturas de banda são semelhantes e apresentam duas bandas espaçadas (separadas pelo *band gap*), a banda de valência, completamente preenchida por elétrons e a banda de condução, vazia. Para materiais isolantes, o *band gap* é relativamente grande (Figura 4c), enquanto que para os semicondutores esta separação é pequena (Figura 4d).(WELLER et al., 2014)

Pelo fato de possuir um estreito espaçamento entre as bandas, é possível que, à temperatura ambiente, alguns elétrons sejam excitados para a banda de condução, a partir da banda de valência, produzindo vacâncias nessa última. Sendo assim, a condução eletrônica nos semicondutores ocorre pelo movimento desses dois portadores de carga, os elétrons (carga negativa) e as vacâncias (carga positiva).(SCHMICKLER; SANTOS, 2010) Nessa situação, a concentração de portadores de carga positiva (p) e de carga negativa (n) possuem o mesmo valor, ou seja $p=n$, e o semicondutor é denominado intrínseco. Por outro lado, como a banda de valência continua bastante ocupada e a banda de condução possui uma pequena concentração de elétrons, a condutividade desse material ainda é baixa.(KRISHNAN RAJESHWAR, 2007)

Os semicondutores dopados, ou extrínsecos, apresentam condutividade superior por possuírem níveis de energia intermediários entre as bandas. A dopagem pode ocorrer pela presença de impurezas ou defeitos na estrutura cristalina, e, também, pela não-estequiometria do material.(KRISHNAN RAJESHWAR, 2007)

FIGURA 5 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA E ESQUEMÁTICA DE BANDAS PARA SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS, SENDO:A) TIPO N E B) TIPO P.



FONTE: Adaptado de (SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

Existem dois tipos de dopantes, representados na Figura 5. Os doadores contribuem com níveis de energia imediatamente abaixo da banda de condução (Figura 5a), dessa forma, os elétrons podem ser excitados mais facilmente. Os semicondutores com excesso de doadores são do tipo n e os elétrons constituem os

portadores de carga majoritários e as vacâncias, os minoritários. (SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

Em contraste, quando o dopante contribui com níveis de energia aceptores de elétrons localizados imediatamente acima da banda de valência (Figura 5b), o semiconductor é do tipo p e as vacâncias constituem os portadores de carga majoritários e os elétrons, os minoritários.(SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

A distribuição dos elétrons nos níveis eletrônicos em um sólido em equilíbrio térmico é calculada pela estatística quântica e leva em consideração o Princípio de Exclusão de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. A distribuição de Fermi-Dirac (Equação 10) fornece a probabilidade ($f(E)$) de um nível de energia (E) estar ocupado em uma temperatura (T), na qual k_B é a constante de Boltzmann.(REZENDE, 2014)(DILLI, 2008)

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F) / k_B T} \quad (10)$$

O nível de Fermi (E_F) é definido como o nível eletrônico com probabilidade de ocupação igual a 0,5. Para os metais, à temperatura de 0 K, é o nível eletrônico de mais alta energia ocupado, já, para os semicondutores intrínsecos, ele se localiza exatamente no meio do *band gap*.(DILLI, 2008; SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

Para os semicondutores extrínsecos do tipo n, há maior probabilidade de se encontrar elétrons na banda de condução, sendo assim, o nível de Fermi se desloca para mais próximo dessa banda. Por outro lado, nos semicondutores do tipo p há menos probabilidade de se encontrar elétrons na banda de condução e o nível de Fermi é, então, deslocado para mais próximo da banda de valência como indicado na Figura 5.(DILLI, 2008; SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

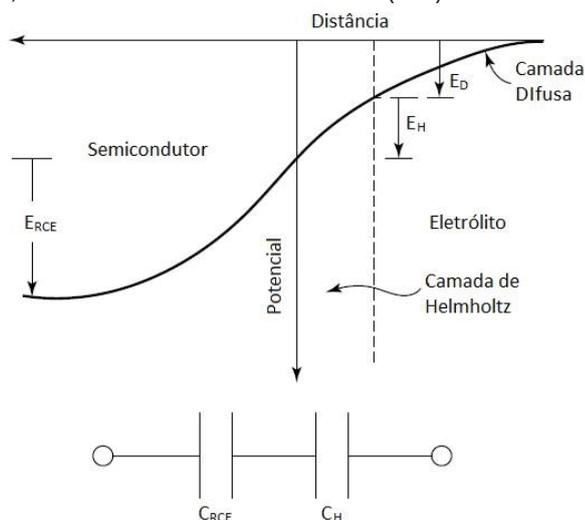
2.3.1 Semicondutores em solução

Quando um semiconductor entra em contato com um eletrólito, surge uma diferença de potencial na interface. Os semicondutores, mesmo dopados, possuem uma concentração menor de portadores de carga, dessa forma, praticamente toda a queda de potencial ocorre na camada limite do eletrodo, e pouco na solução.(SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

A acumulação de carga na interface do contato com um eletrólito não pode ser tratada como uma superfície carregada, ao invés disso, é formada uma região de carga espacial mais semelhante ao modelo de Gouy-Chapman para a camada difusa em soluções diluídas. (GELLINGS; BOUWMEESTER, 1997)

Em um metal em contato com um eletrólito, a variação de potencial ocorre, quase toda, na camada de Helmholtz, já, nos semicondutores, ocorre também, e de forma significativa, na região de carga espacial, levando o sistema a se comportar como dois capacitores em série. Nesse caso, a queda de potencial da camada difusa pode ser negligenciada. Na Figura 6, estão ilustradas as três regiões de variação do potencial na região interfacial entre o eletrodo semicondutor e o eletrólito, bem como uma representação do circuito equivalente simplificado. (KRISHNAN RAJESHWAR, 2007)

FIGURA 6 - ESQUEMA DA VARIAÇÃO DE POTENCIAL ENTRE A INTERFACE E O CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLIFICADO. NO SEMICONDUTOR, A REGIÃO DE CARGA ESPACIAL (RCE) E NO ELETRÓLITO, A CAMADA DE HELMHOLTZ (CH) E A CAMADA DIFUSA (CD).



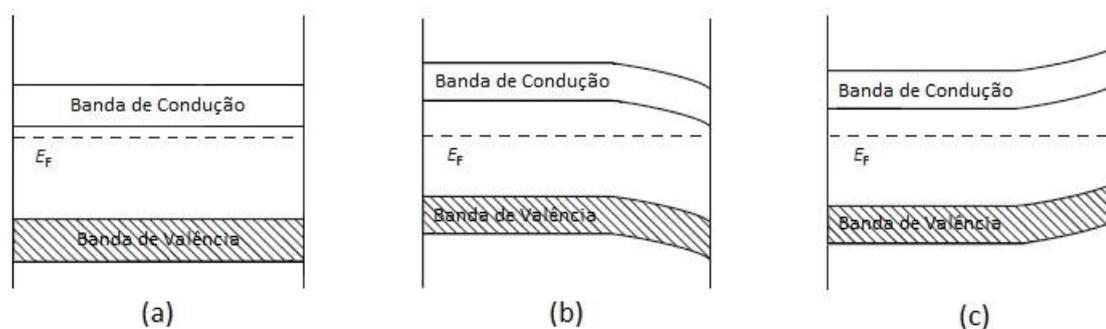
FONTE: Adaptado de KRISHNAN RAJESHWAR, 2007

Quando uma variação de potencial externa é aplicada, o efeito principal é uma alteração na região de carga espacial, enquanto que o potencial da camada de Helmholtz se mantém quase constante. Essa variação externa do potencial provoca uma alteração na concentração relativa dos portadores de carga, na superfície e no interior do semicondutor, resultando em um dobramento das bandas de condução e de valência. O dobramento das bandas corresponde à variação da energia potencial

dos elétrons em função da distância da superfície.(BOCKRIS; KHAN, 1993; LONGO, 1998)

Se o potencial aplicado for catódico, os elétrons irão ser transferidos para o semicondutor, a concentração de elétrons irá aumentar na superfície e as bandas dobram para baixo Figura 7b. Para um semicondutor do tipo n, a concentração dos portadores de carga majoritários (elétrons) aumenta na superfície, sendo assim, é chamada de região de acumulação. Por outro lado, para o tipo p, a concentração dos portadores majoritários (vacâncias) diminui, portanto, trata-se da região de depleção.(BOCKRIS; KHAN, 1993; LONGO, 1998)

FIGURA 7 - MODELO REPRESENTATIVO DE UM DOBRAMENTO DAS BANDAS PARA UM SEMICONDUTOR DO TIPO N, SENDO: (A) BANDA PLANA; (B) APLICAÇÃO DE POTENCIAL CATÓDICO, FORMAÇÃO DE CAMADA DE ACUMULAÇÃO; E, EM (C) APLICAÇÃO DE POTENCIAL ANÓDICO, COM A FORMAÇÃO DE UMA CAMADA DE DEPLEÇÃO.



FONTE: A autora (2018).

A aplicação de um potencial anódico provocará a transferência dos elétrons do semicondutor. Assim, a concentração de elétrons na banda de condução é diminuída, a superfície se torna mais positiva do que o interior e as bandas dobram para cima (Figura 7c). Para o semicondutor do tipo p há a formação da região de acumulação e para o tipo n é o caso da formação de uma região de depleção.(GELLINGS; BOUWMEESTER, 1997; LONGO, 1998)

Se o número de portadores de carga majoritário diminuir a ponto de o número de portadores de carga minoritários se tornar superior, surgirá uma camada de inversão.

O potencial onde não há o dobramento de bandas, ou seja, não há uma variação de potencial entre a superfície e o interior do semicondutor, é conhecido como o potencial de banda plana e é um valor característico de cada sistema (Figura 7a). (GELLINGS; BOUWMEESTER, 1997; LONGO, 1998)

Quando os elétrons da banda de condução de um semiconductor do tipo n ou as vacâncias na banda de valência do tipo p são transferidos aos íons presentes na solução, devem superar a região de carga espacial criada pelas dobras das bandas e essa diferença de potencial é chamada de barreira de Schottky. (BOCKRIS; KHAN, 1993)

2.3.2 Gráficos de Mott-Schottky

O estudo da interface entre um semiconductor e um eletrólito implica na determinação de parâmetros fundamentais como a densidade efetiva de dopantes doadores e dos aceptores, o potencial de banda plana, a energia das bandas de valência e de condução, a difusão e a saturação de portadores de carga minoritários e o valor da densidade de corrente de troca.(CARDON; GOMES, 1978)

Existem métodos disponíveis para o estudo das propriedades e dos parâmetros fundamentais dos semicondutores, sendo os predominantes as medições de fotocorrente e os gráficos de Mott-Schottky que relacionam o potencial aplicado (E) com a variação da capacitância da região de carga espacial, C_{RCE} .(CARDON; GOMES, 1978)

A distribuição de potencial na região de carga espacial pode ser quantificada relacionando a densidade de carga (ρ_x) e o campo elétrico (ψ) como abordado pela Equação 11 de Poisson. (BOCKRIS; KHAN, 1993)

$$\rho_x = -\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \quad (11)$$

Sendo, ϵ a constante dielétrica do semiconductor e x a distância. A distribuição da densidade de carga, por sua vez é dada pela distribuição de Boltzmann, como demonstrado na Equação 12.(BOCKRIS; KHAN, 1993)

$$\rho_x = \sum n_i Z_i e_0 = e_0 [-n_e(x) + n_p(x) - N_A + N_D] \quad (12)$$

Onde: e_0 é a carga do elétron e N_A e N_D , a densidade de aceptores e de doadores, respectivamente.

A concentração de elétrons (n_e) e de vacâncias (n_p) na região de carga espacial varia exponencialmente em relação à concentração no interior do semiconductor, como representado nas Equações 13 e 14. (BOCKRIS; KHAN, 1993; LONGO, 1998)

$$n_e(x) = n_e^0 \exp \left[\frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] \quad (13)$$

$$n_p(x) = n_p^0 \exp \left[- \frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] \quad (14)$$

Sendo: n_e^0 , a concentração de elétrons; n_p^0 as vacâncias no interior do semiconductor; ψ_b , o potencial no interior do semiconductor; k_B , a constante de Boltzmann; e T , a temperatura.

Na Equação 15, encontra-se ilustrado o resultado das substituições das Equações 14 e 13 em 12.

$$\rho_x = e_0 \left\{ -n_e^0 \exp \left[\frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] + n_p^0 \exp \left[- \frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] - N_A + N_D \right\} \quad (15)$$

Sabendo que a segunda derivada pode ser dada pela Equação 16 e substituindo a Equação 15 em 11, tem-se a Equação 17.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (16)$$

$$- \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = e_0 \left\{ -n_e^0 \exp \left[\frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] + n_p^0 \exp \left[- \frac{e_0(\psi(x) - \psi_b)}{k_B T} \right] - N_A + N_D \right\} \quad (17)$$

Resolvendo a Equação 17 para $d\psi/dx$ e aplicando as condições de contorno que no interior do semiconductor $x \rightarrow \infty$, $\psi = \psi_b$ e $d\psi/dx = 0$, chega-se na Equação 18. (BOCKRIS; KHAN, 1993)

$$\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{2k_B T}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2} \left\{ -n_e^0 \left[\exp \left(\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) - 1 \right] - n_p^0 \left[\exp \left(-\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) - 1 \right] + (N_A - N_D) \frac{e_0}{k_B T} (\psi - \psi_b) \right\}^{1/2} \quad (18)$$

A carga (Q) é dada pela Equação 19 que pode ser substituída na Equação 20 e assim, chega-se na capacitância (C) da região de carga espacial na Equação 21.

$$Q = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dx} \quad (19)$$

$$C = \frac{dQ}{d\psi} \quad (20)$$

$$C = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2} \right)^{1/2} \frac{\frac{n_e^0 e_0}{k_B T} \exp \left(\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) - \frac{n_p^0 e_0}{k_B T} \exp \left(\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) + (N_A - N_D) \frac{e_0}{k_B T}}{\left\{ n_e^0 \left[\exp \left(\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) - 1 \right] + n_p^0 \left[\exp \left(-\frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right) - 1 \right] + (N_A - N_D) \frac{e_0}{k_B T} (\psi - \psi_b) \right\}^{1/2}} \quad (21)$$

Pela aplicação das condições de contorno, considerando um semiconductor extrínseco do tipo n, ou seja, $n_e^0 \gg n_p^0$, $N_D \gg N_A$ e $n_e^0 \approx N_D$ no caso limite da depleção, chega-se na Equação 22, também conhecida como a Equação de Mott-Schottky.(BOCKRIS; KHAN, 1993)

$$C^{-2} = \frac{2k_B T}{N_D e_0^2 \varepsilon \varepsilon_0} \left(\left| \frac{e_0(\psi - \psi_b)}{k_B T} \right| - 1 \right) \quad (22)$$

De acordo com essa equação, o gráfico da capacitância da região de carga espacial (C^{-2}) versus o potencial deve ser uma reta e o coeficiente angular deverá ser a densidade de doadores.

A diferença de potencial ($\psi - \psi_b$), na região de carga espacial é dado pelo potencial externo aplicado menos o potencial de banda plana, ou seja, $E - E_{bp}$. Sendo assim, a partir do coeficiente linear é possível retirar o valor do potencial de banda plana.(BOCKRIS; KHAN, 1993)

Como já demonstrado no circuito equivalente da Figura 6, quando um eletrodo semiconductor entra em contato com um eletrólito, a interface apresenta um

comportamento capacitivo pela distribuição de cargas. Sendo assim, a capacitância na interface é dada pela Equação 23.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{RCE}} + \frac{1}{C_H} \quad (23)$$

A variação da carga na camada de Helmholtz é sensível à composição do eletrólito, principalmente, do pH, sendo assim, para medidas de capacitância, realizadas em mesmas condições de pH, a capacitância se mantém constante. Além disso, a capacitância da camada de Helmholtz, normalmente, possui valores superiores em relação à capacitância da região de carga espacial, sendo assim, a contribuição da solução pode ser negligenciada. (LONGO, 1998; SCHMICKLER; SANTOS, 2010)

No caso de filmes passivos, a densidade de dopantes é alta, próxima a 10^{20} cm^{-2} , se comparada aos semicondutores clássicos com densidade de dopantes em torno de 10^{16} cm^{-2} . Considerando isso, a capacitância da região de carga espacial ganha valores maiores. Por outro lado esse aumento não é capaz de tornar relevante o termo da capacitância da camada de Helmholtz na Equação 23. (TAVEIRA et al., 2010)

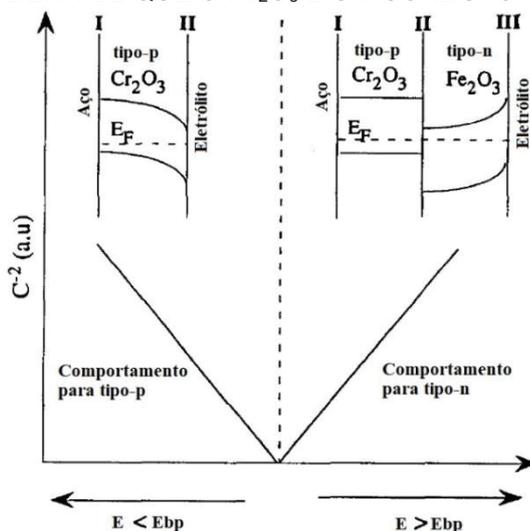
2.4 O ESTADO DA ARTE DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS DE FILMES PASSIVOS

O filme passivo formado nos aços inoxidáveis possui uma estrutura formada por uma camada exterior de óxidos e hidróxidos de ferro e uma camada mais interna formada por óxido de cromo. (HAKIKI et al., 1998)

Essa estrutura eletrônica foi primeiramente sugerida por Hakiki et al. (1995), a partir dos resultados dos gráficos de Mott-Schottky obtidos experimentalmente. Um modelo da estrutura eletrônica, representado na Figura 8, foi proposto e, a partir desta, é possível descrever as propriedades semicondutoras do filme passivo formado nos aços inoxidáveis. Até esse modelo ser relatado, mesmo sendo conhecida a importância do cromo na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, a camada interna de óxido de cromo era muitas vezes negligenciada nas medidas de Mott-Schottky. Considerava-se que o filme passivo dos aços inoxidáveis se comportava de uma maneira parecida com o filme passivo do ferro, pois apenas a camada externa,

de óxido de ferro, era considerada. (DI PAOLA, 1989; FERREIRA; DAWSON, 1985; SIMÕES et al., 1990)

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS FILMES PASSIVOS FORMADOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS, A PARTIR DOS VALORES DE CAPACITÂNCIA EM POTENCIAIS ACIMA E ABAIXO DO POTENCIAL DE BANDA PLANA. QUANDO $E < E_{BP}$, CONSIDERA-SE QUE O Fe_2O_3 É UM CONDUTOR OU JÁ ESTÁ REDUZIDO.



FONTE: Adaptado de HAKIKI ET AL., 1995

A estrutura eletrônica dos filmes passivos é composta por uma dupla camada de óxidos com valores de *band gap* diferentes e, por isso, pode ser comparada a uma heterojunção. (HAKIKI et al., 1998) As regiões de carga espacial não estão em contato umas com as outras, mas localizadas nas interfaces metal-filme e filme-eletrólito, como consequência dos processos de migração que ocorrem durante o crescimento do filme. Sendo assim, tem-se um excesso de vacâncias na região de carga espacial presente na interface entre o semiconductor do tipo p (Cr_2O_3) e o metal. Da mesma forma que uma região com maior número de elétrons deve ser formada na interface entre o semiconductor do tipo n ($\gamma-Fe_2O_3$) e o eletrólito. (HAKIKI et al., 1995)

Na região I da Figura 8, existe uma diferença de concentração de elétrons entre o metal e o óxido de cromo (tipo p). Assim, quando o potencial está acima do potencial de banda plana, ocorre uma acumulação de vacâncias nessa interface, atuando, portanto, como um contato ôhmico. O comportamento da capacitância, nessa região, representará a região de carga espacial da interface III ($\gamma-Fe_2O_3$ -eletrólito), que atuará como barreira de Schottky. Quando o potencial está abaixo do potencial de banda plana, as bandas se dobram para baixo, criando uma região de acumulação de elétrons na interface III, que, agora, atuará como contato ôhmico e se

a polarização for altamente catódica, pode ocorrer, até, a redução do óxido de ferro. Nessa região, portanto, a resposta da capacitância representará a região de carga espacial da interface II. (HAKIKI et al., 1995)

Conhecer a estrutura eletrônica dos filmes passivos pode fornecer informações valiosas referentes à resistência à corrosão desses materiais. À vista disso, estão disponíveis na literatura diversos trabalhos que correlacionam as propriedades semicondutoras como a densidade de dopantes e o potencial de banda plana, com a resistência ou suscetibilidade à corrosão de materiais.

Em um estudo realizado por Harrington e Devine (2009), o impacto do potencial de banda plana do filme passivo formado em uma liga de níquel no processo de corrosão localizada foi investigado a partir de medidas de Mott-Schottky.

A relação entre o potencial de banda plana e o potencial de corrosão tem um impacto sobre a magnitude da corrente de redução do processo corrosivo. Em um semicondutor do tipo n, se o potencial de corrosão é mais positivo do que o potencial de banda plana, a região de depleção formada inibe a transferência de elétrons do filme para o eletrólito e a corrente catódica decresce. (HARRINGTON; DEVINE, 2009)

A liga de níquel C22, que possui filme passivo semicondutor tipo n, foi testada em dois diferentes ambientes. Enquanto na presença de cloreto de sódio, a diferença entre o potencial de corrosão e o potencial de banda plana foi de aproximadamente 700 mV. Na presença de ácido clorídrico essa diferença foi bem menor, próxima a 130 mV. A pequena corrente catódica medida no potencial de corrosão, no meio neutro, indicou que a reação complementar de oxidação do metal não foi sustentada, corroborando o fenômeno de dobramento acentuado de bandas resultando numa região de depleção. (HARRINGTON; DEVINE, 2009)

A densidade de dopantes apresentada pelo filme passivo do aço inoxidável ASTM F139, utilizado em implantes foi analisada em um estudo realizado por Pierette et al. (2014). As diferentes camadas de óxido constituintes do filme passivo exibiram propriedades semicondutoras variáveis dependendo do defeito predominante da estrutura. O filme passivo com uma deficiência de íons metálicos ou com excesso de vacâncias, geralmente, se comportou como um tipo-p, enquanto que no tipo-n se desenvolveu pela difusão aniônica no metal. (PIERETTI et al., 2014)

Foram avaliados a partir dos gráficos de Mott-Schottky, as regiões das peças de aço inoxidável marcadas por laser e as regiões sem marcação. Houve um aumento

na densidade de doadores nas regiões gravadas por laser. A camada externa de óxido com maior número de defeitos favoreceu o transporte iônico através do filme, facilitando a quebra passivação e facilitando o processo de corrosão por pites. Esses resultados corroboraram o aumento da suscetibilidade à corrosão das peças de aço inoxidável marcadas pelo laser. (PIERETTI et al., 2014)

A influência dos constituintes de liga também pode ser avaliada pelas propriedades semicondutoras do filme passivo formado. O nitrogênio foi analisado quanto a melhoria da resistência à corrosão, levando em consideração, entre outros fatores, a densidade de dopantes do filme passivo. (NINGSHEN et al.(2007))

Com base nos resultados da capacitância, os gráficos de Mott-Schottky indicaram uma diminuição na densidade dos dopantes doadores e dos aceptores com o aumento da quantidade de nitrogênio presente na liga. Esses resultados concordam com o aumento do potencial de “pitting” à medida que o teor de nitrogênio aumentou na liga. Da mesma forma que a apresentada no estudo realizado por Pieretti et al., 2014, houve uma redução na suscetibilidade do material à corrosão com a diminuição da densidade de dopantes do filme passivo.(NINGSHEN et al., 2007; PIERETTI et al., 2014)

Como indicaram os resultados dos estudos, as alterações no filme passivo causadas pelas alterações das propriedades semicondutoras estiveram associadas com o comportamento do material frente ao processo corrosivo, porém, algumas vezes não foi possível avaliar essa relação de forma direta. Uma avaliação da influência da incorporação de molibdênio e do nióbio em aço inoxidável (AISI 304L) no comportamento de Mott-Schottky dos filmes anódicos formados indicaram que outras variáveis presentes nas análises podem interferir com mais intensidade nos resultados.(TAVEIRA et al., 2010)

O estudo apresentou resultados de medidas de capacitância que revelaram a presença de duas camadas no filme de óxido, apresentando propriedades eletrônicas distintas, tipo p e tipo n, como verificado para os aços inoxidáveis. As incorporações de elementos de liga apresentaram um aumento no valor do potencial de “pitting” e uma diminuição na densidade de dopantes no filme. Porém, os autores inferiram que o aumento observado da resistência à corrosão por “pitting” dos aços anodizados esteve, principalmente, relacionado às mudanças de composição e ao aumento da espessura do filme após os tratamentos superficiais. (TAVEIRA et al., 2010)

Os gráficos de Mott-Schottky são boas ferramentas para complementar a caracterização do material em um determinado meio. Complementarmente a outras análises, podem fornecer uma avaliação do comportamento eletroquímico do mesmo. Na literatura foram encontrados, adicionalmente, trabalhos que avaliam o filme passivo de um determinado material em diferentes potenciais, uma vez que a sua formação interfere nas suas características finais. (FENG et al., 2010; FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2013; TSUCHIYA; FUJIMOTO; SHIBATA, 2004)

A comparação entre o comportamento eletroquímico de materiais pode ser tratada tanto em aspectos qualitativos quanto quantitativos pela análise dos gráficos de Mott-Schottky. É possível encontrar estudos que avaliam diferentes materiais em um mesmo meio, mas também alterações nos componentes de liga, como em trabalhos já citados.(FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2014; FERREIRA et al., 2002)

Além das variáveis já tratadas, as propriedades semicondutoras do filme passivo formado em um determinado material são fortemente dependentes do meio no qual foi formado. Um aumento ou uma diminuição do pH da solução tem efeitos significativos no comportamento referente à corrosão dos aços inoxidáveis e a composição do filme passivo formado é diretamente afetada. O efeito principal de um aumento do pH é um espessamento do filme passivo, já que os óxidos de ferro são mais estáveis em soluções alcalinas. Por outro lado, em soluções ácidas, um filme de óxido com mais elevado teor de cromo é formado devido a uma dissolução mais lenta do seu óxido quando comparado ao óxido de ferro.(FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015)

Ainda, nos aspectos relativos ao meio de formação do filme passivo, além do pH, a composição química é importante, principalmente, quando há a presença de espécies agressivas que induzem a corrosão localizada ou então as espécies inibidoras que desfavorecem esse processo. A temperatura de formação do filme pode afetar a espessura dos filmes e também o número de defeitos na estrutura cristalina. Essas variáveis do meio podem, portanto, serem avaliadas quanto a alterações nas propriedades semicondutoras dos filmes passivos.(AHN; KWON; MACDONALD, 2005; FERREIRA et al., 2001; LI et al., 2014)

A dispersão dos valores de capacitância pode fornecer informações diferentes do filme passivo, para algumas diferentes frequências aplicadas. Di Paola (1989) avaliou esse comportamento e observou que a capacitância apresentou diferentes

dependências de acordo com o material e o meio envolvido. Di Paola (1989) classificou três tipos de comportamento, no primeiro, A, os resultados dos gráficos de Mott-Schottky para diferentes frequências, se apresentaram paralelos, mantendo o mesmo coeficiente angular, permitindo obter o valor da densidade de dopantes, mas, não o potencial de banda plana. No tipo B, os gráficos convergiram para um mesmo coeficiente linear, podendo ser determinado o potencial de banda plana do sistema sem interferência. Por fim, o tipo A+B no qual não há padrão, ao se alterar a frequência o comportamento também se alterou.(DI PAOLA, 1989)

Os valores de frequência utilizados nos estudos presentes na literatura são bastante variáveis. Para o filme passivo formado em cromo, KONG et al. (2003) avaliaram o comportamento da capacitância pela aplicação de uma frequência de 10 Hz. Para os estudos em ligas de ferro com 18% de cromo os autores aplicaram 1 Hz, atribuindo essa escolha a uma região de comportamento capacitivo exibido pelo espectro de impedância. (TSUCHIYA; FUJIMOTO, 2004; TSUCHIYA; FUJIMOTO; SHIBATA, 2004)

O estudo das propriedades semicondutoras do filme passivo do níquel desenvolvido por KANG et al. (2008), não apresentou variações na capacitância, no intervalo entre 1 e 4 kHz. Para o filme passivo formado em tungstênio (SIKORA; SIKORA; MACDONALD, 2000) utilizaram uma frequência de 10 kHz, embora a capacitância não tenha apresentado alteração em frequências acima de 5 kHz.

Para os estudos desenvolvidos em aços inoxidáveis, (HAKIKI et al., 1995) observaram o mesmo comportamento da capacitância em diferentes frequências (15,8, 158 e 1580 Hz), porém os resultados apresentaram variações quantitativas. Os trabalhos posteriores apresentados pelos autores mantiveram a aplicação de 1580 Hz. Para (FATTAH-ALHOSSEINI et al., 2010) a escolha de 1 kHz foi considerada suficientemente alta para que a capacitância observada possuísse uma contribuição prevalecente da região de carga espacial.

A maioria das análises dos filmes passivos formados em aço inoxidável utilizaram 1 kHz como frequência, sendo que algumas vezes a motivação foi a possibilidade de uma comparação com o que já existe publicado e em outras, não houve alguma motivação explícita para a escolha do valor. (CHENG et al., 2008; KIM; YOUNG, 2013; LUO et al., 2011)

Com base na revisão apresentada, fica claro que não há um procedimento padrão para a escolha da frequência para obter a variação da capacitância na região de carga espacial. Sendo assim, torna-se importante a avaliação da resposta para o sistema estudado em relação à variação da capacitância com a frequência aplicada.

Diversas causas para a dispersão da capacitância com a frequência foram propostas, foram elas: a natureza semicondutora amorfa, a distribuição não uniforme dos dopantes no filme passivo, a presença de estados de superfície adsorvidos, a presença de estados doadores profundos e os fenômenos de relaxamento dielétrico que ocorrem na camada de Helmholtz e ao longo da região de carga espacial. Este último efeito pode ocorrer devido à contribuição de cargas iônicas confinadas em uma região de carga espacial muito fina, o que não ocorre em outros materiais dopados. (DI PAOLA, 1989; FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2013; HAKIKI et al., 1998)

2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas fornecem diferentes e importantes informações a respeito de sistemas químicos. A aplicação dos métodos requer a compreensão dos fenômenos estudados e dos princípios utilizados na aplicação das técnicas. (BARD; FAULKNER, 2001) A seguir é apresentada uma breve explanação dos princípios dos métodos eletroquímicos utilizados nesse trabalho.

2.5.1 Voltametria Cíclica

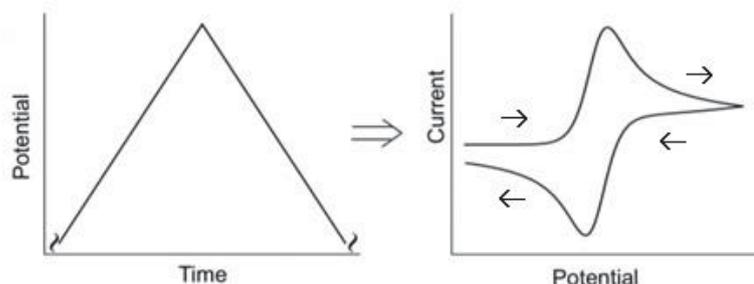
A voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas para a aquisição de informações qualitativas e quantitativas sobre reações eletroquímicas. A partir da análise dos dados é possível tirar informações a respeito da cinética da reação, parâmetros termodinâmicos, processos de difusão, entre outros. (COMPTON; LABORDA; WARD, 2014)

A perturbação ocorre pela variação linear do potencial externo aplicado com o tempo. A resposta medida é a corrente, ou seja, o resultado surge na forma da corrente (i) como função do potencial (E), $i = f(E)$ e o gráfico obtido é chamado voltamograma. (BARD; FAULKNER, 2001)

Em uma voltametria cíclica típica, a varredura do potencial se inicia em um valor de potencial onde as espécies reagentes são estáveis, passa pelo potencial

favorável à troca eletrônica para formação dos produtos de reação e, por fim, retorna ao potencial de estabilidade do reagente. A Figura 9 contém o perfil da variação do potencial com o tempo e o voltamograma típico esperado.(COMPTON; LABORDA; WARD, 2014)

FIGURA 9 - PERFIL DA PERTURBAÇÃO DO POTENCIAL COM O TEMPO, À ESQUERDA E PERFIL DO VOLTAMOGRAMA ESPERADO COMO RESPOSTA À PERTURBAÇÃO, À DIREITA.



FONTE: Adaptado de COMPTON; LABORDA; WARD, 2014.

No voltamograma, a formação do pico fornece informações características sobre o processo de oxidação-redução. No início, mesmo com a variação do potencial, não há mudança nos valores de corrente, isso indica que não há energia suficiente para que ocorra a reação. Em um segundo momento, a corrente aumenta, indicando que a reação de transferência eletrônica está ocorrendo, até que se atinge o pico, e com o efeito da queda na concentração superficial, o valor da corrente começa a cair.(COMPTON; LABORDA; WARD, 2014)

No sentido inverso da varredura, os processos são os mesmos, mas a reação é a inversa, ou seja, a redução do produto, considerando que no caminho direto houve a oxidação da espécie reagente. Dessa forma o valor da corrente em módulo pode ser o mesmo, porém de sinal oposto.(COMPTON; LABORDA; WARD, 2014)

2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância é a oposição à passagem de corrente alternada por um circuito. Quando a tensão aplicada é constante (DC), a oposição à passagem de corrente é realizada apenas pelos resistores e a resistência é governada pela lei de Ohm. Por outro lado, quando a tensão aplicada é senoidal (AC), os capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente, que nesses casos, é chamada

reatância. Sendo assim, quando se mede a impedância total de um sistema, mede-se a soma da resistência com a reatância.

Uma perturbação senoidal do potencial, $E(t)$, induz uma resposta senoidal da corrente, $i(t)$, na mesma frequência (ω) com ou sem um deslocamento de fase ϕ . Por meio da aplicação da lei de Ohm, a impedância (Z) pode ser calculada pela Equação 24. Esta relação só é verdadeira, se a amplitude do sinal for pequena, de tal forma que a perturbação e a resposta apresentem relação linear. (CESIULIS et al., 2016)

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)} = \frac{|E_0| \text{sen}(\omega t)}{|i_0| \text{sen}(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t - \phi)} \quad (24)$$

Sendo E_0 e i_0 a amplitude do sinal de potencial e corrente, respectivamente.

As funções senoidais também podem ser representadas pelo uso dos números complexos, dessa forma, a impedância pode ser definida como a soma da parte real com a parte imaginária, como indicado na Equação 25. (CESIULIS et al., 2016)

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z_0| \exp j\phi = |Z_0|(\cos \phi + j \text{sen} \phi) = |Z_0| \cos \phi + j|Z_0| \text{sen} \phi \\ &= Z_{Re} + jZ_{Im} \end{aligned} \quad (25)$$

O valor da impedância pode ser calculado para cada elemento de um circuito elétrico. No caso de um resistor, a resposta da corrente está em fase com a diferença de potencial ($\phi = 0$), sendo assim, aplicando a lei de Ohm, tem-se o valor da impedância para um resistor, igual ao valor da resistência. Como indicado pela Equação 26. (CESIULIS et al., 2016; MACDONALD; JOHNSON, 2005)

$$Z = R + 0j \rightarrow |Z| = R \quad (26)$$

Para os capacitores e indutores, as relações entre o potencial aplicado e a corrente estão indicadas pelas Equações 27 e 28, respectivamente. (CESIULIS et al., 2016; MACDONALD; JOHNSON, 2005)

$$i(t) = C \frac{dE(t)}{dt} \quad (27)$$

$$E(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (28)$$

A relação entre as propriedades de um sistema, contendo capacitores e indutores, e a resposta a uma perturbação de tensão alternada torna-se bastante complicada de se estabelecer no domínio do tempo. A aplicação da transformada de Fourier simplifica o tratamento matemático, passando para o domínio da frequência.(MACDONALD; JOHNSON, 2005)

As relações entre corrente e potencial transformadas para o domínio da frequência no resistor, no capacitor e no indutor podem ser rearranjadas pela lei de Ohm, sendo possível a determinação do valor da impedância. Tem-se que a corrente no capacitor possui um deslocamento de fase de -90° com o potencial, enquanto que no indutor esse deslocamento é de $+90^\circ$. Nos dois casos, a impedância contém apenas a parte imaginária e é dada pelas Equações 29 e 30.(CESIULIS et al., 2016; MACDONALD; JOHNSON, 2005)

$$Z_C = -\frac{j}{\omega C} \quad (29)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (30)$$

Para circuitos elétricos com diferentes combinações desses elementos, a impedância total pode ser calculada pela aplicação da Lei de Kirchhoff.(LASIA, 2014)

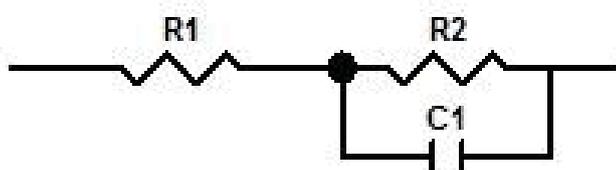
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste na medida da impedância de um sistema, pela aplicação de tensão senoidal em diferentes frequências e a interpretação dos dados pode ser feita pela construção de um circuito equivalente.(CESIULIS et al., 2016)

Vários fenômenos eletroquímicos, como a presença da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução, corrosão de um material, formação de filme de óxido e adsorção na superfície do eletrodo, resistência da solução, resistência à transferência

de carga, processos difusionais, além de muitos outros, podem ser representados por elementos de circuito.(CESIULIS et al., 2016)

O sistema simples de um eletrodo em contato com um eletrólito pode ser simulado pelo circuito equivalente da Figura 10, chamado circuito de Randles. Onde R1 simula a resistência ôhmica da solução, R2 simula a resistência à transferência de carga (faradaica) e C1, a capacitância da dupla camada elétrica que carrega simultaneamente com a reação eletroquímica.(LASIA, 2014)

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO EQUIVALENTE DE RANDLES.



FONTE: A autora (2018).

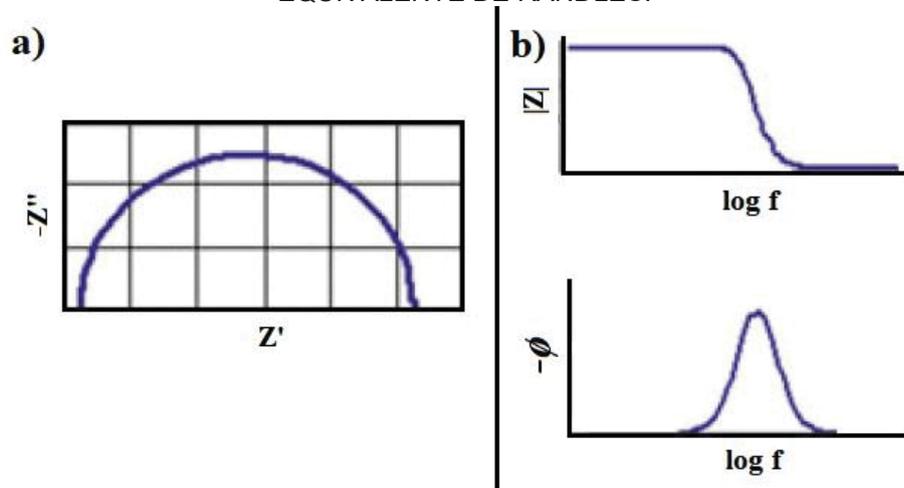
A interpretação dos resultados da aplicação da EIE pode ser realizada pelo diagrama de Nyquist que consiste nos valores do imaginário da impedância *versus* os valores da parte real da impedância em cada frequência aplicada. Para o circuito de Randles, descrito anteriormente, o diagrama apresenta a forma de um semi-círculo.(CESIULIS et al., 2016)

Os diagramas de Nyquist apresentam a vantagem de fácil identificação das resistências e pelo seu formato, observar a presença de processos de difusão, por exemplo. A desvantagem está na dificuldade de se identificar os valores das frequências importantes para a determinação do valor da capacitância.(CESIULIS et al., 2016)

Outra forma de representar os dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica ocorre pelos diagramas de Bode. Os gráficos são dois, utilizam o módulo da impedância e o ângulo de fase, ambos *versus* o logaritmo da frequência. A vantagem ocorre pela possibilidade de avaliação direta da influência da frequência. (CESIULIS et al., 2016)

Os diagramas de Nyquist e de Bode são complementares e se analisados juntos podem fornecer valiosas informações do sistema avaliado.(CESIULIS et al., 2016) Para o circuito equivalente da Figura 10, os digramas esperados estão exemplificados na Figura 11.

FIGURA 11 - DIAGRAMAS DE A) NYQUIST E B) BODE ESPERADOS PARA O CIRCUITO EQUIVALENTE DE RANDLES.



FONTE: CESIULIS ET AL., 2016

2.5.3 Variação da capacitância com o potencial – Gráficos de Mott-Schottky

Para se obter a variação da capacitância com o potencial aplicado dos gráficos de Mott-Schottky, aplica-se uma perturbação senoidal de potencial (AC) em uma determinada frequência durante a varredura do potencial (DC).

Aplicando uma frequência (ω) constante e alta o suficiente para eliminar a contribuição da resistência faradaica, em um intervalo de potencial, a capacitância (C), em cada valor de potencial, pode ser calculada a partir do componente imaginário da impedância. (LASIA, 2014; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008)

Para um sistema cujo circuito equivalente é dado pelo circuito de Randles (Figura 10), a impedância (Z) pode ser calculada como indicado pela Equação 31.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot R_2^2} - j \cdot \frac{\omega \cdot C_1 \cdot R_2^2}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot R_2^2} \quad (31)$$

Sendo assim, a parte real (Z') e a parte imaginária (Z'') da impedância são dadas pelas Equações 32 e 33, respectivamente.

$$Z' = R_e + \frac{R_2}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot R_2^2} \quad (32)$$

$$Z'' = -j \cdot \frac{\omega \cdot C_1 \cdot R_2^2}{1 + \omega^2 \cdot C_1^2 \cdot R_2^2} \quad (33)$$

O imaginário da impedância pode ser simplificado à Equação 34 e a capacitância pode ser determinada, portanto, de acordo com a Equação 35.

$$Z'' = -j \cdot \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (34)$$

$$C = \frac{1}{2\pi f |Z''|} \quad (35)$$

Porém, ao contrário do esperado, na prática a capacitância resultante não possui um comportamento independente da frequência aplicada. (BOCKRIS; KHAN, 1993)

Dessa forma, a escolha da frequência utilizada deve levar em consideração que, em valores mais altos, a capacitância observada possui uma maior contribuição da região de carga espacial, além de que as medidas são mais rápidas e possíveis alterações no filme passivo provocadas pela varredura de potencial podem ser, portanto, minimizadas.

A partir dos valores de capacitância obtidos em cada potencial e substituição na equação de Mott-Schottky (Equação 22), o comportamento semicondutor será observado pela formação de uma reta, da qual será possível retirar as propriedades como o tipo de semicondutor, o potencial de banda plana e a densidade de dopantes.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O material estudado foi o aço inoxidável austenítico AISI304, cuja composição química está contida na Tabela 1. A sua escolha residiu no fato de ser um dos materiais constituintes dos trocadores de calor utilizados no presente estudo de caso.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304.

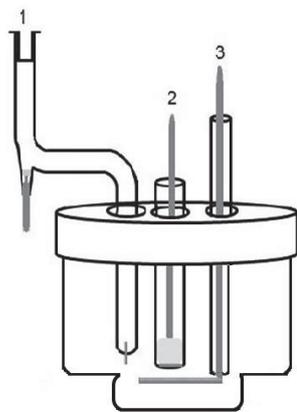
Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
Porcentagem	0,08	2,00	0,045	0,03	1,00	18,00-20,00	8,00-10,50

FONTE: (ASM-13, 1992)

As amostras metálicas foram trabalhadas na sua forma cilíndrica com 0,6 cm de diâmetro. Na parte interna, oca, as amostras possuíam rosca, para seu encaixe com a haste de contato elétrico com os equipamentos. O conjunto amostra e haste foi embutido em resina epóxi, de tal forma que apenas a superfície circular do cilindro, de área igual a 0,283 cm² ficasse em contato com a solução.

A célula eletroquímica utilizada, cujo esquema é mostrado na Figura 12, era composta por três eletrodos: de referência (1) de calomelano com solução de cloreto de potássio com concentração de 1 molL⁻¹ (36 mV vs ECS ou 280 mV vs EPH), o eletrodo de trabalho (2) de aço inoxidável preparado como descrito anteriormente, e, como contra-eletrodo (3), uma tela de platina.

FIGURA 12 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA



FONTE: A autora (2018).

Para a aplicação das diferentes técnicas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato da marca Gamry, modelo 3000.

O estudo se dividiu em duas etapas, como já abordado na introdução. A etapa preliminar foi realizada em solução tampão de ácido bórico-borato de sódio. Foram selecionados dois valores de pH: o valor encontrado no fluido do estudo de caso, 8,0 e, também, 9,2, meio bastante difundido na literatura, tornando possível relacionar os resultados com estudos já publicados.

A segunda etapa, por sua vez, foi realizada em meio que simulava o ambiente do estudo de caso. Resultados de análises químicas da água utilizada nos trocadores de calor forneceram informações sobre a composição do fluido, que incluía íons cloreto, sulfato e amônio, com concentrações que variavam com o tempo. Dessa forma, os valores máximos e mínimos obtidos para cada íon foram utilizados para definir a composição dos meios estudados.

A partir de uma análise fatorial das combinações possíveis dos valores máximos e mínimos, foram determinadas oito soluções, cujas concentrações estão contidas Tabela 2.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DAS DIFERENTES SOLUÇÕES UTILIZADAS.

Solução	NH ₄ OH (ppm)	NaCl (ppm)	Na ₂ SO ₄ (ppm)
1	24	250	300
2	8	250	300
3	24	500	300
4	8	500	300
5	24	250	600
6	8	250	600
7	24	500	600
8	8	500	600

FONTE: A autora (2018).

Para a elaboração das soluções foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e o hidróxido de amônio (NH₄OH), da marca Synth. Para manter o pH constante, no valor do fluido presente nos trocadores de calor, todas as soluções foram preparadas em tampão de ácido bórico/borato de sódio com pH 8.

3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E ANÁLISES

Antes dos ensaios eletroquímicos, a amostra passava por um pré-tratamento mecânico e um eletroquímico.

Primeiramente, a amostra metálica foi lixada para a retirada do filme passivo presente, mecanicamente. As lixas, da marca 3M, utilizadas foram de granulometria 600, 1500 e 2000, nessa ordem. Em seguida, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas com papel toalha, antes de serem mergulhadas em solução.

O pré-tratamento eletroquímico foi realizado a partir de uma corrente catódica de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, aplicada durante dez minutos, antes de qualquer experimento.

Foram utilizadas três técnicas experimentais para a realização das medidas eletroquímicas: voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e gráficos de Mott-Schottky. Os ensaios foram realizados em solução tampão de ácido bórico/borato de sódio com pH 9,2 e 8,0 e nas oito soluções descritas anteriormente.

Os experimentos foram realizados, pelo menos, em triplicata e foi feita a análise estatística dos resultados, a partir da avaliação do valor médio e do desvio padrão calculados.

3.2.1 Voltametria cíclica

Após a aplicação da corrente catódica do pré-tratamento, a varredura voltamétrica foi iniciada no sentido anódico até o limite de potencial, onde o sentido foi invertido até alcançar o potencial catódico onde se encerrou a varredura.

Para as soluções tampão nos dois diferentes pHs, os potenciais foram iniciados em $-1,5 \text{ V}$ até $+1,5 \text{ V}$. Em seguida, o sentido foi invertido até alcançar $-1,5 \text{ V}$, com velocidade de varredura foi de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nas oito soluções, os potenciais foram iniciados em $-2,00 \text{ V}$ até $+1,6 \text{ V}$. Em seguida, o sentido foi invertido até alcançar $-1,0 \text{ V}$, com velocidade de varredura de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Todos os potenciais indicados estão em relação ao eletrodo de referência de calomelano ($\text{KCl } 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Foram adotados procedimentos para a seleção correta dos resultados obtidos. Para cada ambiente, foram considerados pelo menos três repetições, para que fossem retirados os valores médios.

Primeiramente, foi feita a análise visual dos eletrodos embutidos em resina epóxi e aqueles que apresentaram indícios de desgaste e presença de frestas entre o metal e a resina, como por exemplo, corrosão intensa nessa região após o experimento, foram descartados e o eletrodo era substituído.

Outro critério de seleção foi o estado inicial da superfície do eletrodo. Antes do início das voltametrias, o filme passivo presente na superfície do metal era retirado pelo lixamento e pela aplicação de corrente catódica. Quando o valor do potencial de corrosão do eletrodo ativo possuía valor mais positivo que a média (>15 mV), a medida era descartada partindo do pressuposto que o estado inicial do eletrodo estava alterado.

3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para cada solução testada, após a aplicação da corrente catódica do pré-tratamento, iniciou-se a formação do filme passivo, aplicando um potencial constante durante um período de 2 h. Para as soluções tampão em pH 8,0 e 9,2, o valor do potencial foi de 0,8 V. Para as oito soluções de simulação do fluido do trocador de calor o valor foi de -0,1 V, todos em relação ao eletrodo de referência de calomelano ($\text{KCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Esses potenciais foram definidos a partir dos resultados das voltametrias cíclicas.

As medidas de impedância foram realizadas em seguida, no mesmo potencial de formação do filme, aplicando uma amplitude de 10 mV, em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10^{-2} Hz.

3.2.3 Gráficos de Mott-Schottky

Da mesma forma que para a EIS, após o pré-tratamento, o filme de passivação foi formado nos potenciais citados anteriormente, por duas horas.

Em seguida, foram realizadas medidas de impedância com um valor fixo de frequência, variando o potencial no sentido catódico, iniciando nos potenciais de formação, 0,8 V para as soluções tampão sem os íons e -0,1 V para as soluções de simulação do fluido e concluindo o experimento em -1,5 V. Foram aplicados saltos de potencial de 50 mV.

Os valores de frequência utilizados foram 1580 Hz para a solução tampão de ácido bórico/borato de sódio com pH 9,2 e 500 Hz para o pH 8,0. Nas oito soluções de simulação do fluido do trocador de calor foi utilizada a frequência de 2000 Hz. Esses valores foram definidos a partir dos resultados das medidas de EIE.

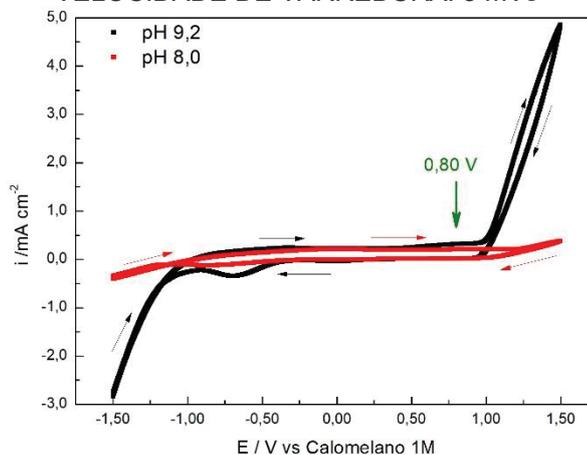
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH

4.1.1 Voltametria Cíclica nos diferentes pHs

Para avaliar a passivação do aço inoxidável AISI 304 nas soluções tampão de ácido bórico/borato de sódio com pH 8,0 e 9,2, foram realizadas as voltametrias cíclicas expostas na Figura 13.

FIGURA 13 - CURVA RESULTANTE DA MEDIDA ELETROQUÍMICA, POR VOLTAMETRIA CÍCLICA, PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2. VELOCIDADE DE VARREDURA: 5 mVs⁻¹



FONTE: A autora (2018).

No gráfico das duas soluções, é possível observar uma larga região de potencial, onde a densidade de corrente apresenta valores baixos e se mantém aproximadamente, constante, característica comum da densidade de corrente passiva. As duas voltametrias apresentaram regiões de passivação coincidentes no intervalo de -1,0 V até +1,0 V.

Em potenciais mais elevados, a partir de 1,0 V, para o pH maior o comportamento da densidade de corrente se altera e se inicia um aumento acentuado dos valores, indicando início da região de transpassivação. Para o pH mais baixo, o aumento da densidade de corrente se inicia em 1,3 V, embora ainda não seja tão acentuado quanto no outro caso.

Em ambos os meios, ao atingir o limite da voltametria, em 1,5 V, no qual o sentido da varredura é invertido, a densidade de corrente retornou em valores mais

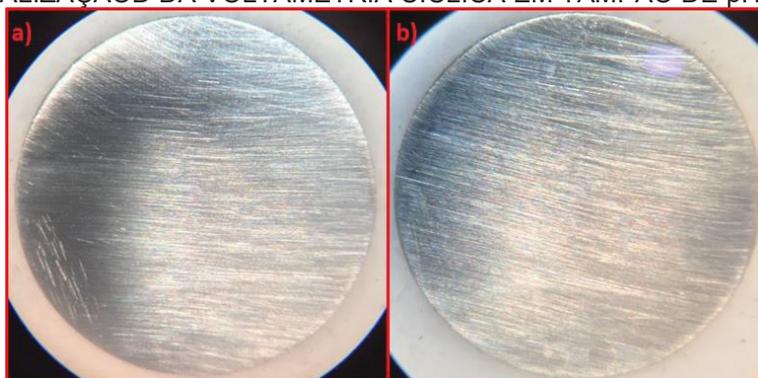
baixos, formando uma histerese negativa, indicando que não houve corrosão por “pitting”. A densidade de corrente observada pode ser resultado da reação ocorrendo no solvente, provavelmente a oxidação da água, formando o oxigênio gasoso.

A reação de oxidação da água, que ocorre em potenciais altos, está indicada pela Equação 36.



A ausência da corrosão por “pitting” foi corroborada pela análise visual, através de microscopia óptica, do eletrodo antes (Figura 14a) e após (Figura 14b) os ensaios, na qual não foi possível identificar as perfurações típicas de corrosão localizada.

FIGURA 14 - IMAGENS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DO ELETRODO ANTES (a) E APÓS (b) A REALIZAÇÃO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA EM TAMPÃO DE pH 8,0.



FONTE: A autora (2018).

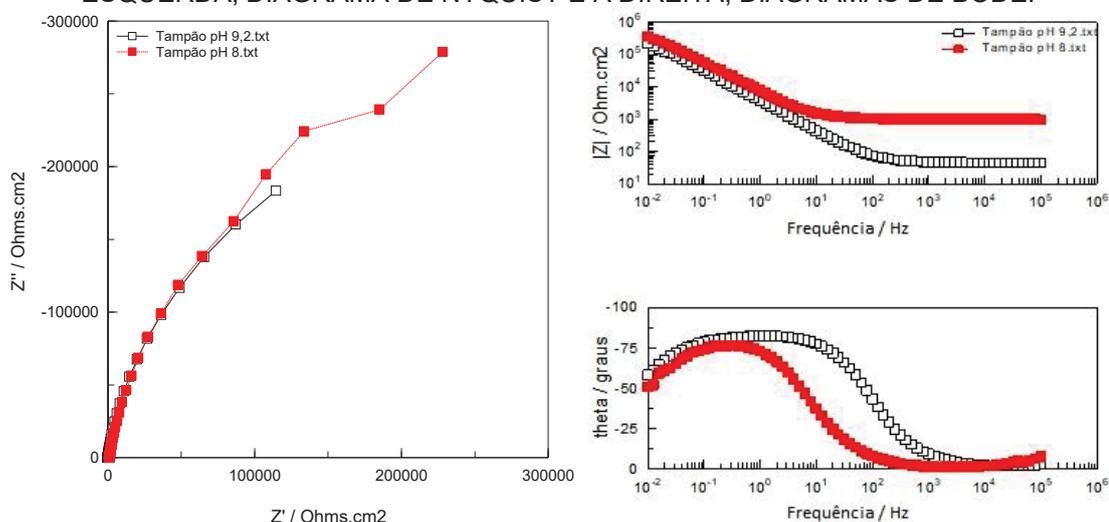
Dentro dos valores de potencial da região de passivação, o potencial escolhido para a formação do filme passivo no estudo das propriedades semicondutoras foi de 0,80 mV. Este valor foi escolhido levando em consideração que em potenciais mais anódicos, o caráter de óxido duplo do filme torna-se mais evidente, uma vez que há a formação mais representativa do óxido de ferro da camada externa.(HAKIKI et al., 1995) Além disso, em potenciais mais catódicos, o comportamento não estequiométrico da região de carga espacial é mais acentuado.(HAKIKI et al., 1998) Dessa forma, foi escolhido um potencial dentro da região passiva dos dois pHs, com valor mais anódico, além de existir a possibilidade

de comparação com estudos já realizados, presentes na literatura, como nos trabalhos desenvolvidos por FERREIRA et al. (2002) e HAKIKI et al. (1998).

4.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizadas sobre o eletrodo com o filme de passivação crescido e estabilizado nas soluções tampão apresentaram os resultados da Figura 15.

FIGURA 15 - GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NAS SOLUÇÕES TAMPÃO COM pH 9,2 E 8. À ESQUERDA, DIAGRAMA DE NYQUIST E À DIREITA, DIAGRAMAS DE BODE.

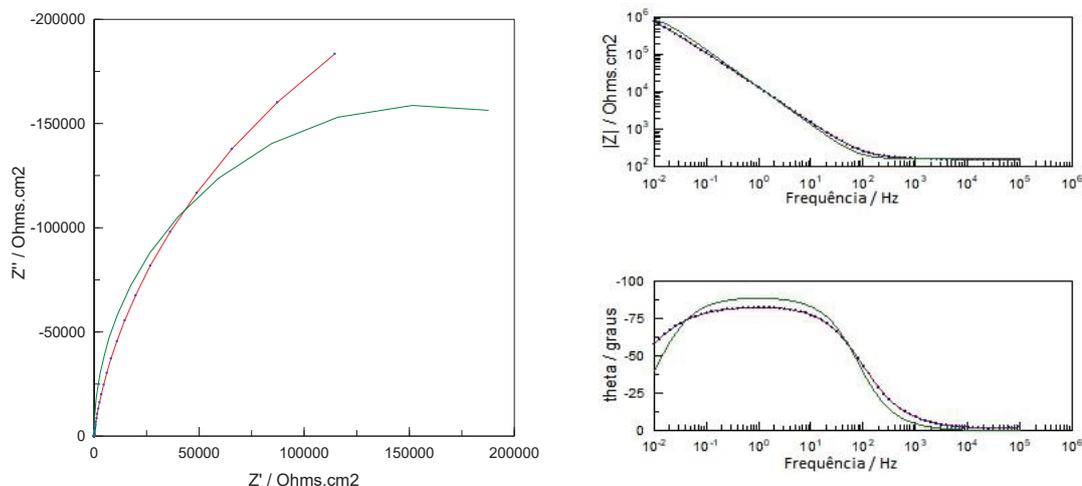


FONTE: A autora (2018).

Os ajustes realizados pelo *software* Zview considerando o circuito equivalente de Randles (Figura 10), para as soluções tampão de pH 9,2 e 8 são mostrados nas Figura 16 e 17, respectivamente.

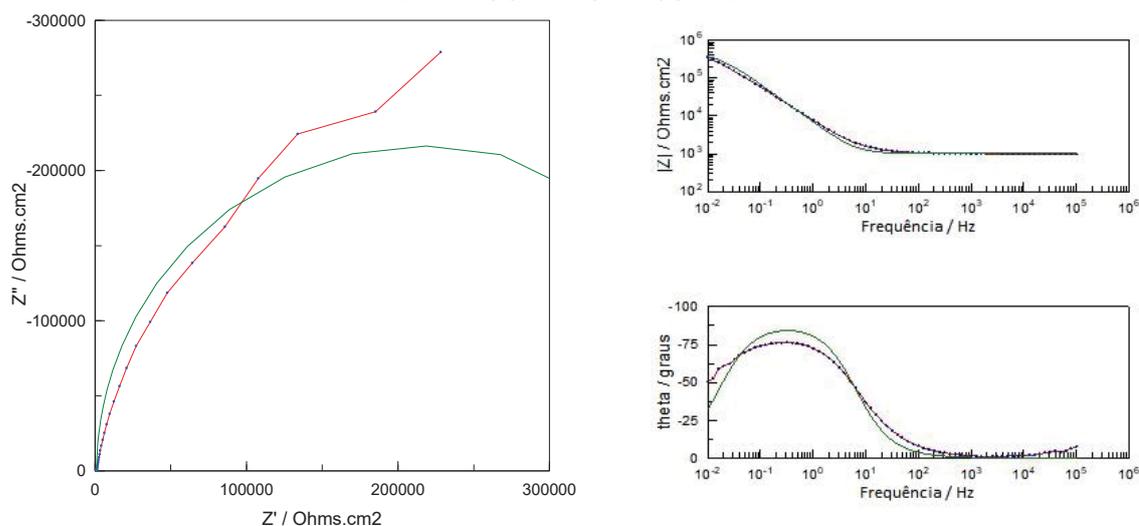
Como pode ser observado, o ajuste considerando um capacitor ideal não foi adequado. O comportamento puramente capacitivo é observado em interfaces mercúrio/soluções aquosas.(BRUG et al., 1984)

FIGURA 16 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE DE RANDLES. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.



FONTE: A autora (2018).

FIGURA 17 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 8, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE DE RANDLES. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.

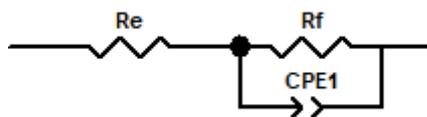


FONTE: A autora (2018).

Desvios deste comportamento são observados em eletrodos sólidos e por isso, o circuito equivalente que melhor se ajustou na resposta da impedância nesses meios está apresentado na Figura 18, onde o capacitor do circuito de Randles foi substituído por um elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE). Sendo que, R_e representa a resistência ôhmica e R_f , a resistência do filme passivo.

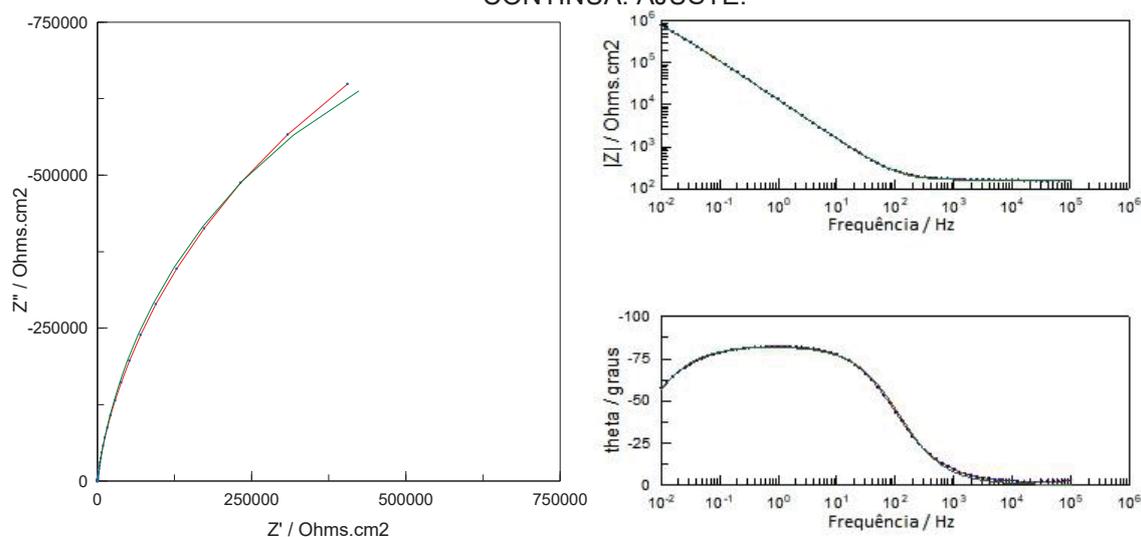
Os ajustes realizados pelo *software* Zview considerando o circuito equivalente da Figura 18, para as soluções tampão são mostrados nas Figura 19 e Figura 20.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO EQUIVALENTE COM O ELEMENTO DE FASE CONSTANTE NO LUGAR DE UM CAPACITOR.



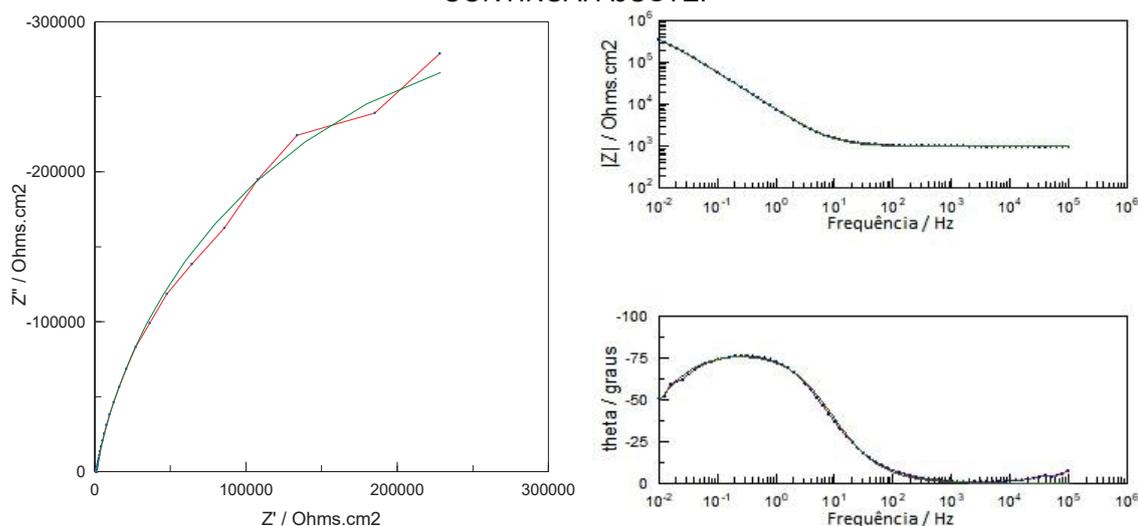
FONTE: A autora (2018).

FIGURA 19 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.



FONTE: A autora (2018).

FIGURA 20 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO TAMPÃO COM pH 9,2, APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE.



FONTE: A autora (2018).

O CPE se origina a partir de uma distribuição não homogênea da densidade de carga ao longo da superfície do eletrodo. Diversos autores atribuem este

comportamento a dois fatores: heterogeneidade da superfície ou constantes de tempo distribuídas continuamente.(HIRSCHORN et al., 2010; HSU; MANSFELD, 2001; LUKÁCS, 1999; SHOAR ABOUZARI et al., 2009; SPECTROSCOPY; ELEMENTS, [s.d.]; ZOLTOWSKI, 1998)

No presente caso, o comportamento de não idealidade capacitiva é resultado do polimento com lixa realizado no eletrodo, que torna a superfície não plana. A outra questão relaciona-se com o óxido formado, que dificilmente pode ser considerado como homogêneo, apresentando diferentes tempos de relaxação. Assim, os dois fatores devem ser considerados como responsáveis de que a medida de EIE apresente um CPE.

Dessa forma, a impedância do capacitor dada pela Equação 34 deve ser substituída pela Equação 37.(BRUG et al., 1984; LASIA, 2014)

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (37)$$

Na qual, Q é o parâmetro relacionado à capacitância do eletrodo e possui unidade de $\text{Fs}^{\alpha-1}\text{cm}^{-2}$ e α é o expoente de fase constante ($0 < \alpha < 1$) relacionado ao desvio da capacitância ideal, ambos são independentes da frequência.

O parâmetro Q do CPE não representa a capacitância quando $\alpha < 1$. Diversos trabalhos investigaram a relação entre os parâmetros do CPE e a capacitância. HSU; MANSFELD, (2001) propuseram uma relação (Equação 38) em termos de ω_{\max} , que corresponde à frequência característica na qual a parte imaginária da impedância atinge seu valor máximo.

$$C = Q(\omega_{\max})^{\alpha-1} \quad (38)$$

BRUG et al., (1984) desenvolvem relações entre a capacitância interfacial e os parâmetros do CPE para sistemas de eletrodos bloqueantes e para sistemas faradaicos. A Equação 39 expressa a relação, considerando uma distribuição de constante de tempo na superfície.

$$C = Q^{1/\alpha}(R_e^{-1} + R_f^{-1})^{\alpha-1/\alpha} \quad (39)$$

Os valores de capacitância determinados a partir do ajuste do circuito equivalente com CPE e pelas equações de Brug e Hsu e Mansfeld, bem como a capacitância dada pelo ajuste do circuito equivalente de Randles estão apresentados na Tabela 3. Os valores estão todos na mesma ordem de grandeza (μF), sendo que os valores de capacitância, considerando comportamento ideal, estão mais próximos dos valores calculado pela equação de Brug.

TABELA 3 - PARÂMETROS α , Q, RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E CAPACITÂNCIAS CALCULADAS

	Rf / M Ω .cm ²	α	Q / Fs ^{$\alpha-1$} cm ⁻²	C / μF .cm ⁻² (Brug)	C / μF .cm ⁻² (Mansfeld)	C / μF .cm ⁻² (Randles)
pH = 8,0	1,53	0,90	7,27	4,66	10,4	6,52
pH = 9,2	1,24	0,92	14,0	8,45	18,5	11,8

FONTE: A autora (2018).

Alguns estudos utilizaram as duas diferentes fórmulas matemáticas para estimar a capacitância efetiva a partir dos parâmetros do CPE e os resultados indicaram que a fórmula de Brug produz uma estimativa mais precisa do que a equação de Hsu e Mansfeld.(HARRINGTON; DEVINE, 2009; HIRSCHORN et al., 2010; HUANG et al., 2007)

Apesar da presença do elemento de fase constante ser observado, o comportamento caracterizado frequentemente pela capacitância da região interfacial. Os valores para α , expoente de fase constante, apresentaram valores igual ou acima de 0,9, indicando que o desvio do comportamento da capacitância ideal, é pequeno.

Os estudos desenvolvidos por GARCIA, (2005) e HIRSCHORN et al., (2010) demonstraram que o uso dos valores de capacitância efetiva leva ao cálculo correto das espessuras de filmes de óxidos.

Para aplicação dos gráficos de Mott-Schottky, usualmente, para valores no intervalo de $0,8 < \alpha < 1$, a interpretação do elemento de fase constante como capacitância tem sido aceitável.(EL-EGAMY; BADAWAY, 2004; FREIRE et al., 2010)

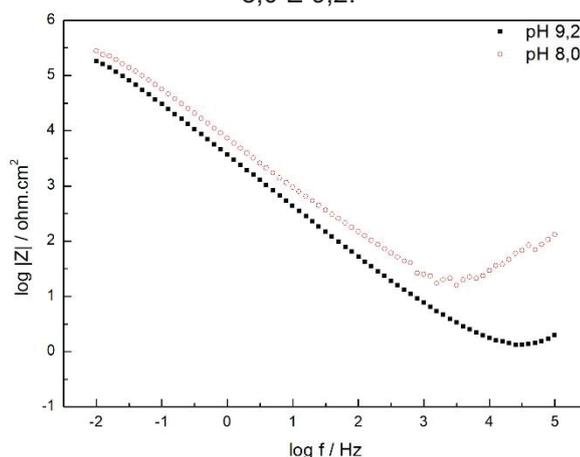
Dessa forma, a partir das observações destacadas para o comportamento capacitivo do sistema, para a aplicação dos gráficos de Mott-Schottky a resposta da impedância do elemento de fase constante será considerada como uma aproximação da capacitância real.

4.1.3 Análise da relação da capacitância com a frequência nos diferentes pHs.

Pela técnica de EIE, com potencial DC no mesmo valor da formação do filme passivo, foi possível obter a resposta da impedância do sistema. Considerando que a relação da Equação 30 é verdadeira, o gráfico do logaritmo do imaginário da impedância *versus* o logaritmo da frequência deve apresentar um resultado linear.

O resultado obtido nas soluções tampão nos dois distintos pH está na Figura 21. Para os dois meios, foi possível observar linearidade, principalmente nas frequências intermediárias. Para o pH mais alto, a região linear foi mais extensa chegando a valores acima de 10 kHz. Por outro lado, no pH mais baixo a região foi menor, alcançando valores abaixo de 1 kHz.

FIGURA 21 - CURVAS RESULTANTES DA RELAÇÃO ENTRE A FREQUÊNCIA E O IMAGINÁRIO DA IMPEDÂNCIA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304, IMERSO EM SOLUÇÕES TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2.



FONTE: A autora (2018).

Na região onde há linearidade, é possível relacionar o valor do imaginário da impedância com o valor da capacitância para a obtenção dos gráficos de Mott-Schottky. Estudos anteriores realizados para esse material na solução de pH 9,2, utilizaram a frequência de 1580 Hz. (FERREIRA et al., 2002; HAKIKI et al., 1998) Por esse motivo, esse foi o valor escolhido para as análises do aço nesse meio.

Já, para o pH mais baixo, a 1580 Hz, o material não apresentou resultados coerentes. Dessa forma, foi escolhida a frequência de 500 Hz por se tratar de um valor ainda de frequência alta e pertencente à região linear do gráfico da Figura 21.

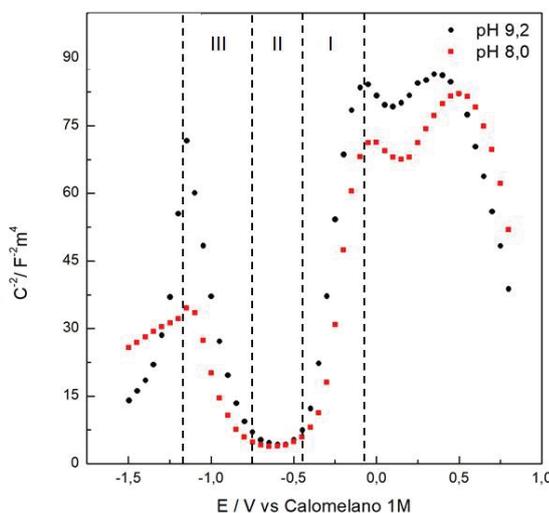
4.1.4 Propriedades semicondutoras do filme passivo nos diferentes pHs

Com o intuito de avaliar as propriedades semicondutoras do filme passivo formado no aço inoxidável AISI 304, foram realizadas medidas de capacitância nos dois diferentes valores de pH, 8,0 e 9,2.

Encontram-se na literatura, alguns trabalhos que avaliaram o comportamento desse aço na solução de pH 9,2. O comportamento da capacitância está em concordância com o que já foi publicado anteriormente. Os aspectos quantitativos apresentaram alguma variação que pode estar relacionada com detalhes experimentais, haja vista que os resultados estão na mesma ordem de grandeza. (HAKIKI et al., 1995, 1998)

No gráfico da Figura 22 foi possível identificar, para os dois meios, as duas regiões lineares com coeficientes angulares positivo (região I) e negativo (região III), representando as propriedades semicondutores dos óxidos de ferro tipo n e de cromo tipo p, respectivamente. (HAKIKI et al., 1995)

FIGURA 22 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA COM O POTENCIAL OBIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS SOLUÇÕES TAMPÃO DE pH 8,0 E 9,2.



FONTE: A autora (2018).

De acordo com a Equação de Mott-Schottky apresentada na Equação 22, foi possível determinar a densidade de dopantes, doadores no caso dos semicondutores do tipo n e aceptores no caso dos semicondutores do tipo p, a partir dos valores de coeficiente angular obtidos. Os valores médios calculados para os dois tipos de semicondutores presentes no filme, nos dois meios, estão dispostos na Tabela 4.

TABELA 4 - VALORES DE DENSIDADE DE DOADORES (N_D) E ACEPTORES (N_A) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE PH 8,0 E 9,2.

pH	Tipo n		Tipo p	
	N_d / cm^{-1}	Desvio Padrão	N_a / cm^{-1}	Desvio Padrão
8,0	$3,42 \cdot 10^{20}$	$3,57 \cdot 10^{19}$	$7,51 \cdot 10^{20}$	$6,43 \cdot 10^{19}$
9,2	$3,02 \cdot 10^{20}$	$3,42 \cdot 10^{19}$	$6,12 \cdot 10^{20}$	$1,51 \cdot 10^{19}$

FONTE: A autora (2018).

Os valores de densidade de dopantes estão na ordem de 10^{20} , em concordância com a literatura.(FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; HAKIKI et al., 1998; LI et al., 2014)

Foi possível identificar a tendência de o meio de pH 8,0 possuir valor superior da densidade de dopantes em relação ao do pH 9,2. Isso ocorre, pois à medida que o pH aumenta, são criadas menos vacâncias e a densidade de dopantes diminui, ou seja, há uma maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina do filme passivo formado em pH mais baixo.(KIM; YOUNG, 2013)

O potencial de banda plana, por sua vez foi obtido pelo valor do coeficiente linear da Equação de Mott-Schottky. Os valores médios calculados estão dispostos na Tabela 5.

TABELA 5 - VALORES DE POTENCIAL DE BANDA PLANA (E_{BP}) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE PH 8,0 E 9,2.

pH	Tipo n		Tipo p	
	E_{bp} / mV	Desvio Padrão	E_{bp} / mV	Desvio Padrão
8,0	-448	0,003	-815	0,011
9,2	-378	0,011	-840	0,035

FONTE: A autora (2018).

Para muitos óxidos semicondutores, o potencial de banda plana varia com o pH de acordo com a equação de Nernst, como demonstrado na Equação 40.(BOCKRIS; KHAN, 1993)

$$E_{bp} = \text{constante} - 0,059 * pH \quad (40)$$

Para o óxido de ferro, semicondutor do tipo n, a relação do potencial de banda plana com o pH foi observada, porém para o óxido de cromo a relação não foi válida, nessas condições. A mudança nos valores de potencial de banda plana para o óxido

de cromo pode indicar alterações na formação do óxido e não somente alteração da região de carga espacial pela alteração do pH. (KIM; YOUNG, 2013)

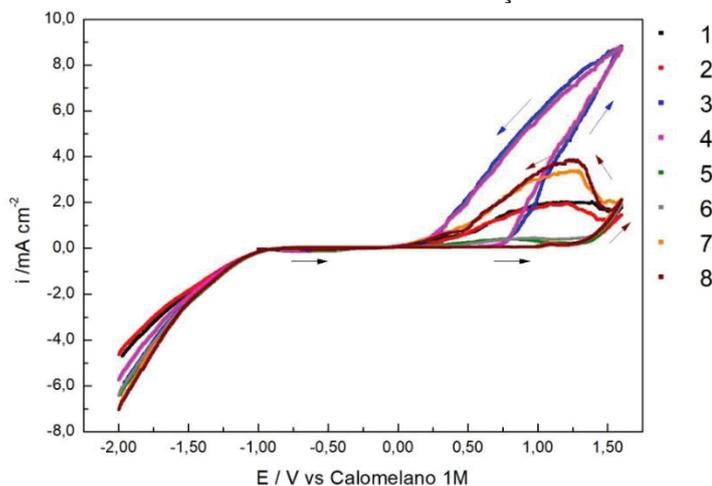
4.2 AVALIAÇÃO DO FILME PASSIVO NAS DIFERENTES SOLUÇÕES

4.2.1 Voltametrias nas diferentes soluções

As soluções que simulam as diferentes condições do fluido presente nos trocadores de calor do presente estudo de caso foram avaliadas, primeiramente, quanto à formação de corrosão por “pitting”, no aço inoxidável AISI 304, a partir das análises das voltametrias cíclicas.

Os distintos ambientes apresentaram comportamentos específicos, como é possível observar na Figura 23, com resultados indicando maior ou menor presença de corrosão por “pitting”.

FIGURA 23 - CURVAS RESULTANTES DA MEDIDA ELETROQUÍMICA DO AÇO AISI 304, POR VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM 8 DIFERENTES SOLUÇÕES AQUOSAS ESTUDADAS.



FONTE: A autora (2018).

Na Tabela 6, estão contidos os valores médios dos parâmetros retirados das voltametrias, bem como, os desvios padrão para cada ambiente estudado.

O E_{quebra} é dado pelo potencial de quebra da passivação, quando a densidade de corrente inicia um aumento acentuado dos valores, indicando início da região de transpassivação. O potencial de repassivação, ($E_{\text{repassivação}}$) é determinado pela intersecção das curvas do sentido direto e inverso da varredura, indica que o material

não está mais em processo de corrosão por “pitting” e atingiu o valor de potencial, onde os pites já se repassivaram por completo.

TABELA 6 - Valores de potencial de quebra da passivação, potencial de repassivação e corrente de pico, retirados das voltametrias cíclicas realizadas em todas as oito soluções.

Solução	$E_{\text{quebra}} \text{ (V)}$		$E_{\text{repassivação}} \text{ (V)}$		$i_{\text{pico}} \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
3	0,792	0,006	0,053	0,008	9,0	0,3
4	0,730	0,023	0,012	0,067	9,9	1,0
1	1,373	0,009	-0,008	0,025	2,0	0,2
2	1,352	0,031	0,007	0,008	1,7	0,2
5	1,360	0,020	0,137	0,066	0,4	0,2
6	1,365	0,009	0,100	0,066	0,5	0,2
7	1,373	0,012	-0,029	0,018	3,5	0,2
8	1,356	0,025	-0,028	0,032	4,0	0,8

FONTE: A autora (2018).

Outro parâmetro considerado, foi a densidade de corrente de pico, determinada pelo valor mais alto atingido, que se relaciona com a intensidade de processo corrosivo. De acordo com a lei de Faraday, a quantidade de elétrons é proporcional à quantidade de matéria que reagiu, portanto, a densidade de corrente pode ser usada para avaliar a taxa de reação no eletrodo (a quantidade de matéria que reagiu por unidade de tempo e área).

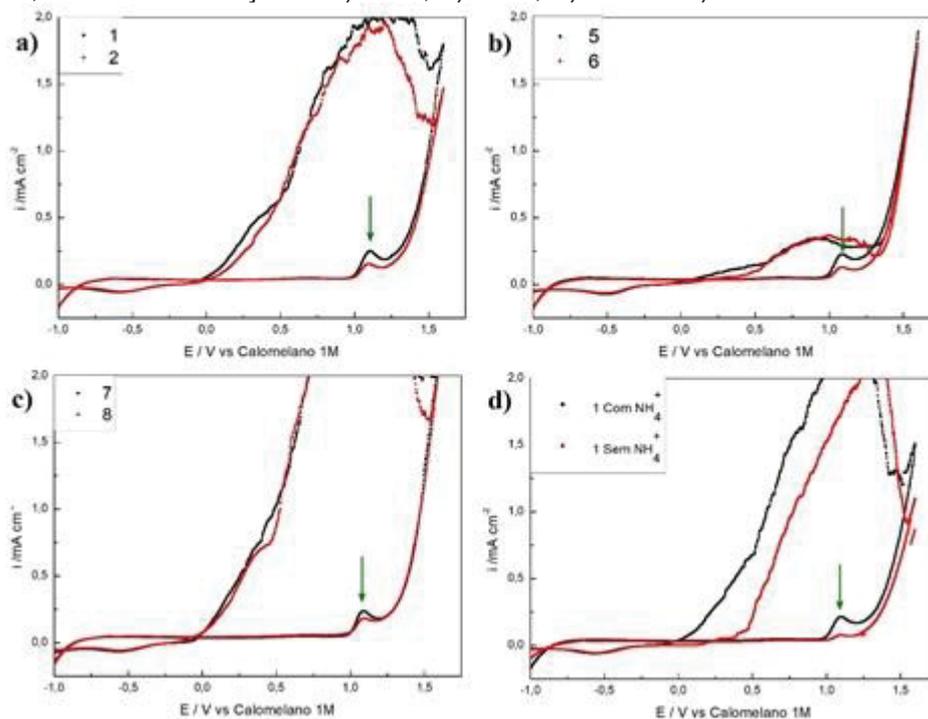
O comportamento do aço inoxidável imerso nos meios estudados, pode ser avaliado em duas diferentes situações. A primeira, inclui as soluções 3 e 4, onde a região de transpassivação é alcançada em potenciais mais baixos, em torno de 0,750 V. Já, a segunda, inclui os demais meios, com a região de transpassivação sendo iniciada em potenciais superiores, com valores próximos a 1,350 V.

Foi observado a formação de um pico de densidade de corrente, próximo a 1,09 V, para o grupo de soluções que apresentaram potencial de transpassivação superior. Essa alteração nos valores de corrente pode ser resultado de uma modificação no filme passivo, possivelmente a reação de oxidação do Cr(III) para Cr(VI) que ocorre próximo à região de transpassivação. (KOCIJAN; DONIK; JENKO, 2007)

Nas Figura 24a, 24b e 24c pode-se notar que para as soluções ímpares, que possuem a alta concentração de hidróxido de amônio, o pico possui um maior valor

de densidade de corrente, se comparado às soluções pares, com a concentração mínima de hidróxido de amônio. Essa relação, por outro lado, não é diretamente proporcional, haja vista que a diferença entre as concentrações foi de 3 vezes (8 e 24 ppm) e esse valor não foi encontrado na diferença entre picos.

FIGURA 24 - INFLUÊNCIA DO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO NA FORMAÇÃO DO PICO ANÓDICO A 1,09 V, PARA AS SOLUÇÕES A) 1 E 2; B) 5 E 6; C) 7 E 8 E D) 1 COM E SEM AMÔNIO.



Fonte: A autora (2018).

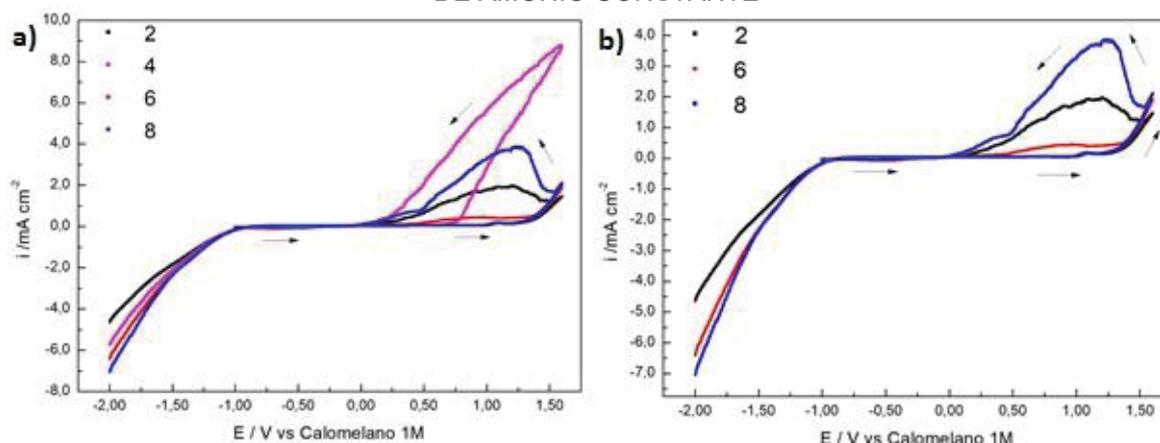
No gráfico da Figura 24d foram expostos dois casos da Solução 1, contendo ou não, o hidróxido de amônio. O pico anódico está presente também no meio sem o íon, porém numa corrente ainda menor. Sendo assim, o aumento da densidade de corrente varia e é favorecido com a concentração hidróxido de amônio, podendo estar relacionada com o aumento do pH local, pela maior presença de hidroxilas (OH^-).

A variação na concentração de hidróxido de amônio não apresentou efeito direto quanto à suscetibilidade ou inibição no processo de corrosão por “pitting”. As soluções podem ser separadas em pares (1 e 2; 3 e 4; 5 e 6; 7 e 8) nos quais a concentração de íons cloreto e sulfato se mantém constantes, com alteração apenas da concentração de amônio. Nesses pares, os comportamentos não se alteram significativamente, em relação à corrosão por “pitting”. O perfil das curvas é semelhante e os valores de densidade de corrente, próximos.

A Figura 25a traz os resultados das soluções, nas quais a concentração de amônio é mantida constante e as concentrações de cloreto e sulfato são variadas. A janela de potencial, caracterizada pela região de passivação, é menor para a solução 4, a quebra da passivação ocorre em valor de potencial mais baixo, se comparada às outras soluções e, além disso, a densidade de corrente passa dos 8 mAcm⁻², indicando corrosão mais acentuada.

Na Figura 25b, é possível observar que o comportamento, caracterizado pelo perfil das curvas voltamétricas, do material nesses ambientes é semelhante, com alterações no valor máximo de densidade de corrente atingido, indicando maior e menor intensidade corrosão por “pitting”

FIGURA 25 - CURVAS RESULTANTES DAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO AÇO AISI 304 EM SOLUÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E CLORETO, MANTENDO A DE AMÔNIO CONSTANTE



Fonte: A autora (2018).

Os íons cloreto e sulfato afetam o processo de corrosão por “pitting”, de forma sinérgica, uma vez que o cloreto é um íon agressivo e o sulfato um inibidor. (POHJANNE et al., 2007)

Para que o efeito inibidor do sulfato ocorra, é necessária uma razão acentuada entre a sua concentração e a do cloreto. Em ambiente ácido, foi proposta por LAITINEN (2000), uma razão molar entre as espécies de $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] = 0,5$, para que o meio não apresentasse corrosão por pitting.

As proporções das concentrações molares de cloreto e sulfato dos pares de solução estão apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7 - PROPORÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MOLARES DOS ÍONS CLORETO E SULFATO NAS SOLUÇÕES.

Solução	[Cl] ⁻	[SO ₄] ²⁻	Proporção [Cl] ⁻ : [SO ₄] ²⁻
1 e 2	0,004 molL ⁻¹	0,002 molL ⁻¹	2:1
3 e 4	0,008 molL ⁻¹	0,002 molL ⁻¹	4:1
5 e 6	0,004 molL ⁻¹	0,004 molL ⁻¹	1:1
7 e 8	0,008 molL ⁻¹	0,004 molL ⁻¹	2:1

A atuação inibidora do íon sulfato pode ser observada pela elevação do valor do potencial de quebra da passivação para valores mais positivos.(EL-EGAMY; BADAWAY, 2004; LAITINEN, 2000; POHJANNE et al., 2007) Sendo assim o efeito inibidor dos íons sulfato não foi relevante nas soluções 3 e 4, enquanto que nas outras soluções, a quebra da passivação ocorreu em potenciais mais anódicos, indicando a atuação do íon como inibidor.

A presença do sulfato favoreceu o crescimento do filme passivo, ou seja, esse ânion possivelmente atuou como um facilitador da formação do filme protetor além de competir com o cloreto no processo de adsorção de íons no filme. (EL-EGAMY; BADAWAY, 2004; POHJANNE et al., 2007)

Nos meios 5 e 6, a razão entre cloreto e sulfato é a menor dentre as combinações possíveis, dessa forma, o efeito inibidor do sulfato ficou mais evidente. Apresentaram baixos valores de densidade de corrente, uma ordem de grandeza menor, se comparado aos outros meios e, além disso, apresentou altos valores de potencial de repassivação. (EL-EGAMY; BADAWAY, 2004; LAITINEN, 2000)

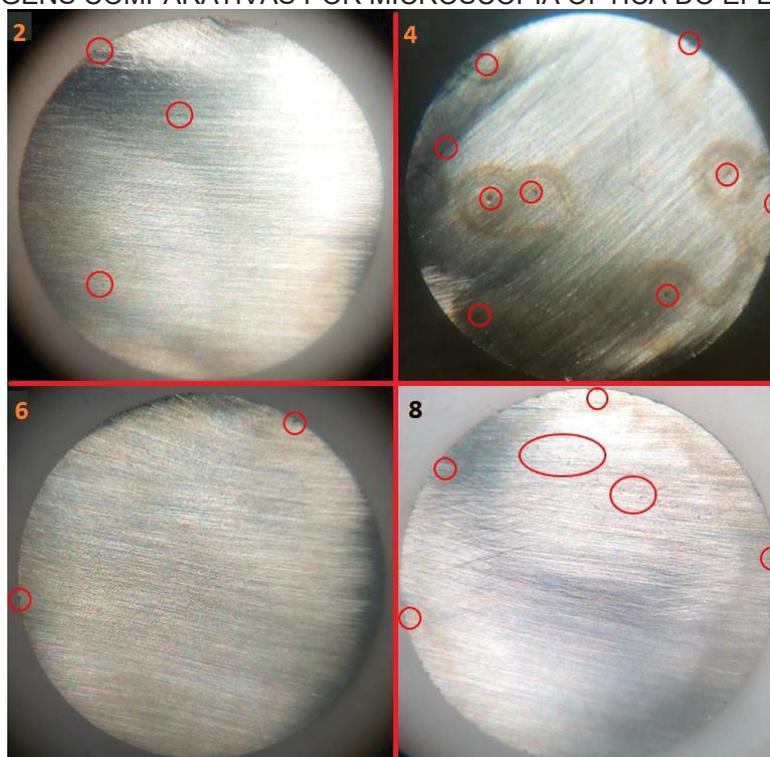
As soluções 1 e 2 e as soluções 7 e 8, apresentam a mesma proporção entre os íons, porém, as duas últimas continham as altas concentrações das espécies ao passo que as primeiras apresentavam as baixas concentrações. O comportamento das curvas foi semelhante e a quebra da passivação ocorreu em potenciais altos e bastante próximos entre si. No entanto, o sulfato não apresentou efeito significativo de inibição durante a propagação dos pites, quando a concentração de cloreto era maior, a corrosão era mais intensa, como indica os valores de densidade de corrente. Segundo EL-EGAMY; BADAWAY (2004), o efeito inibidor do sulfato não compreende a etapa de propagação do “pitting”, apenas dificulta o processo de iniciação.

A partir de microscopia óptica, foi realizada a análise visual do eletrodo após as voltametrias. Foi possível, portanto, observar o efeito corrosivo no eletrodo, concordando com o resultado das medidas. Em todos os ambientes estudados, a

corrosão localizada por “pitting” estava presente. Embora o efeito inibidor dos íons sulfato tenha sido observado, em alguns casos, não foi suficiente para impedir a ocorrência do processo corrosivo.

De acordo com a Figura 26, a solução 4, que não apresentou efeito evidente de inibição à corrosão, pela presença dos íons sulfato, apresentou mais e maiores perfurações. Na solução 6 quase não se observou “pitting” formado. Na imagem do eletrodo da solução 8, por sua vez, são visíveis várias regiões com corrosão, porém pouco profundas.

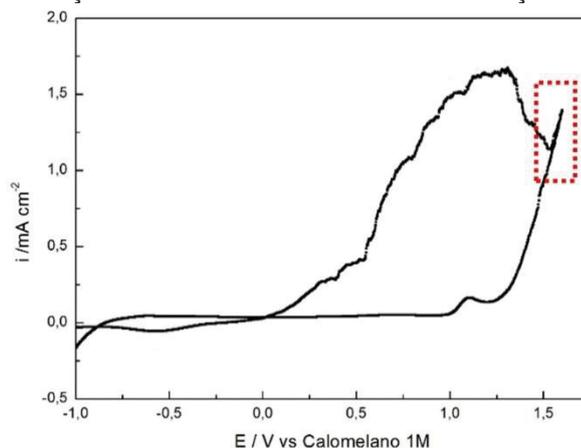
FIGURA 26 - IMAGENS COMPARATIVAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DO EFEITO CORROSIVO.



FONTE: A autora (2018).

A quebra da passivação, nos meios onde foi verificada a inibição do processo corrosivo, ocorreu próximo ao potencial onde as reações no solvente são favorecidas. Ao analisar mais detalhadamente a quebra da passivação pela curva voltamétrica exposta na Figura 27, é possível observar que quando o sentido da varredura é invertido, os valores de densidade de corrente não apresentam histerese. Porém, ao continuar com a varredura de potencial, os valores aumentam, atingindo uma densidade de corrente de pico, até que cai novamente e atinge a região passiva, no potencial de repassivação.

FIGURA 27 - CURVA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DETALHADA NA QUEBRA DA PASSIVAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NA SOLUÇÃO 2.



FONTE: A autora (2018).

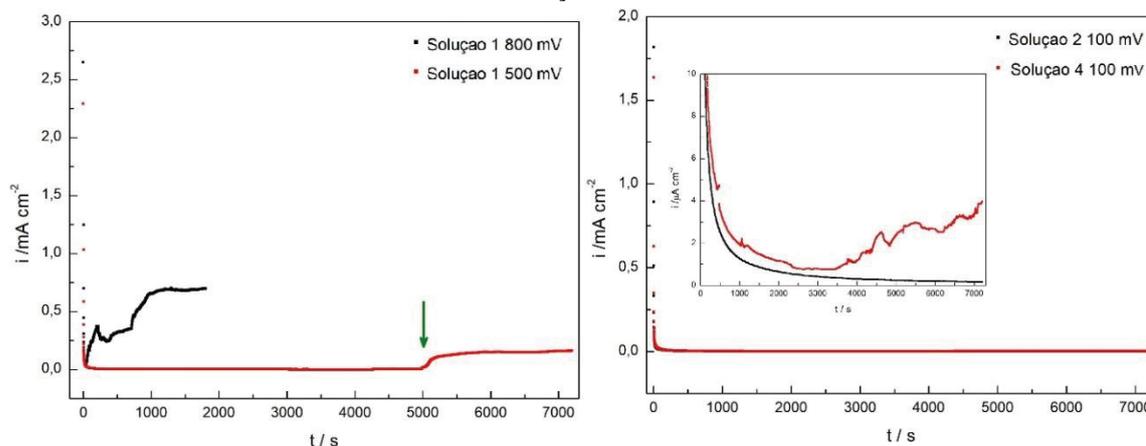
Quando a região de transpassivação é alcançada, a reação no solvente, já indicada na Equação 35, se inicia. A medida que a reação ocorre, a acidificação local causada pela formação dos íons H^+ , favorece a quebra da passivação e a corrosão por “pitting” ocorre no eletrodo.

4.2.2 Potencial de formação do filme passivo

O filme passivo para o estudo das propriedades semicondutoras foi formado potenciostaticamente. A escolha do potencial envolveu alguns testes iniciais, Figura 28, que indicaram flutuações nos valores de corrente para a sua formação, em potenciais mais anódicos que o de repassivação.

O potencial de 800 mV utilizado para a formação do filme nas soluções tampão de ácido bórico/borato de sódio, nas soluções de simulação do ambiente do estudo de caso, não apresentou a estabilidade de corrente. Já, o potencial de 500 mV, localizado na região passiva para o aço nos meios estudados, apresentou estabilidade até um determinado tempo, quando a corrente começou a aumentar de valor. Como na corrosão por “pitting” tem-se em consideração o tempo de incubação e nucleação, é provável, que a partir desse tempo o filme mostrou sensibilidade aos íons agressivos presentes no meio. Essas duas situações foram apresentadas na Figura 28a.

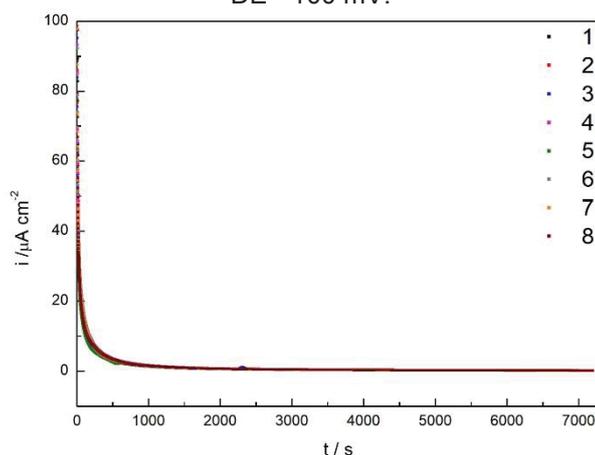
FIGURA 28 - TESTES INICIAIS DA FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI304 A PARTIR DA APLICAÇÃO DE POTENCIAL CONSTANTE.



FONTE: A autora (2018).

O potencial de 100 mV também foi testado e para as soluções com proteção à corrosão evidente e foi verificada estabilidade da corrente. Por outro lado, nas soluções com alta concentração de cloreto e baixa de sulfato, a corrente foi mais expressiva e não estável, desabilitando tal escolha de potencial. Pelo aumento dos valores do eixo da corrente para valores mais baixos, em microamperes, destacado na Figura 28b, ficou evidenciado tal comportamento.

FIGURA 29 - FORMAÇÃO DO FILME PASSIVO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NOS OITO DIFERENTES MEIOS, POR MEIO DE APLICAÇÃO DE POTENCIAL CONSTANTE NO VALOR DE - 100 mV.



FONTE: A autora (2018).

O potencial de formação selecionado foi -100 mV, no qual a corrente apresenta valores baixos na ordem de nanoamperes. Tal valor de corrente é baixo,

indicando ser apenas uma corrente de passivação, dessa forma apenas fenômenos de envelhecimento do filme devem estar ocorrendo de maneira relevante.

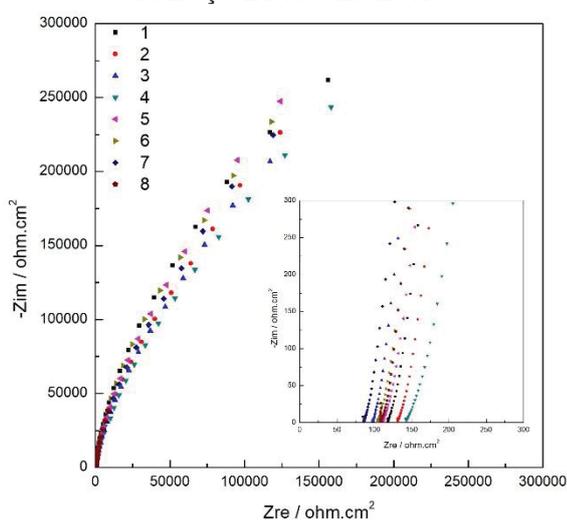
Os oito diferentes meios se comportaram de maneira semelhante nesse valor de potencial como sugere o gráfico da Figura 29. As cargas foram calculadas e não apresentaram grande dispersão dos valores, sendo a carga média das soluções de $11,15 \text{ mC.cm}^2$ com um desvio padrão de $0,563 \text{ mC.cm}^2$.

Para a escolha deste potencial se usou como base, também, o potencial de repassivação obtido pelas voltametrias cíclicas e o valor de -100 mV está abaixo da repassivação para todos os meios.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no mesmo potencial de formação do filme passivo em, no mínimo, triplicata para cada uma das 8 soluções. Os resultados obtidos nos diferentes meios avaliados estão apresentados pelos diagramas de Nyquist da Figura 30.

FIGURA 30 - DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NAS 8 DIFERENTES SOLUÇÕES AVALIADAS.

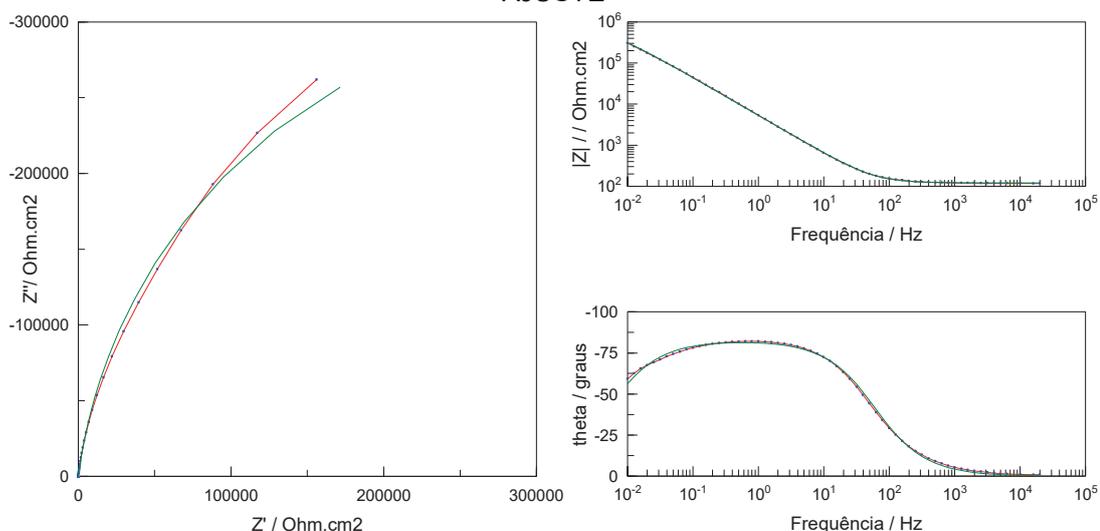


FONTE: A autora (2018).

Da mesma forma que para os resultados obtidos nas soluções tampão de ácido bórico/borato de sódio, o circuito equivalente com o elemento de fase constante (Figura 18) foi o mais adequado para descrever a interface eletrólito/filme passivo/metal como indicado na Figura 31. Este circuito também já foi simulado em

trabalhos anteriores para o aço inoxidável em diferentes meios. Este modelo pressupõe que o filme passivo é composto por uma camada não-homogênea, com presença de defeitos somada a efeitos de rugosidade da superfície do eletrodo e de possíveis interferentes adsorvidos.(EL-EGAMY; BADAWAY, 2004; FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; FENG et al., 2010; KIM; YOUNG, 2013)

FIGURA 31 - AJUSTE DOS GRÁFICOS OBTIDOS POR EIE NA SOLUÇÃO 1 APLICANDO CIRCUITO EQUIVALENTE COM CPE. LINHA PONTILHADA: DADOS REAIS E LINHA CONTÍNUA: AJUSTE



FONTE: A autora (2018).

Os parâmetros médios encontrados pelos ajustes do circuito equivalente para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica estão listados na Tabela 8. A resistência R_e representa a resistência ôhmica que está ligada em série com uma combinação paralela entre R_f , que pode ser considerada a resistência do filme passivo e o elemento de fase constante, CPE, no qual os parâmetros Q e α se relacionam com o comportamento capacitivo do filme passivo.

Os valores de capacitância efetiva, também listados na Tabela 8, foram calculados segundo a Equação 29.(BRUG et al., 1984; FENG et al., 2010; LI et al., 2014)

Apesar da presença do elemento de fase constante ter sido observado, os valores para α , expoente de fase constante, apresentaram valores igual ou acima de 0,9. Dessa forma, para a aplicação dos gráficos de Mott-Schottky a resposta da impedância do elemento de fase constante será considerada como uma aproximação da capacitância real.

TABELA 8 - PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS AJUSTES DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 NAS 8 DIFERENTES SOLUÇÕES.

Solução	$R_e / \Omega.cm^2$	$R_f / M\Omega.cm^2$	$Q / \mu Fs^{\alpha-1}cm^{-2}$	α	$C / \mu F.cm^{-2}$ (Brug)	$C / \mu F.cm^{-2}$ (Randles)
1	123	0,622	38,5	0,92	23,6	33,5
2	142	0,609	36,7	0,91	22,2	31,8
3	113	0,460	39,8	0,91	23,7	34,5
4	115	0,380	39,6	0,90	21,1	33,5
5	104	0,712	38,3	0,90	22,5	33,1
6	100	0,650	40,8	0,91	22,8	35,1
7	80,1	0,578	36,8	0,91	21,9	31,7
8	81,9	0,534	39,2	0,90	22,8	33,7

FONTE: A autora (2018).

As resistências das soluções estão de acordo com as concentrações dos íons presentes, sendo as mais concentradas, menos resistivas. Os valores de resistência do filme passivo estão na ordem de 0,4-0,7 $M\Omega.cm^2$, que indicam uma baixa taxa de dissolução de metal através do filme. Estes, estão em conformidade com o valor de potencial a que o sistema foi submetido, ou seja, estão considerados dentro da região de passivação e abaixo do potencial de repassivação.

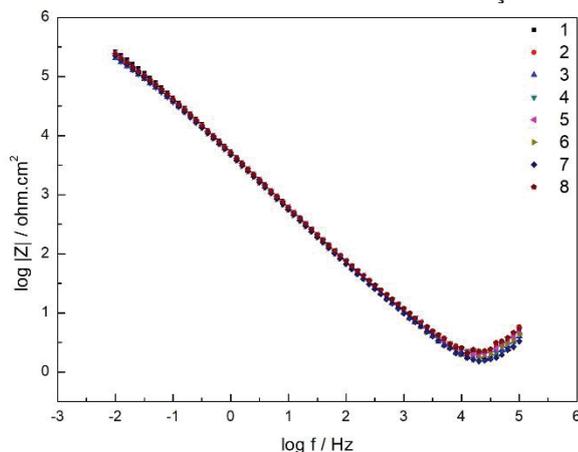
Os valores médios das resistências dos filmes passivos apresentaram ordem crescente concordando com o processo de corrosão observado nas voltametrias cíclicas. As soluções 5 e 6 que apresentavam, alta concentração de sulfato e baixa concentração de cloreto apresentaram maior resistência, da mesma forma que as soluções 3 e 4 com altas quantidade de cloreto e baixas de sulfato apresentaram as menores resistências.

4.2.4 Análise da relação da capacitância com a frequência nos diferentes meios

Da mesma forma realizada nas soluções tampão de pH 8,0 e 9,2, a linearidade entre o imaginário da impedância e a frequência foi avaliada para as 8 soluções estudadas, pelas medidas de EIS. Os resultados estão mostrados na Figura 32.

As respostas da impedância foram similares entre as soluções e a região linear alcançou valores próximos a 10 kHz.

FIGURA 32 - RELAÇÃO ENTRE A FREQUÊNCIA E O IMAGINÁRIO DA IMPEDÂNCIA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS OITO SOLUÇÕES.



FONTE: A autora (2018).

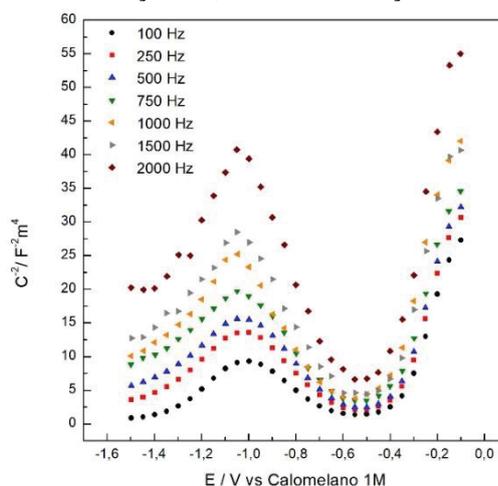
O efeito da frequência na resposta da impedância que, por sua vez, se relaciona com a capacitância pela Equação de Mott-Schottky, foi avaliado aplicando a varredura de potencial em diferentes frequências e está indicado na Figura 33.

A resposta da capacitância do aço inoxidável com a aplicação de diferentes frequências em uma solução apresentou o mesmo comportamento, porém, da mesma forma que em estudos anteriores, os resultados apresentaram variações quantitativas, quanto maior a frequência da perturbação aplicada, menor foi o valor da capacitância. (FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2013; HAKIKI et al., 1995, 1998; HARRINGTON; DEVINE, 2009)

Pode-se observar que a variação para o comportamento semicondutor do tipo p, presente nos potenciais mais baixos, a variação foi mais acentuada, além dos valores da capacitância, a inclinação das retas também teve variação nas diferentes frequências. Diferentemente, para o tipo n, na faixa de potencial estudada, a dispersão nas inclinações foi menor.

A frequência escolhida para as medidas nas soluções de diferentes concentrações dos íons, foi de 2000 Hz, por se tratar de uma frequência alta, onde o caráter capacitivo é predominante.

FIGURA 33 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA PELA VARIAÇÃO DO POTENCIAL, OBTIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NA SOLUÇÃO 7, SOB APLICAÇÃO DE DIFERENTES FREQUÊNCIAS.

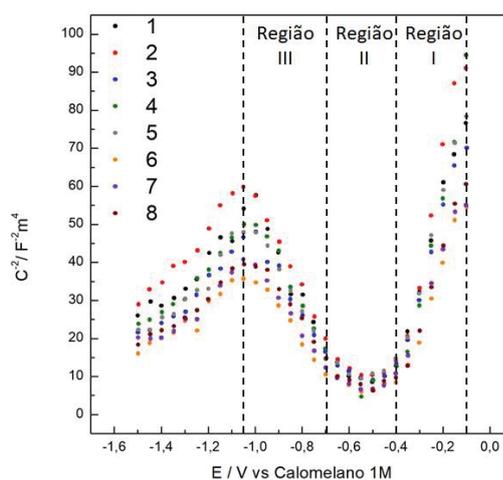


FONTE: A autora (2018).

4.2.5 Propriedades semicondutoras do filme passivo nos diferentes meios

Com o intuito de avaliar as propriedades semicondutoras do filme passivo formado no aço inoxidável AISI 304, foram realizadas medidas de capacitância nas oito diferentes soluções estudadas, no valor de frequência de 2000 Hz, cujos resultados estão apresentados no gráfico da Figura 34.

FIGURA 34 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA COM O POTENCIAL OBTIDA PARA O AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS DISTINTAS SOLUÇÕES.



FONTE: A autora (2018).

Pode-se notar que o comportamento da capacitância pela variação do potencial foi similar ao já encontrado na literatura para aços inoxidáveis. (FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2013; FERREIRA et

al., 2002; GE et al., 2011; HAKIKI et al., 1998; KIM; YOUNG, 2013; LI et al., 2014; NINGSHEN et al., 2007; PIERETTI et al., 2014; TAVEIRA et al., 2010)(FERREIRA et al., 2001, 2002; HAKIKI et al., 1995; TAVEIRA et al., 2010)

Foi observada a presença de duas regiões lineares, a região I, de -100 mV até -400 mV com um coeficiente angular positivo, indicando um comportamento de semicondutor do tipo n. Na segunda região linear (região III) entre -700 e -1050 mV, aproximadamente, foi notado um coeficiente angular negativo, condizente com o comportamento semicondutor do tipo p. Segundo o modelo elaborado por HAKIKI et al., 1995, o óxido de cromo (Cr_2O_3) presente na camada mais interna do filme passivo pode ser responsável pelo comportamento do tipo p e o semicondutor do tipo n pela presença do óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), na região mais externa do filme.

A região II é caracterizada pela região de potencial de banda plana e os valores de capacitância elevados mostrados nesta região estão relacionados à camada de Helmholtz.(GE et al., 2011)

As densidades de dopantes, doadores no caso dos semicondutores do tipo n e aceptores no caso dos semicondutores do tipo p, foram calculados a partir dos valores de coeficiente angular retirados dos gráficos para cada meio. A constante dielétrica (ϵ) utilizada nos cálculos foi considerada como sendo 15,6, valor comumente usado para filmes passivos formados em aço inoxidável AISI 304.(DI PAOLA, 1989; FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; KIM; YOUNG, 2013; TAVEIRA et al., 2010) O potencial de banda plana para cada meio, foi obtido a partir do valor coeficiente linear dos gráficos. Os valores médios obtidos estão dispostos na Tabela 9.

TABELA 9 - VALORES DE DENSIDADE DE DOADORES (N_D), ACEPTORES (N_A) E DE BANDA PLANA (E_{BP}) PARA O FILME PASSIVO FORMADO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI304 NAS DIFERENTES SOLUÇÕES. (INÍCIO)

Solução	Tipo n		Tipo p	
	$N_D \cdot 10^{20} / \text{cm}^{-3}$	Ebp	$N_A \cdot 10^{20} / \text{cm}^{-3}$	Ebp
1	3,46	-0,456	7,81	-0,570
2	3,31	-0,429	7,37	-0,570
3	4,09	-0,447	8,84	-0,572
4	3,57	-0,434	8,43	-0,572
5	3,62	-0,454	7,82	-0,605
6	4,03	-0,432	7,97	-0,626
7	4,68	-0,443	12,0	-0,573
8	4,20	-0,435	10,8	-0,576

FONTE: A autora (2018).

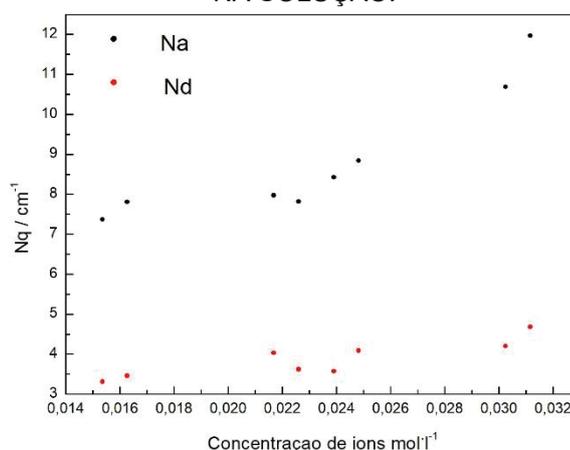
Em um aspecto geral, a densidade de dopantes se manteve alta, na ordem de $10^{20-21} \text{ cm}^{-1}$, concordando com a literatura. (FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; GE et al., 2011; HAKIKI et al., 1998; LI et al., 2014)

Para um mesmo meio, a densidade de doadores apresentou sempre valores inferiores aos das densidades de aceptores, em todos os casos. Segundo HAKIKI, (2008) essa diferença está relacionada às espessuras da camada de carga espacial desenvolvidas pelos óxidos. Seus resultados de Espectroscopia por Elétrons Auger indicaram que a espessura da camada externa de óxido de ferro formada na interface filme/eletrólito é maior que a da camada interna de óxido de cromo desenvolvida na interface filme/metal.(HAKIKI, 2008)

Comparando os diferentes meios, o aumento das concentrações dos íons em solução, os valores se tornam maiores para os semicondutores dos dois tipos, entretanto, essa variação foi mais evidente para o tipo p.

Como é possível observar no gráfico da Figura 35, a maior concentração da solução favoreceu a formação de defeitos na estrutura dos óxidos. Analisando os extremos, torna-se evidente essa relação. As soluções 7 e 8 que possuem altas concentrações de cloreto de sódio e de sulfato de sódio apresentaram os maiores valores. Já as soluções 1 e 2, que possuem baixas concentrações destes íons, apresentaram os menores valores, mais próximos à solução tampão de mesmo pH.

FIGURA 35 - RELAÇÃO ENTRE A DENSIDADE DE DOPANTES E A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS NA SOLUÇÃO.



FONTE: A autora (2018).

O filme passivo formado em uma solução mais concentrada apresenta uma taxa de crescimento mais acelerada, resultando em um número superior de defeitos.

Esse comportamento pode ser explicado pela formação de uma camada difusa mais estreita na solução concentrada, quando o eletrodo é imerso. A queda de potencial é mais pronunciada, provocando uma maior taxa de reação, com menor tempo para que os átomos e íons se difundam na estrutura cristalina.(FATTAH-ALHOSSEINI et al., 2010)

As soluções contendo maiores concentrações de sulfato apresentaram valores de potencial de banda plana mais negativos. Os ânions especificamente adsorvidos no filme passivo causam um aumento das cargas superficiais negativas, o que resulta em uma diminuição da queda de potencial na camada de Helmholtz resultando em uma mudança negativa do potencial de banda plana.(KONG et al., 2003)

Os valores do potencial de banda plana para óxido de cromo, do tipo p, apresentaram variação, entre -570 e -578 mV para a maioria das soluções. Porém, para aquelas com baixa concentração de cloreto e alta concentração de sulfato percebeu-se um decréscimo no valor, atingindo -605 e -626 mV. Vale ressaltar que essas soluções apresentaram a maior resistência à corrosão por “pitting”, com menores valores de corrente de pico, maiores valores de potencial de repassivação e de corrosão do eletrodo passivo.

Quando o potencial de corrosão é mais positivo do que o potencial de banda plana, o semicondutor do tipo p estará numa situação de acumulação, se comportando como um contato ôhmico e no semicondutor de tipo n formará uma camada de depleção que inibirá a transferência de elétrons do filme para espécies eletrolíticas, como na situação descrita pelo modelo de HAKIKI et al., 1995. Como a transferência de elétrons está inibida, a corrente catódica é diminuída, dificultando a reação de oxidação do metal. Quanto mais pronunciada essa diferença entre os potenciais, menos favorecida é a corrosão.(HARRINGTON; DEVINE, 2009)

5 CONCLUSÕES

A avaliação da influência do pH nas propriedades semicondutoras do filme passivo indicou a necessidade de uma avaliação prévia da relação entre os valores do imaginário da impedância e da frequência aplicada, para a escolha adequada dos parâmetros de obtenção dos gráficos de Mott-Schottky.

A corrosão localizada por “pitting” no aço inoxidável AISI304, variou de acordo com proporção entre a concentração molar do íon inibidor sulfato e do íon agressivo cloreto. Dessa forma, o controle dos íons no fluido do sistema arrefecimento do estudo de caso é importante não somente em valores de concentração, mas também nas proporções entre eles.

A presença dos íons sulfato em maior proporção molar proporcionou a formação de um filme passivo mais resistivo, independente da densidade de defeitos na estrutura cristalina.

A menor corrosão apresentada pelo aço inoxidável nas soluções 5 e 6 se deve ao efeito inibidor, pela adsorção preferencial do sulfato, mas além disso, o filme passivo é mais resistente pela influência do valor do potencial de banda plana dos óxidos constituintes, pois a maior diferença entre o potencial de banda plana e o potencial de corrosão, desfavorece a transferência de elétrons do filme para as espécies em solução e a corrente catódica torna-se o fator controlador da velocidade da reação de oxidação do metal.

6 REFERÊNCIAS

AHN, S.; KWON, H.; MACDONALD, D. D. Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on Iron and Nickel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. B482, 2005.

ANGST, U. M.; ELSENER, B. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures. **Science Advances**, v. 3, n. 8, p. e1700751, 2017.

ASM-13. ASM Handbook Vol 13 Corrosion. **ASM Handbook**, p. 3455, 1992.

ASM-13A. Vol 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. **ASM Handbook**, p. 2597, 2003.

ASTM. ASTM G15: Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. **ASTM standards**, n. STD-55382, p. 5, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. [s.l: s.n.].

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. **A Molecular Level Approach**. 1st. ed. New York: Springer US, 1993.

BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 176, n. 1–2, p. 275–295, set. 1984.

CARDON, F.; GOMES, W. P. Semiconductor in Contact With a Metal or an Electrolyte From. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 11, p. L63–L67, 1978.

CEGALLA, M. A.; CARVALHO, M. R. Tratamento químico da água de refrigeração do circuito secundário do reator IEA-R1. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 4, n. 2, p. 511–525, 2002.

CESIULIS, H. et al. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: TIGINYANU, I.; TOPALA, P.; URSAKI, V. (Eds.). . **Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications**. 1st. ed. [s.l.] Springer, Cham, 2016. p. 3–43.

CHENG, X. et al. Corrosion resistance of 316L stainless steel in acetic acid by EIS and Mott-Schottky. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 23, n. 4, p. 574–578, 2008.

COMPTON, R. G.; LABORDA, E.; WARD, K. R. **Understanding voltammetry: simulation of electrode processes**. 1st. ed. London: Imperial College Press, 2014.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. Ohio: ASM International, 2000.

DI PAOLA, A. Semiconductor Properties of Passive Films on Stainless Steel. **Electrochim. Acta**, v. 34, n. 2, p. 203–210, 1989.

DILLI, Z. **Intrinsic and Extrinsic Semiconductors , Fermi-Dirac Distribution Function , the Fermi level and carrier concentrations Review : Charge Carriers in Semiconductors.** Disponível em: <http://www.ece.umd.edu/~dilli/courses/enee313_fall08/files/supplement2_fermdirac.pdf>.

EL-EGAMY, S. S.; BADAWAY, W. A. Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 11, p. 1153–1158, 2004.

FATTAH-ALHOSSEINI, A. et al. Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 205–209, 2010.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. Effect of solution pH on the electrochemical behaviour of AISI 304 austenitic and AISI 430 ferritic stainless steels in concentrated acidic media. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 3, p. 333–341, 2015.

FENG, Z. et al. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 52, n. 11, p. 3646–3653, 2010.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. et al. Passive and transpassive behaviour of Alloy 31 in a heavy brine LiBr solution. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 1–11, 2013.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. et al. Effect of alloying elements on the electronic properties of thin passive films formed on carbon steel, ferritic and austenitic stainless steels in a highly concentrated LiBr solution. **Thin Solid Films**, v. 558, p. 252–258, 2014.

FERRAZ, C. C. R. et al. Brazilian Dental Journal - Comparative study of the antimicrobial efficacy of chlorhexidine gel, chlorhexidine solution and sodium hypochlorite as endodontic irrigants. **Brazilian Dental Journal**, v. 18, n. 4, p. 294–298, 2007.

FERREIRA, M. G. S. et al. Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3767–3776, 2001.

FERREIRA, M. G. S. et al. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 433–440, 2002.

FERREIRA, M. G. S.; DAWSON, J. L. Electrochemical Studies of the Passive Film on 316 Stainless Steel in Chloride Media. **Journal of Electrochemical Society**, v. 132, n. 4, p. 760–765, 1985.

FRANGINI, S.; DE CRISTOFARO, N. Analysis of the galvanostatic polarization

method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 12, p. 2769–2786, 2003.

FREIRE, L. et al. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6174–6181, 2010.

GARCIA, C. M. **Ionic resistivity and dielectric constant of growing passivating films . The case of zinc oxide films in boric / borate solutions**. 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers. **Anais...2005**

GE, H. H. et al. Semiconducting behavior of passive film formed on stainless steel in borate buffer solution containing sulfide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 5, p. 519–525, 2011.

GELLINGS, P. J.; BOUWMEESTER, H. J. M. **The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry**. 1st. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1997. v. 7

HAKIKI, N. B. et al. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1809–1822, 1995.

HAKIKI, N. E. et al. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: Influence of the alloying elements. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 11, p. 3821–3829, 1998.

HAKIKI, N. E. Influence of surface roughness on the semiconducting properties of oxide films formed on 304 stainless steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 5, p. 679–687, 2008.

HARRINGTON, S. P.; DEVINE, T. M. The Influence of the Semiconducting Properties of Passive Films on Localized Corrosion Rates. **ECS Transactions**, v. 16, n. 52, p. 117–123, 2009.

HIRSCHORN, B. et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, 2010.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Concernng the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. **Corrosion**, v. 57, n. 9, p. 747–748, 2001.

HUANG, V. M.-W. et al. The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 2, p. C99, 2007.

IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)**. [s.l.: s.n.]. v. 2

KANG, J. et al. Semiconducting properties of passive films formed on electroplated Ni and Ni-Co alloys. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3576–3580, 2008.

KIM, J. J.; YOUNG, Y. M. Study on the Passive Film of Type 316 Stainless Steel. v. 8,

p. 11847–11859, 2013.

KOCIJAN, A.; DONIK, Č.; JENKO, M. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2083–2098, 2007.

KONG, D.-S. et al. A study of the passive films on chromium by capacitance measurement. **Corrosion Science**, v. 45, p. 747–758, 2003.

KRISHNAN RAJESHWAR. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. **Encyclopedia of Electrochemistry**, 2007.

LAITINEN, T. Localized corrosion of stainless steel in chloride, sulfate and thiosulfate containing environments. **Corrosion Science**, v. 42, n. 3, p. 421–441, 2000.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 1st. ed. New York, NY: Springer New York Heidelberg Dordrecht London Library, 2014.

LI, D. G. et al. Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 448–456, 2014.

LONGO, C. **Estudo das propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas de eletrodos de SnO₂**. [s.l.] Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1998.

LUKÁCS, Z. Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 1, p. 68–75, 1999.

LUO, H. et al. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 1, p. 631–639, 2011.

MA, F. **Corrosive Effects of Chlorides on Metals, Pitting Corrosion**. 1st. ed. [s.l.] InTech, 2012.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Second Edition**. [s.l: s.n.]. p. 1–26.

MAURICE, V.; MARCUS, P. Passive films at the nanoscale. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 129–138, 2012.

MOTTA, H. N. **Estudo Da Cinética De Crescimento De Óxidos Sobre Metis: O caso do cádmio em meio alcalino**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2005.

NINGSHEN, S. et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 481–496, 2007.

OLSSON, C.-O. ; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. [s.l: s.n.].

PIERETTI, E. F. et al. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 150–155, 2014.

POHJANNE, P. et al. Stainless Steel Pitting In Chloride sulfate Solutions - The Role Of Cations. **NACE International.**, p. 1–13, 2007.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Uhlig's corrosion handbook**. [s.l: s.n.].

REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. **Livraria da física**, v. 3, p. 439, 2014.

SCHMICKLER, W.; SANTOS, E. Interfacial electrochemistry. **Interfacial Electrochemistry**, p. 1–272, 2010.

SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2499–2513, 2000.

SEDRIKS, A. J. J. Corrosion of Stainless Steels. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)**. [s.l: s.n.]. p. 1707–1708.

SHOAR ABOUZARI, M. R. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 14–16, p. 922–927, 2009.

SIKORA, J.; SIKORA, E.; MACDONALD, D. D. Electronic structure of the passive film on tungsten. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 12, p. 1875–1883, 2000.

SIMÕES, A. M. P. et al. Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry. **Journal of Electrochemical Society**, v. 137, n. 1, p. 82–87, 1990.

SPECTROSCOPY, E. I.; ELEMENTS, C. P. Equivalent capacity / F. p. 1–4, [s.d.].

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1st. ed. [s.l: s.n.].

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. 1st. ed. [s.l.] CRC Press, Inc., 1998.

TAVEIRA, L. V. et al. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 2813–2818, 2010.

TECHNOLOGIES, G. W. & P. **Handbook of Water Treatment. Capítulo 31**. [s.l.] GE WATER & PROCESS TECHNOLOGIES, 2012.

TEIXEIRA, L. A. C. et al. Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de

hidrogênio. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1851–1855, 2008.

TSUCHIYA, H.; FUJIMOTO, S. Semiconductor properties of passive films formed on sputter-deposited Fe-18Cr alloy thin films with various additive elements. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 5, n. 1–2, p. 195–200, 2004.

TSUCHIYA, H.; FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T. Semiconductive Properties of Passive Films Formed on Fe-18Cr in Borate Buffer Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 2, p. B39–B44, 2004.

WELLER, M. et al. Inorganic Chemistry. In: **Inorganic Chemistry**. [s.l.: s.n.]. p. 1–912.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, n. 1, p. 149–154, 1998.