

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

**Determinação de Capacitâncias e Propriedades
Semicondutoras de Óxidos sobre Aços Inoxidáveis
em Solução Tampão de Borato e em Líquido Iônico**

ANE CRISTINE MARIA

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2010

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

**Determinação de Capacitâncias e Propriedades
Semicondutoras de Óxidos sobre Aços Inoxidáveis
em Solução Tampão de Borato e em Líquido Iônico**

ANE CRISTINE MARIA
Química Industrial

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

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2010

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

**Determinação de Capacitâncias e Propriedades Semicondutoras de
Óxidos sobre Aços Inoxidáveis em Solução Tampão de Borato e em
Líquido Iônico**

ANE CRISTINE MARIA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Especialidade Engenharia dos Materiais com área de concentração
em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof.Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
Orientador - UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Muller - UFRGS

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild - UFRGS

Dr. Luciano Vieceli Taveira

Dedico aos meus pais, Adão e Délcia,
às minhas irmãs Márcia, Sandra e Cátia, ao meu irmão Luís
e ao meu noivo, Wanilson, pelo amor, incentivo e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos por todo amor incondicional, força, estímulo e compreensão. Com vocês tudo se torna prazeroso, mais fácil e extremamente agradável.

Ao meu noivo Wanilson, meu presente de Deus, pelo amor e carinho, sempre me incentivando a nunca desistir;

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

Aos colegas do ELETROCORR, Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, pelas divertidas conversas, companheirismo na rotina do laboratório e pela amizade que construímos ao longo do tempo;

A Luciano Vieceli Taveira, Luciana Machado Rodrigues, Sabrina Neves da Silva, Geordana Cornejo Pontelli, Marcos Klunk, Cristina Weber e Marlla Vallerius da Costa que muito colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos funcionários do PPGEM pela colaboração;

À empresa ACESITA - ARCELOR MITTAL pelo fornecimento de materiais necessários à realização deste trabalho;

Ao Eng. João Paulo Sarmiento Porto da ACESITA - ARCELOR MITTAL pela colaboração;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VI
RELAÇÃO DE FIGURAS.....	VIII
RELAÇÃO DE TABELAS.....	XI
SIMBOLOGIA	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XVI
1.INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços Inoxidáveis	3
2.1.1 Composição de Filmes de Óxido em Aços Inoxidáveis	4
2.2 Características Eletroquímicas de Semicondutores	5
2.3 Propriedades Eletroquímicas de Óxidos em Aços Inoxidáveis	14
2.4 Corrosão em Aços Inoxidáveis.....	16
2.5 Líquidos iônicos	20
2.5.1 Propriedades Físico-químicas de Líquidos Iônicos	21
2.5.2 Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Capacitores Eletroquímicos	23
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Preparação das Amostras Utilizadas.....	24
3.2 Tratamento Térmico	26
3.3 Anodização.....	26
3.4 Amostra sem Tratamento Superficial	26
3.5 Eletrólitos	27
3.5.1 Solução Tampão de Borato.....	27
3.5.1.1 Célula Eletroquímica Utilizada com a Solução Tampão de Borato.....	27
3.5.2 Líquido Iônico (LI).....	27
3.5.2.1 Célula Eletroquímica Utilizada com o LI (mini-célula)	28
3.5.2.2 Líquido Iônico com Concentrações Conhecidas de Água	29
3.6 Polarização Potenciodinâmica.....	29
3.7 Medidas de Capacitância (Mott-Schottky)	30
3.8 Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE).....	31
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Influência da Concentração de Água na Polarização Potenciodinâmica	33
4.1.1 Voltamogramas em Platina.....	33
4.1.2 Relação entre Cargas Anódicas e Catódicas na Platina	36
4.2 Voltamogramas do AISI304L em Solução Tampão de Borato e LI Seco	42
4.3 Medidas de Capacitância (Mott-Schottky)	44
4.3.1 Medidas de Capacitância sobre AISI304L em Solução Tampão de Borato	44
4.3.2 Medidas de Capacitância sobre AISI304L em LI Seco	48

4.3.3 Comparação entre as Medidas de Capacitância em Solução Tampão de Borato e LI Seco sobre AISI304L.....	50
4.3.4 Medidas de Capacitância sobre AISI304L Anódico em LI com Diferentes Concentrações de Água....	54
4.3.5 Medidas de Capacitância sobre AISI420 em Solução Tampão de Borato e em LI Seco.....	56
4.4 Mott-Schottky (<i>MS</i>) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (<i>EIE</i>)	59
4.4.1 Aço inoxidável AISI304L em Solução Tampão de Borato	59
4.4.2 Aço inoxidável AISI304L em LI Seco	63
4.4.3 Aço inoxidável AISI304L em LI com Diferentes Concentrações de Água.....	66
4.4.4 Aço inoxidável AISI420 em Solução Tampão de Borato.....	69
4.4.5 Aço inoxidável AISI420 em LI seco	72
5.CONCLUSÕES	75
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

RELAÇÃO DE FIGURAS

Fig. 2.1 Estruturas das bandas de energia dos sólidos mostrando a distribuição dos elétrons, “band GAP” e NF.....	6
Fig. 2.2 Representação esquemática dos níveis de energia de semicondutor do tipo n e do tipo p.....	7
Fig. 2.3 Representação da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz (adaptação de ilustração da referência 12).....	8
Fig. 2.4 Semicondutores do tipo n e p na interface eletrodo/eletrólito (adaptação de ilustração da referência 10).....	9
Fig. 2.5 (a) Potencial de Banda Plana dos semicondutores do tipo n e p, respectivamente; (b) Região de depleção dos semicondutores do tipo n e p; (c) Região de acumulação dos semicondutores do tipo n e p.....	10
Fig. 2.6 Gráfico $\log z$ vs. $\log f$	12
Fig. 2.7 Representação esquemática da molécula do cátion 1,3 dialquilimidazólio, onde R1 e R2 podem ser quaisquer grupos alquila. (adaptado da referência 27).....	20
Fig. 3.1 a) Dimensões e isolamento das amostras de aço inox utilizadas em solução tampão de borato e, b) em LI. As amostras de AISI304L e AISI420 tem espessuras de 2,5 mm e 1 mm respectivamente.....	25
Fig. 3.2 a) Disposição completa do sistema e b) Célula eletroquímica.....	27
Fig. 3.3 Representação da fórmula estrutural do cátion BMMI e do ânion TFSI do líquido iônico BMMITFSI.....	28
Fig. 3.4 Representação da mini-célula de PTFE para pequenos volumes.....	29
Fig. 3.5 Mini-célula eletroquímica utilizada em experimentos em que o eletrólito foi LI a) Corpo da mini-célula mostrando o orifício em que se colocou o eletrólito e b) Disposição do eletrodo de referência e contra eletrodo dentro do orifício.....	29
Fig. 4.1 Curvas de polarização potenciodinâmicas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.	33
Fig. 4.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 10 mV/s.....	34
Fig. 4.3 Curvas de polarização potenciodinâmica da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 1 mV/s.....	34
Fig. 4.4 a) Densidades de cargas anódicas (q^+) e b) catódicas (q^-) da platina em solução tampão de borato, LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.....	38
Fig. 4.5 Razão entre as densidades de cargas anódicas (q^+) e catódicas (q^-) da platina em solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.....	39
Fig. 4.6 Capacitância diferencial anódica (F/cm^2) da platina pura nos diferentes eletrólitos nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.....	40

Fig. 4.7 Capacitância diferencial catódica (F/cm^2) da platina pura nos diferentes eletrólitos nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.....	41
Fig. 4.8 Curvas de polarização potenciodinâmicas a 25 °C com taxa de varredura de 1mV/s para a) AISI304L com óxido natural, óxido anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) e b) AISI304L com óxido anódico em LI seco.....	42
Fig. 4.9 Gráficos C vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	44
Fig. 4.10 Gráficos $I/C2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	45
Fig. 4.11 Gráficos C vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	48
Fig. 4.12 Gráficos $I/C2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.....	49
Fig. 4.13 Gráficos $I/C2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato e LI seco a 25 °C com velocidade de varredura a de 50 mV/s.....	51
Fig. 4.14 Gráficos $I/C2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato e LI seco em uma faixa de potencial específica.....	52
Fig. 4.15 AISI304L com óxido anódico em LI com diferentes concentrações de água a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s a) Gráficos $I/C2$ vs. E e b) Gráficos C vs. E	54
Fig. 4.16 AISI420 com óxido anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s a) Gráficos $I/C2$ vs. E e b) Gráficos C vs. E	57
Fig. 4.17 AISI420 com óxido anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 10 mV/s a) Gráficos $I/C2$ vs. E e b) Gráficos C vs. E	58
Fig. 4.18 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido natural em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	60
Fig. 4.19 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido anódico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	60
Fig. 4.20 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido térmico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	61
Fig. 4.21 Circuito equivalente de modelo de sistema eletroquímico com uma camada quase homogênea - $R_s(RQ)$ (adaptada da referência 46).....	62
Fig. 4.22 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido natural em LI seco (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	63
Fig. 4.23 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido anodizado em LI seco (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	64
Fig. 4.24 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L com óxido térmico em LI seco (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	64

Fig. 4.25 Circuito equivalente de modelo de sistema eletroquímico constituído de duas camadas quase homogêneas, com estrutura sanduíche - $R_s(Qc1[Rc1(Qc2Rc2)])$ (adaptada da referência 46).....	66
Fig. 4.26 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L anodizado em LI com 0,1% de água (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	67
Fig. 4.27 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L anodizado em LI com 0,5% de água (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	67
Fig. 4.28 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI304L anodizado em LI com 1,0% de água (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	68
Fig. 4.29 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI420 com óxido anódico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	70
Fig. 4.30 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI420 com óxido térmico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	70
Fig. 4.31 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI420 com óxido anódico em LI seco (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	72
Fig. 4.32 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos EIE para o AISI420 com óxido térmico em LI seco (b) Gráfico C vs. E , (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.....	73

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição química nominal (% em massa) dos aços inoxidáveis AISI304L e AISI420. (ASM Metals Handbook, volume 9). ^[50]	24
Tabela 3.2 Resultado das análises de composição química média (% em massa) dos aços inoxidáveis.....	24
Tabela 4.1 Densidades de cargas anódicas ($q+$) e catódicas ($q-$) e razão entre estas densidades obtidas das curvas voltamétricas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% nas diferentes velocidades de varredura estudadas.....	37
Tabela 4.2 $\partial Q/\partial E$ - Capacitância diferencial anódica (F/cm^2) da platina pura nos três eletrólitos estudados nas diferentes velocidades de varredura.....	40
Tabela 4.3 $\partial Q/\partial E$ - Capacitância diferencial catódica (F/cm^2) da platina pura nos três eletrólitos estudados nas diferentes velocidades de varredura.....	41
Tabela 4.4 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima e potenciais de banda plana para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato.....	47
Tabela 4.5 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima e potenciais de banda plana para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco.....	50
Tabela 4.6 Valores de capacitâncias, densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d) para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em ambos os eletrólitos em estudo.....	53
Tabela 4.7 Valores de capacitâncias, densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d) para o filme de óxido anódico sobre o AISI304L em LI com 0,1%, 0,5% e 1,0% de água.....	54
Tabela 4.8 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima e potenciais de banda plana para o AISI420 anódico e térmico em solução tampão de borato.....	56
Tabela 4.9 Densidade de doadores (N_d), capacitâncias máxima e mínima e potenciais de banda plana para o AISI420 anódico e térmico em LI seco.....	58
Tabela 4.10 Simulação para o aço AISI304L em solução tampão de borato nos diferentes potenciais.....	62
Tabela 4.11 Simulação para o aço AISI304L em LI seco nos diferentes potenciais.....	66
Tabela 4.12 Valores calculados dos elementos de circuitos equivalentes do aço AISI304L anodizado para as diferentes concentrações de água no LI nos potenciais analisados.....	69
Tabela 4.13 Simulação para o aço AISI420 em solução tampão de borato nos diferentes potenciais.....	71
Tabela 4.14 Simulação para o aço AISI420 em LI seco nos diferentes potenciais.....	74

SIMBOLOGIA

A	área
C	capacitância
C_{SC}	capacitância da região de carga espacial
C_H	capacitância da dupla camada de Helmholtz
$-e$	elétron
$+e$	buraco
E	potencial aplicado
E_{bp}	potencial de banda plana
$E_{pass-transp}$	potencial limite de transição passiva-transpassiva
ΔE	variação do potencial aplicado
F	constante de Faraday
i	densidade de corrente
i_{pass}	densidade de corrente de passivação
K	constante de Boltzmann
n	expoente do elemento de fase
N_a	densidade de aceptores
N_d	densidade de doadores
NF	nível de Fermi
Nq	densidade de transportadores
q	carga elementar
q	densidade de carga
Q	carga
Q_c	elemento de fase do filme
R_C	resistência do filme
R_s	resistência da solução
t	tempo
T	temperatura absoluta
$ Z $	módulo de impedância
ϵ_r	constante dielétrica relativa do filme passivo
ϵ_0	permissividade do vácuo
$-\theta$	ângulo de fase

AES	espectroscopia de elétrons Auger
AFM	microscopia de força atômica
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
RBS	espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
TEM	microscopia eletrônica de transmissão

RESUMO

As propriedades semicondutoras de filmes passivos foram comparativamente estudadas, em solução tampão de borato pH 9,2 e em BMMITFSI, um Líquido Iônico (LI) a temperatura ambiente com diferentes concentrações de água por medidas de capacitância através da usual abordagem de Mott-Schottky. Para tal, aços inoxidáveis AISI304L e AISI420 foram anodizados a temperatura ambiente em potencial de 1 V em solução tampão de borato e por oxidação térmica ao ar a 400 °C. Duas regiões que correspondem a semicondutividade dos tipos p e n foram observadas nos eletrólitos em estudo e os valores de capacitância, densidades de dopantes e potenciais de banda plana foram calculados para os filmes de óxido de AISI304L e AISI420.

O comportamento eletroquímico nos diferentes eletrólitos foi avaliado através de polarização potenciodinâmica em platina a 25 °C em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas apresentaram os maiores valores de densidades de corrente para a solução aquosa e LIs com maiores concentrações de água e comprovaram a extensa janela eletroquímica dos LIs. Curvas voltamétricas também foram apresentadas para alguns dos filmes passivos em estudo a 25 °C e 1 mV/s em solução aquosa e LI seco, mostrando os valores de suas densidades de corrente e intervalos de potencial.

As propriedades eletrônicas do AISI304L e AISI420 nos diferentes filmes passivos foram avaliadas em solução aquosa e LI seco pela análise de Mott-Schottky. Os resultados obtidos mostraram os maiores valores de capacitância para as soluções aquosas e concentrações de dopantes apresentando alguma similaridade entre as soluções. Os resultados obtidos para LI com diferentes concentrações de água foram avaliados pela mesma análise apresentando valores de capacitância que aumentam com a adição de água. As curvas de Mott-Schottky para LI seco e LI com diferentes concentrações de água apresentaram uma segunda declividade, característica de um nível doador mais profundo.

Por meio das medidas de impedância eletroquímica foi possível sugerir circuitos equivalentes e simular os valores dos parâmetros que melhor representam as transformações apresentadas pelos filmes de óxidos. Os resultados obtidos mostraram que pode ser verificada uma correlação entre a resistência da camada de óxido (R_C) e os valores da capacitância (Q_C). Além disso, os diferentes tipos de óxidos dos aços AISI304L e AISI420 em solução aquosa apresentam apenas uma constante de tempo (τ). Em LI seco, para os mesmos óxidos, duas constantes de tempo são apresentadas, com exceção do óxido

anódico do AISI420. LI com diferentes concentrações de água apresentam o desaparecimento de uma das constantes de tempo com a adição de água.

ABSTRACT

The semiconducting properties of passive films were comparatively studied in borate buffer solution pH 9.2 and in BMMITFSI, a room temperature Ionic Liquid (IL), with different concentrations of water by capacitance measurements and by the usual Mott-Schottky approach. For this purpose, stainless steel AISI304L and AISI420 were anodized at room temperature at a potential of 1 V in borate buffer solution and by thermal oxidation in air at 400 °C. Two regions corresponding to p and n-type semiconductive behavior were observed in the studied electrolytes and the values of capacitance, dopant concentrations and flat band potential were calculated for the oxide films on AISI304L and AISI420.

The electrochemical behaviour in different electrolytes was evaluated by potentiodynamic polarization in platinum at 25 °C with different scan rates. The voltammograms showed the highest values of current densities for the aqueous solution and ILs with higher concentrations of water and demonstrated the wide electrochemical window of ILs. Voltammetric curves were also presented for some of the passive films studied at 25 °C and 1 mV/s in aqueous solution and dry IL, showing the values of their currents densities and potential range.

The electronics properties of AISI304L and AISI420 of the different passive films were evaluated in aqueous solution and dry IL by the Mott-Schottky analysis. The results showed the highest capacitance values for aqueous solution and concentrations of dopants showing some similarity between the solutions. The results obtained for IL with different concentrations of water were evaluated by the same analysis, showing increased capacitance values with the addition of water. The Mott-Schottky curves for dry IL and IL with different concentrations of water presented a second slope, characteristic of a deeper donor level.

By the electrochemical impedance measurements equivalent circuits were proposed and simulate the values of the parameters that best represent the changes occurred in the oxide film. The results showed that there is a correlation between the resistance of the oxide layer (R_c) and the capacitance values (Q_c). Furthermore, the different types of oxides formed on AISI304L and AISI420 in aqueous solution have just one time constant (τ). In dry IL, for the same oxides, two time constants are observed except for the anodic oxide AISI420. One of the time constants vanishes when water is added to IL.

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são muito utilizados em todos os setores industriais e são de grande interesse para a engenharia em função de sua resistência a corrosão em diversos meios ^[1]. Esta resistência se deve principalmente a presença de cromo responsável pela formação de um filme protetor estável na superfície, tornando o metal passivo ^[1-3]. A investigação das propriedades do filme passivo nos aços inoxidáveis possibilita uma maior compreensão das características desta passividade. Medidas de capacitância utilizando-se a análise de Mott-Schottky ^[4-7] têm demonstrado que os filmes passivos de óxidos em aços inoxidáveis apresentam um comportamento semicondutor do tipo p e do tipo n. Os princípios da eletroquímica de semicondutores no estado sólido têm sido utilizados com bastante sucesso para interpretar estes resultados e verificar a aplicabilidade dos modelos de semicondutores para descrever a estrutura dos filmes passivos ^[8-12].

Vários autores ^[5-7, 15-24] utilizaram a análise de Mott-Schottky para determinar as densidades de doadores (N_d) e aceptores (N_a) e o potencial de banda plana (E_{bp}), de filmes de óxidos formados por anodização e tratamento térmico em solução aquosa.

Medidas de capacitância em eletrólitos não aquosos, como os líquidos iônicos (LIs), são raras na literatura ^[39-40]. Apesar de serem extensivamente estudados na área eletroquímica ^[26-28], o uso do método de Mott-schottky para determinação das propriedades semicondutoras de óxidos em LI não foi reportado até o presente momento. Os LIs, em particular o bis (trifluórometano-sulfonil) imideto de 1-n-butil-2,3 dimetilimidazólio, possuem vantagens como a alta condutividade molar, uma ampla janela eletroquímica e uma baixa solubilidade em água ^[29].

Nesse trabalho, foram comparadas as propriedades semicondutoras de filmes de óxido em eletrólitos aquosos e não-aquosos a temperatura ambiente formados sobre aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos pelo método de Mott-Schottky. Para tal, filmes de óxidos foram crescidos sobre aço inoxidável AISI304L e AISI420 por anodização a um potencial de 1 V em solução tampão de borato e por oxidação térmica no ar a 400 °C. O comportamento capacitivo dos filmes passivos foi estudado em solução tampão de borato ou em LI com diferentes concentrações de água. Com isso pretende-se verificar se as propriedades eletrônicas dos filmes nos diferentes eletrólitos apresentam características

semelhantes e se indiretamente os parâmetros determinados pela capacitância, como densidades de doadores e aceptores, potencial de banda plana apresentam igual magnitude.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, cromo e outros elementos que possuem resistência à corrosão em muitos ambientes. Esta resistência à corrosão pode ser chamada de passividade, que é uma propriedade do material de permanecer inalterado no meio ao qual se encontra devido à formação de um filme protetor. O cromo é o principal elemento responsável por essa proteção devido a uma película contínua e resistente que forma com o oxigênio do ar. Dessa forma um aço é considerado inoxidável se possui no mínimo 10% de cromo e exibe passividade em meios oxidantes ^[1].

O sistema de classificação de aços inoxidáveis empregado pela ABNT baseou-se nos sistemas americanos AISI (*American Iron and Steel Institute*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*). Estas classificações decorreram de associações técnicas especializadas que afirmam que as diferenças entre os aços inoxidáveis são devido à sua composição química ^[2]. Os aços inoxidáveis são classificados com base em sua microestrutura a temperatura ambiente. Para fins de discussão, serão abordados apenas dois grupos desta classificação:

- Austeníticos (AISI304L): liga à base de ferro, cromo (18-20%) e níquel (8%). O teor de carbono é geralmente inferior a 0,08%, mas os que possuem a letra L em sua classificação são designados como *low carbon*, tipo baixo carbono, os quais possuem em sua composição teor de carbono menor do que 0,03%. Esta redução é suficiente para prevenir a sensitização, que pode ocorrer quando os aços austeníticos são aquecidos na faixa de 425-815 °C, ou resfriados lentamente nesta faixa de temperatura, ocasionando a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão ^[3]. São os mais comuns entre os aços inoxidáveis e caracterizam-se pela elevada resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas, elevada tenacidade e boa soldabilidade. Devido à adição de níquel a estrutura austenítica (CFC) é estabilizada à temperatura ambiente. São aços não-magnéticos e não endurecíveis por tratamento térmico, pelo fato da estrutura CFC ser retida por resfriamento rápido em água, após aquecimento entre 1000 °C e 1100 °C. Entretanto, quando submetidos à deformação mecânica a frio, permitem uma capacidade de encruamento que aumenta a resistência mecânica, atingindo altos valores de escoamento e ruptura. Esta grande capacidade de deformação permite, também, severas conformações

na fabricação de pias, cubas, tanques, rica reprodução de detalhes como em baixelas, talheres, etc. Sendo estas umas das várias aplicações do aço inoxidável austenítico ^[2, 3].

- Martensíticos (AISI420): liga de ferro, cromo (11-14%) com teor de carbono de 0,2 a 0,4%. São aços magnéticos e embora a quantidade de carbono seja baixa, estes aços possuem boa temperabilidade devido à presença de cromo, possibilitando, assim, serem temperados ao ar, água ou óleo, e revenidos a temperaturas que dependem das propriedades mecânicas desejadas. Além destas características e da boa resistência à corrosão/oxidação, estes aços encontram amplas aplicações a altas temperaturas ^[2, 3]. Por serem temperados e revenidos, podem atingir altos valores de dureza e alta resistência ao desgaste. Por isso, são denominados aços do “tipo cutelaria”, empregados em equipamentos cirúrgicos, molas, mancais, etc. ^[2]

2.1.1 Composição de Filmes de Óxido em Aços inoxidáveis

De acordo com o modelo de dupla camada, um filme passivo consiste de uma camada interna de óxido e uma camada externa de hidróxido ou oxi – hidróxido. A camada interna funciona como uma barreira contra a corrosão e a camada externa age como um local de troca, um condutor, devido aos íons de valência ali localizados. A composição química, estrutura e espessura das camadas de óxido dependem das condições experimentais, como potencial e pH do eletrólito ^[4]. As estruturas dos filmes passivos em aços inoxidáveis em solução tampão de borato são compostas de misturas de óxidos, espinélios, hidróxidos e normalmente têm a superfície parcialmente hidratada, como observado por Hakiki et al. Neste estudo, foram empregadas as técnicas de análise por Espectroscopia de Elétrons Auger (*AES*) e caracterização por Microscopia de Força Atômica (*AFM*). Este tipo de filme passivo foi descrito como essencialmente composto por uma região interna rica em óxido de cromo (Cr_2O_3) em contato com o substrato metálico e uma região externa, composta por óxido de ferro (Fe_2O_3) e hidróxido de ferro, sendo esta última desenvolvida na região da interface do filme/eletrólito (certas quantidades de Fe^{+2} e Fe^{+3}), revelando uma característica duplex no filme de óxido ^[5-7]. Este tipo de modelo bicamada é extensivo aos filmes formados na maioria dos aços inoxidáveis, desde que o óxido de ferro seja estável nas condições experimentais na formação do filme. ^[5]

2.2 Características Eletroquímicas de Semicondutores

As diferenças e propriedades de um semicondutor e um metal podem ser compreendidas pela análise de suas estruturas eletrônicas. A condutividade de um material depende do movimento de elétrons através deste material em suas bandas de energia. Os elétrons mais externos (de valência) de átomos adjacentes interagem entre si, quando, em um cristal, os átomos estão suficientemente próximos. Uma vez que, segundo o Princípio de Exclusão de Pauli, apenas dois elétrons que apresentem spins opostos podem ocupar um mesmo estado energético, novos níveis de energia precisam ser estabelecidos ^[8].

A este grupo de níveis de energia relacionados entre si dá-se o nome de banda de energia. Os níveis de energia são também conhecidos como bordas de banda. A banda de valência é o nível de energia mais alto ocupado por elétrons e banda de condução, o nível de energia mais baixo desocupado.

Os metais possuem estas bandas de condução e valência sobrepostas possibilitando assim que os elétrons sempre ocupem os orbitais da banda de condução e por consequência são condutores. Para os isolantes e os semicondutores existe uma diferença de energia entre estas bandas conhecida como “band GAP”.

Nos isolantes, o “band GAP” possui um valor muito grande (maior do que 3 eV) impossibilitando que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução. Já nos semicondutores esta diferença de energia não é tão grande (de zero até 3 eV) e os elétrons podem se mover para a banda de mais baixa energia desocupada.

Outro conceito importante que também deve ser elucidado é o Nível de Fermi. Quando um sólido se encontra a uma temperatura de 0 K e no estado fundamental, todos os elétrons estão emparelhados e ocupando os estados de menor energia (mais estáveis). Este nível máximo ocupado é definido como Nível de Fermi (NF), onde os elétrons encontram-se confinados, acima do NF todos os estados encontram-se vazios ^[9]. A figura 2.1 ilustra o NF, o “band GAP” e as estruturas de bandas nos sólidos.

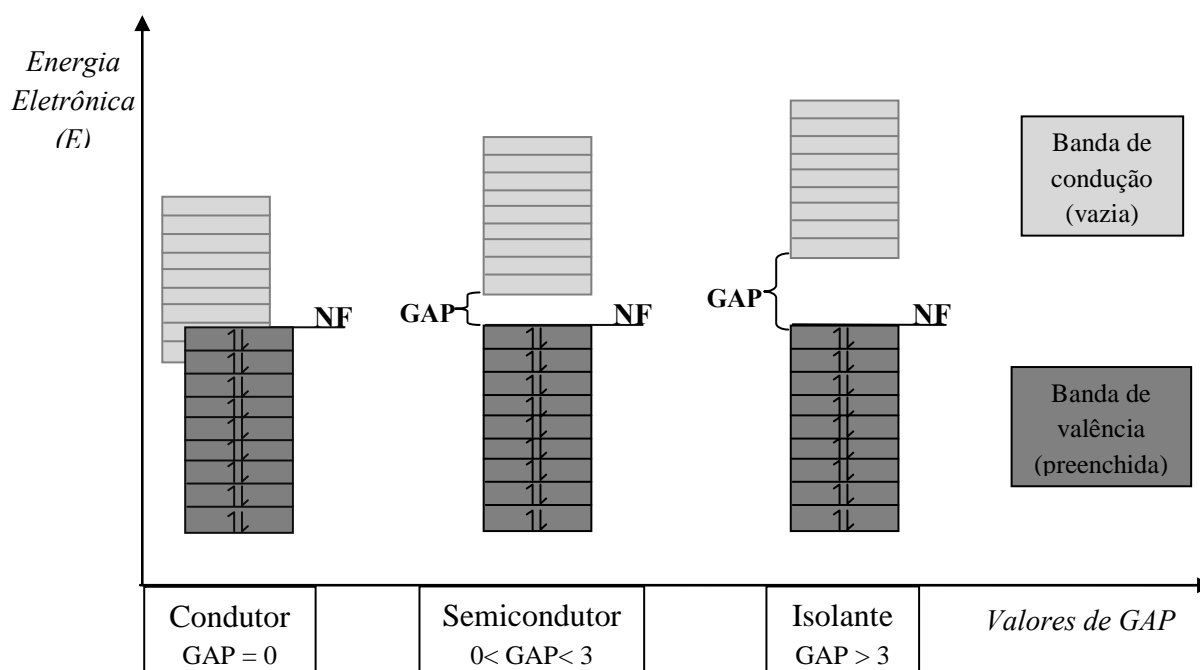


Fig. 2.1 Estruturas das bandas de energia dos sólidos mostrando a distribuição dos elétrons, “band GAP” e NF.

A promoção dos elétrons da banda de valência para a de condução ocorre quando estes são excitados térmica ou fotoquimicamente. Quando um elétron é promovido de um nível de energia para outro deixa uma vacância, carregada positivamente na banda de valência, que é chamado de buraco. Através da transferência de um elétron para a vacância, o buraco pode ser movido pelo espaço. Por isso, buracos são considerados móveis ^[10]. Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos (não dopados) e extrínsecos (dopados). Dopar um semicondutor envolve a adição de elementos que conferem um acréscimo no número de aceptores ou doadores de elétrons, modificando, assim, a concentração de transportadores e, portanto, a sua condutividade. Dentro da microeletrônica, a dopagem possibilita a confecção, através de semicondutores extrínsecos, de diodos, transistores, circuitos integrados, células fotoelétricas, etc. ^[9]

Ainda sobre os semicondutores extrínsecos, quando o processo de condução dos transportadores de carga é feito majoritariamente por elétrons, estes são referidos como semicondutores do tipo n. Neste caso, o dopante apresenta mais elétrons de valência do que a estrutura original, assim o excedente eletrônico faz com que o NF se aproxime da banda de condução (nível doador de elétrons).

Já nos semicondutores do tipo p os transportadores majoritários são buracos, pois o dopante contém menos elétrons de valência do que a estrutura original, o NF fica logo acima da banda de valência (nível acceptor de elétrons). Em ambos os casos, ocorre a diminuição do tamanho do “band GAP” e como conseqüência um aumento da condutividade eletrônica [8, 11]. A figura 2.2 abaixo mostra a representação dos semicondutores do tipo n e do tipo p.

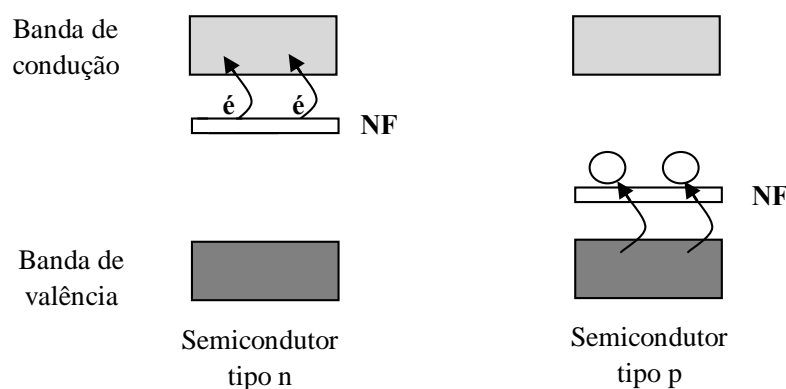


Fig. 2.2 Representação esquemática dos níveis de energia de semicondutor do tipo n e do tipo p.

O estudo das características dos eletrodos semicondutores permite uma melhor compreensão dos processos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito. Para que exista uma condição de equilíbrio entre estas duas fases é preciso que o potencial redox da solução e o Nível de Fermi possuam igual energia, isto é, que possuam o mesmo potencial eletroquímico. Se este potencial eletroquímico não é alcançado, um movimento de cargas entre o semicondutor e o eletrólito é necessário para equilibrar as duas fases.

Logo, a diferença de elétrons na interface depende da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (semicondutor) e o de referência, por isso é preciso considerar os dois lados da junção, conhecidos como região de carga espacial e a dupla camada de Helmholtz (onde os íons que se encontram adsorvidos são de cargas contrárias aos do eletrólito). A espessura da dupla camada de Helmholtz é menor do que a da região de carga espacial [12]. A figura 2.3 mostra uma representação das camadas da interface eletrodo/eletrólito.

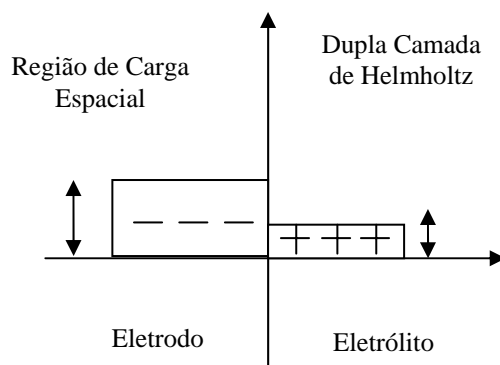


Fig. 2.3 Representação da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz (adaptação de ilustração da referência 12).

Na região de carga espacial, como pode ser visto na figura 2.3 a queda de potencial ocorre a uma distância maior do que a queda de potencial na dupla camada de Helmholtz, isto porque, na região de carga espacial a queda resulta da ionização dos aceptores e na dupla camada é devido a íons acumulados em poucos ângstrons na superfície.

Por isso, desde que as cargas nas duas regiões sejam iguais, mas de sinais opostos, a capacitância (capacitâncias de armazenar carga) da região de carga espacial é insignificante em comparação à capacitância da dupla camada. Sendo assim, a maior parte do potencial no eletrodo de trabalho é regido pela região de carga espacial.

As regiões de depleção e acumulação são conhecidas como regiões de carga espacial. Em um semiconductor do tipo n o Nível de Fermi é superior ao potencial redox, logo os elétrons são transferidos do eletrodo para o eletrólito gerando uma carga positiva na região de carga espacial ocasionando assim uma curvatura da borda da banda.

Por outro lado, em um semiconductor do tipo p a camada de depleção é atingida devido ao Nível de Fermi ser inferior ao potencial redox, portanto, há transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo a fim de atingir o equilíbrio. Isto gera uma carga negativa na região de carga espacial que provoca uma curvatura descendente na borda da banda. As figuras a seguir ilustram o comportamento dos semicondutores na interface.

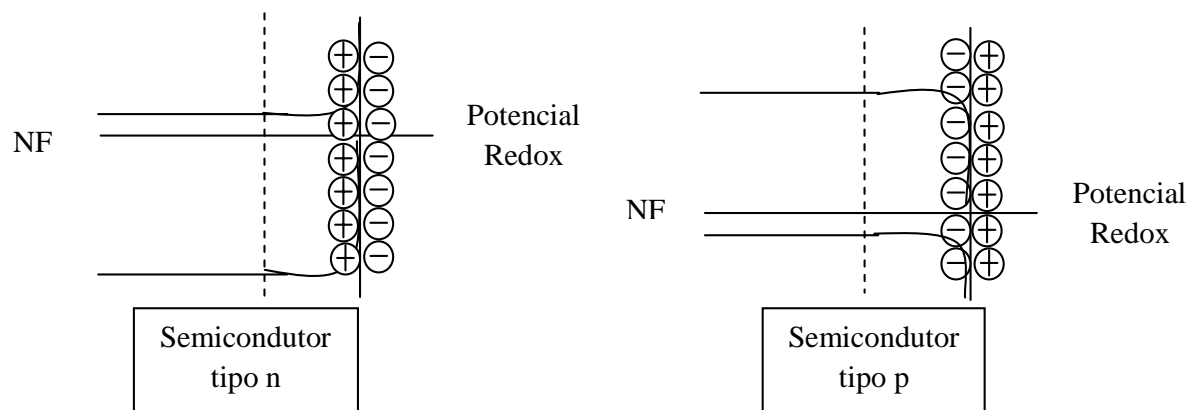


Fig. 2.4 Semicondutores do tipo n e p na interface eletrodo/eletrólito (adaptação de ilustração da referência 10).

As energias das bordas de banda na interface não são afetadas por mudanças de potencial aplicado, já o Nível de Fermi e as bordas de banda no interior do semicondutor o são. Isto ocasiona mudanças nas energias das bandas de borda a partir do interior do semicondutor para a interface, isto é, o potencial aplicado varia a magnitude e a direção da curvatura nos semicondutores do tipo n e tipo p de diferentes formas. Logo, existem três possíveis distribuições de carga na interface, onde EC e EV significam respectivamente energia de condução e valência. (figuras 2.5 a, b e c adaptadas da referência 10).

a) Potencial de Banda Plana (Ebp) – em certo potencial, o Nível de Fermi encontra-se na mesma energia que o potencial redox não havendo transferência de carga e por isso não ocasionando curvatura na banda;

b) Região de depleção - deficiência de elétrons, regiões de depleção surgem em potenciais positivos a partir do Potencial de Banda Plana para um semicondutor do tipo n e em potenciais negativos a partir do Potencial de Banda Plana para um semicondutor do tipo p;

c) Região de acumulação - excesso de elétrons, regiões de acumulação em potenciais mais negativos do que o Potencial de Banda Plana para semicondutores do tipo n e em potenciais mais positivos do que o Potencial de Banda Plana para um semicondutor do tipo p. ^[10]

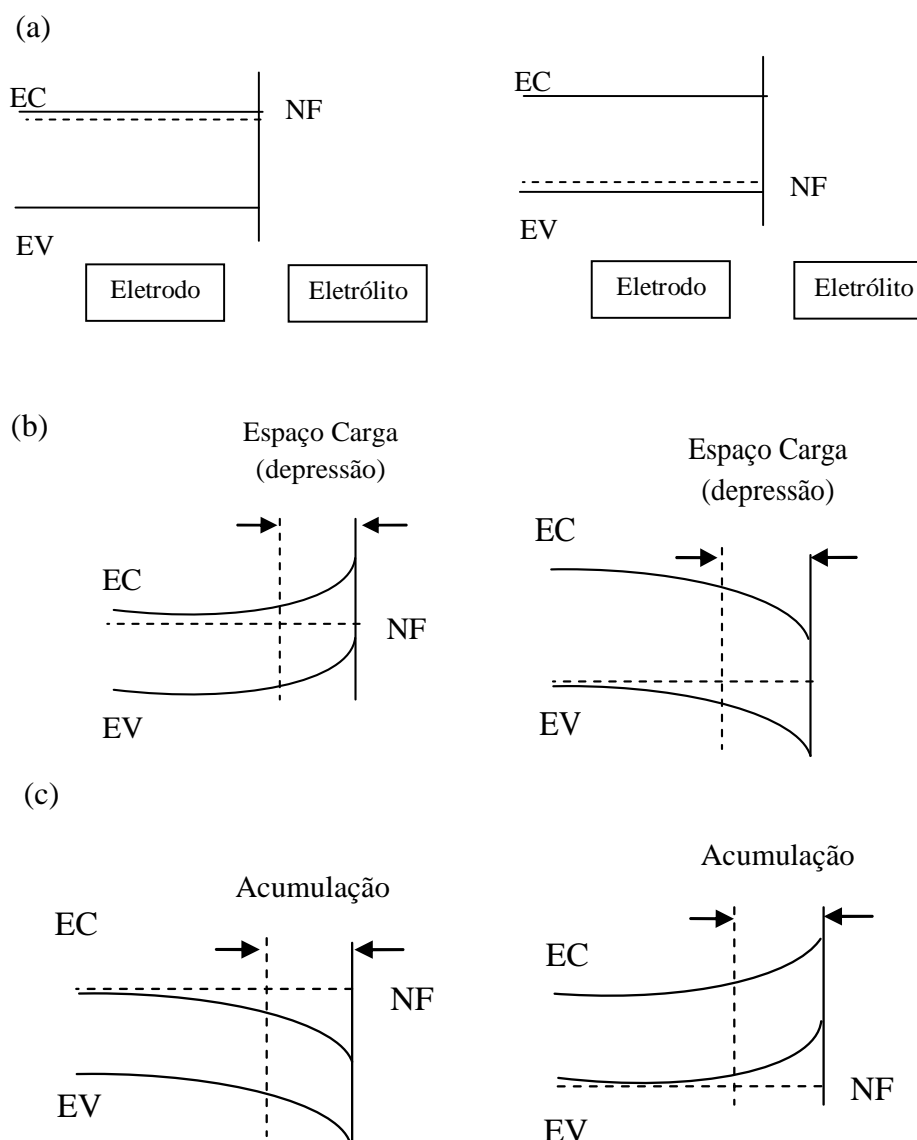


Fig. 2.5 (a) Potencial de Banda Plana dos semicondutores do tipo n e p, respectivamente, (b) Região de depleção dos semicondutores do tipo n e p e (c) Região de acumulação dos semicondutores do tipo n e p.

A habilidade de transferência de carga de um eletrodo semiconductor depende se existe uma região de acumulação ou uma região de depleção.

Com medidas de capacitância podem-se obter informações sobre a variação da distribuição de cargas no interior de um semiconductor. Um método que envolve medidas de capacitância como uma função do potencial se baseia na relação de Mott-Schottky. A abordagem de Mott-Schottky permite, a partir das inclinações das curvas do gráfico ($1/C^2$ vs. E), calcular as densidades de doadores e aceptores nos semicondutores e determinar o Potencial de Banda Plana pela extrapolação de $1/C^2$ para zero.

Como mencionado anteriormente, o potencial aplicado se distribui em duas regiões distintas da interface (interior do semicondutor e no eletrólito), por isso para representar a interface é preciso considerar duas capacitâncias, a da região de carga espacial e a da dupla camada de Helmholtz (equação 2.1). Em uma combinação em série de capacitores, a capacitância total é determinada pelo menor valor das capacitâncias (equação 2.2), com isso, se C_H é muito maior do que C_{SC} , os dois últimos termos desta equação são desconsiderados. Logo, é assumido que, o valor da capacitância da região de carga espacial é o valor da capacitância total medido experimentalmente (equação 2.3).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{equação 2.1})$$

onde C é a capacitância total, C_{SC} e C_H são as capacitâncias da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz, respectivamente.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{C_{SC} \cdot C_H} \quad (\text{equação 2.2})$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon_r \varepsilon_o q N q} \left(Ebp - E + \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{equação 2.3})$$

onde ε_r é a constante dielétrica relativa do filme passivo assumido como 15,6^[6, 15] para AISI304 e AISI420; ε_o , a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm); q , a carga elementar ($-e$ para elétron e $+e$ para buraco; $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C); Nq , a densidade de transportadores - aceptores (Na) ou doadores (Nd); Ebp , o Potencial de Banda Plana; K , a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); T , a temperatura absoluta (298 K) e E , o potencial aplicado em Volts.

Quando medidas de Mott-Schottky são feitas em uma única frequência^[13], os resultados devem ser relatados como o inverso do quadrado de uma capacitância interfacial C como função do potencial E . A capacitância é calculada a partir do componente imaginário da impedância (Z'') através do gráfico $\log z$ vs. $\log f$, figura 2.6, efetuando-se a função matemática anti logaritmo e substituindo os valores na equação 2.4:

$$C = - \frac{1}{2 \pi f Z''} \quad (\text{equação 2.4})$$

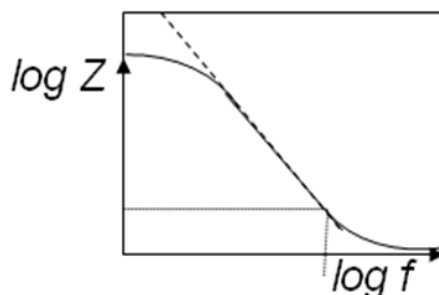


Fig. 2.6 Gráfico log z vs. log f

Em curvas de polarização potenciodinâmicas, a capacitância permite avaliar a relação entre as cargas anódicas e catódicas, através do cálculo da quantidade de carga armazenada em um intervalo de potencial aplicado (equação 2.5).^[14]

$$C = \frac{\partial Q}{\partial E} \quad (\text{equação 2.5})$$

onde C é a capacitância (F), ∂Q derivada da carga (C), ∂E derivada do potencial (V).

O cálculo da capacitância diferencial, em curvas voltamétricas (equação 2.6) é uma normalização das densidades de cargas anódica ou catódica ($q+$ ou $q-$) no intervalo de potencial aplicado. Esta normalização permite, dependendo das correntes que regem o processo, que o valor da capacitância específica assuma o valor da capacitância da dupla camada de Helmholtz (C_H).^[14]

$$\frac{C}{A} = \frac{\partial q}{\partial E} \quad (\text{equação 2.6})$$

onde C/A é a capacitância específica aparente (F/cm^2), ∂q derivada da densidade de carga (C/cm^2), ∂E derivada do potencial (V).

A quantidade de carga e a densidade de carga medidas em curvas de polarização são provenientes de densidades de correntes, que por sua vez, podem ser faradaicas e não-faradaicas.

As correntes faradaicas envolvem reações eletroquímicas, transferência direta de elétrons através de reações de oxi-redução no eletrodo, obedecendo à Lei de Faraday, as cargas que atravessam o eletrodo são proporcionais à corrente gerada (equação 2.7 e 2.9).

A força motriz das reações eletroquímicas é o potencial aplicado no eletrodo num determinado intervalo de tempo, pois este atua nas reações de oxi-redução. Logo, as correntes faradaicas são regidas por processos lentos que possibilitam às espécies presentes na solução sofrerem oxidação e /ou redução na superfície do eletrodo em um tempo hábil. [14]

$$Q = \int i \cdot dt \quad (\text{equação 2.7})$$

Onde Q é a carga (C); i , a densidade de corrente (A) e dt , a derivada do tempo (s).

A equação 2.8 descreve a densidade de carga e possibilita saber a quantidade de carga que atravessa um determinado eletrodo por unidade de área.

$$q = \frac{Q}{A} \quad (\text{equação 2.8})$$

Onde q é a densidade de carga (C/cm²); Q , a carga (C) e A , a área do eletrodo (cm²).

A equação 2.9 expressa a quantidade de cargas que atravessam o eletrodo em número de mólis durante um determinado intervalo tempo, simplesmente a Lei de Faraday.

$$i_{Farad.} = ZF \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \quad (\text{equação 2.9})$$

Onde $i_{Farad.}$ são as correntes faradaicas; Z , é o número de elétrons; F , é a constante de Faraday e $\partial n / \partial t$, é a taxa de variação do número de mólis da espécie eletroativa – espécie que atravessa o eletrodo.

Nas correntes não-faradaicas, por razões termodinâmicas ou cinéticas, os processos que dão origem às correntes faradaicas não se processam. Neste caso, a potenciais muito altos, os íons ainda são atraídos pelos eletrodos, mas não obedecem à Lei de Faraday (equação 2.10) e passam a executar reações de carregamento ou descarregamento em uma determinada interface. [14]

$$i_{\text{não-Farad.}} = C \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \quad (\text{equação 2.10})$$

Onde $i_{\text{não-Farad}}$ são as correntes não-faradaicas; C , é a capacitância da dupla camada de Helmholtz em F/cm^2 e $\partial E/\partial t$, é a taxa de variação do potencial.

Mais detalhes sobre as medidas de Mott-Schottky e curvas de polarização potenciodinâmicas serão abordados posteriormente.

2.3 Propriedades Eletroquímicas de Óxidos em Aços inoxidáveis

Filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis têm a característica de possuírem um comportamento duplex com uma região interna de óxido de cromo (Cr_2O_3) e uma região externa de óxido de ferro (Fe_2O_3) e hidróxido de ferro, como mencionado anteriormente. Estes óxidos de cromo e ferro são classificados como do tipo p e do tipo n, respectivamente, e determinam as propriedades semicondutoras dos filmes passivos. ^[5]

Filmes passivos formados em aço inoxidável AISI304 e em ligas Fe-Cr ($0 < Cr < 30\%$) em solução tampão de borato tiveram o comportamento de sua capacitância investigado,^[6] concluindo-se que os filmes se comportam como semicondutores do tipo n e do tipo p nas faixas de potencial acima e abaixo do potencial de banda plana respectivamente. A análise por Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) confirma que o comportamento semicondutor dessas ligas é consequência das propriedades semicondutoras das regiões de óxido de ferro e de cromo, que podem ser comparadas a uma heterojunção do tipo p-n. O “band GAP” que caracteriza o óxido de cromo e de ferro não é o mesmo. Esta heterojunção é formada por um semicondutor do tipo p de lacuna estreita e um semicondutor de lacuna larga do tipo n, sendo que as regiões de carga espacial se comportam como regiões de acumulação e depleção ^[6]. Neste mesmo estudo também se pode observar duas regiões nas curvas de Mott-Schottky, os autores acreditam que através do aumento da concentração de cromo, o declive das retas, que representam a resposta de capacitância de um semicondutor do tipo p, diminui. Isto demonstra que o óxido de cromo, situado na parte interna do filme, está intimamente ligado à região do tipo p. Inversamente, o semicondutor do tipo n independe da quantidade de cromo, dependendo somente da parte externa do filme passivo, uma vez que a região de carga espacial desenvolvida na parte interna do filme é uma condição de acumulação, isto é, a interface filme/substrato metálico se comporta como um condutor. ^[6]

Outro estudo sobre a influência de diferentes elementos de liga (Cr, Ni e Mo) em filmes passivos sobre aços inoxidáveis AISI304 e AISI316 e em ligas de alta pureza, na presença de solução tampão de borato, foi realizado por medidas de capacitância e foto eletroquímica ^[5]. Neste trabalho também se comprovou que as propriedades semicondutoras dos filmes passivos são determinadas pelas regiões interna de óxido de cromo (Cr_2O_3) e externa de óxido de ferro (Fe_2O_3), as quais constituem uma heterojunção em que as regiões de carga espacial estão localizadas nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito. A densidade de doadores e aceptores nos aços austeníticos AISI304 e AISI316, na faixa de potencial de -50 mV até 1050 mV, está entre 10^{20} a 10^{21} cm^{-3} e seus valores não dependem do tipo de aço. Adições de níquel à liga Fe-Cr levam a um decréscimo na densidade de dopantes, principalmente, nas camadas externas do filme, região onde o níquel normalmente se encontra. Já a adição de molibdênio atua sobre o comportamento capacitivo a altos potenciais, não afetando assim a heterojunção p-n, mas causando um decréscimo na densidade de vacâncias na camada interna de cromo e também na densidade de elétrons na camada externa de óxido de ferro. ^[5]

Hakiki et al. também investigaram por medidas de capacitância e fotocorrente filmes passivos em aço inoxidável AISI304 e ligas à base de níquel (Alloy 600) formados em solução tampão de borato e em AISI304, por oxidação ao ar à temperatura de 350 °C ^[7]. Este estudo evidencia, mais uma vez, um comportamento característico de bicamada, onde a camada interna é praticamente óxido de cromo puro devido à maior mobilidade de íons ferro no filme. Óxido de níquel também se encontra presente em ambas as ligas nas camadas externas do filme, mas em maior proporção na liga Alloy 600. Duas regiões nas curvas de Mott-Schottky foram encontradas, a potenciais acima e abaixo de -0,5 V, tanto para o filme óxido formado em AISI304 em solução tampão de borato, quanto para o filme formado termicamente. Os valores das densidades de doadores e aceptores foram muito parecidos nos dois óxidos estudados, na ordem de 10^{20} cm^{-3} , mas com valores levemente superiores para densidade de doadores (N_d) em filmes passivos. Revelando que, o número de defeitos neste filme é maior do que em filmes crescidos a 350 °C. O comportamento das capacitâncias das duas ligas (AISI304 e Alloy 600) apresenta muita semelhança, mas com valores de capacitância menores para Alloy 600, que possui uma resposta de capacitância totalmente controlada pelo óxido de níquel. ^[7]

Segundo Di Paola ^[15], a dependência do potencial pela capacitância deve ser também avaliada em diferentes frequências, pois os valores de capacitância dependem da frequência e do pH do eletrólito. Nesse estudo ^[15] as curvas de potenciais versus capacitância foram obtidas para os três diferentes materiais ITM40 (liga ferrítica - Cr26Ni2,5Mo3Ti), SMO (liga super austenítico – Cr20Ni18Mo7CuN) e AISI304 em 1M de ácido sulfúrico nas frequências de 10, 100 e 1000 Hz. Para AISI304 os resultados das respostas de capacitância indicam que os filmes passivos se comportam como semicondutores altamente dopados do tipo n, onde frequências maiores ocasionam capacitâncias menores. A diminuição da capacitância é atribuível ao aumento da espessura da camada de depleção e este comportamento é observado em todo o intervalo de potencial. Mas a queda mais significativa do valor da capacitância com o aumento da frequência foi observado no maior potencial e justificado como uma contribuição dos estados superficiais criados por hidroxilas adsorvidas na superfície do óxido ^[15]. Gráficos I/C^2 vs. E , obtidos para as diferentes frequências, mostram curvas côncavas que, segundo o autor, estão associadas ao excesso de cargas nos estados superficiais. O autor propõe algumas causas para justificar a dispersão de frequência: distribuição não uniforme de doadores, contribuição dos estados superficiais na resposta da capacitância, presença de níveis doadores mais profundos, não apontando, no entanto, nenhuma delas como causa principal, devido à complexidade do filme passivo sobre os aços inoxidáveis. ^[15]

2.4 Corrosão em Aços inoxidáveis

A propriedade mais importante dos aços inoxidáveis é a resistência à corrosão ^[3]. Sabe-se que esta propriedade natural se deve principalmente à presença de um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3). Este filme apresenta como características principais a aderência, a continuidade, alta resistência elétrica e praticamente ausência de poros, o que o torna bastante protetor ^[16]. Por isso, a resistência do aço inoxidável depende da presença de elementos de liga que garantam a estabilidade da camada de óxido passivante em sua superfície. Assim, a corrosão uniforme, que consiste de um ataque com igual intensidade ao longo da totalidade de uma superfície exposta, não costuma ocorrer nesses aços. De forma geral, o aumento dos teores de cromo, níquel e molibdênio contribuem para o incremento da resistência à corrosão uniforme ou generalizada. ^[3, 17]

Apesar de resistentes, os aços inoxidáveis em determinadas condições (pH, temperatura, fresta, solda, etc) e meios corrosivos (água do mar – íons cloreto) podem

apresentar a quebra de sua passividade. Logo, são suscetíveis a algumas formas de corrosão:

- Corrosão por pite: A camada de passivação nunca é completamente perfeita, contendo defeitos microscópicos na superfície que normalmente não afetam a resistência à corrosão, pois o filme se repassiva novamente. Mas a presença de halogenetos (cloretos, fluoretos, etc) no meio pode levar à destruição da camada passiva exatamente nestes defeitos superficiais (arranhões ou pequenas variações na composição). Um ataque localizado, onde pequenos pites se formam no material, conduzem à corrosão. A adsorção de cloretos no filme passivo, apesar de não ser o fator principal da quebra do filme, é um passo relevante na inibição da repassivação e na formação de um filme de sal ^[17]. Portanto, a água do mar é um dos meios mais comuns em que este tipo de corrosão pode ocorrer em aços inoxidáveis. ^[3, 18]

- Corrosão intergranular: Os contornos de grão são regiões de mais alta energia e, por isso, sítios preferenciais de precipitação de fases. Como mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis, em determinadas condições, sofrem sensitização e, conseqüentemente, seus contornos de grão ficam muito reativos, tornando estas ligas sensíveis a um ataque intergranular. ^[3, 18]

- Corrosão sob tensão: Resulta da ação combinada de uma tensão de tração que é aplicada e de um ambiente corrosivo, podendo levar a uma corrosão que conduz a trincas e fragilização do material ^[3]. Aços martensíticos são sujeitos a este tipo de corrosão em ambientes contendo cloretos, bases quentes, nitratos quentes e sulfeto de hidrogênio ^[3, 18, 20]. Aços austeníticos podem sofrer esta corrosão em bases concentradas, na presença de cloretos, tensões e outras condições superficiais ^[3, 19]. Existem composições da liga que são mais resistentes à corrosão sob tensão. O teor de níquel é especialmente importante na resistência a este tipo de corrosão. A suscetibilidade máxima à corrosão sob tensão é obtida em aços inoxidáveis com 8% de níquel. ^[3]

A microestrutura tem efeito dominante sobre o desempenho dos aços inoxidáveis, principalmente sobre todos os aspectos da passividade, como estrutura, composição química, espessura e propriedades eletrônicas ^[3, 4]. Por isso, a influência dos elementos de

liga e dos estados superficiais sobre as características eletroquímicas dos sistemas passivos possuem grande importância, sendo muito estudadas.

A influência dos elementos de liga sobre a corrosão em aços inoxidáveis foi verificada no estudo do comportamento de aços AISI304 e AISI316 em soluções ácidas contendo cloretos ^[21] e comprovou-se que a presença de molibdênio como elemento de liga torna mais difícil o surgimento de pites nestes aços. Em vista disso, o molibdênio é o principal elemento de liga depois do cromo e do níquel e, portanto, muitos trabalhos são desenvolvidos para entender como funciona este mecanismo de proteção. ^[21]

O estudo sobre filmes de óxidos porosos obtidos por anodização dos aços inoxidáveis AISI304 e 316 a 95 °C em solução de H₂SO₄ com adições dos eletrólitos molibdato de sódio e oxalato de nióbio ^[22] mostrou que é possível crescer camadas de óxido espessas em aços inoxidáveis por anodização em eletrólitos ácidos, melhorando consideravelmente a resistência à corrosão. Os autores afirmam que a incorporação de molibdênio e nióbio foi confirmada pelas técnicas de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (*RBS*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*). Estes elementos de liga incorporaram de 5 a 15 nm a espessura das camadas de óxido das amostras tratadas, mas a incorporação das espécies não está relacionada com a mudança do potencial de pite, como confirmado pelos resultados obtidos em ácido sulfúrico puro. O enriquecimento e o espessamento da camada de óxido de cromo são os fatores que explicam as mudanças do potencial de pite. As camadas de óxido modificadas têm uma influência não só na nucleação do pite, mas também na composição da solução no seu interior, resultando em pites com morfologias completamente diferentes ^[22]. Estes resultados são confirmados por Taveira et al., em filmes de óxidos sobre AISI304L anodizados em solução de H₂SO₄ quente, com adições dos eletrólitos molibdato de sódio (Na₂MoO₄) e oxalato de nióbio (NH₄H₂NbO(C₂O₄)₃) ^[23]. O autor ainda afirma que a incorporação dos elementos de liga nas propriedades eletrônicas do filme no aço, quando comparados aos filmes crescidos ao ar na mesma temperatura, provocou um aumento na densidade de defeitos dos filmes de óxidos, os quais possuem espessuras irregulares e são constituídos por aglomerados formados aleatoriamente sobre a superfície do metal, conforme mostrado por *TEM* e Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM*). ^[23]

A incorporação do hidrogênio atômico intersticial em metais possui grande influência no comportamento das propriedades eletroquímicas dos aços inoxidáveis [24]. O hidrogênio introduzido em AISI304 pode causar uma inversão de condutividade do tipo p para o tipo n no filme passivo. O efeito *doping* do hidrogênio pode ser explicado pelo modelo de estrutura de bandas, onde o semiconductor do tipo p, no filme passivo sem carga ou ligeiramente carregado, possui uma concentração mais elevada de buracos do que de elétrons, assim o hidrogênio entra no filme, sendo ionizado. Entretanto, para o filme passivo muito carregado, os elétrons gerados durante a ionização diminuem a concentração de buracos na banda de valência do filme, esta diminuição provoca um aumento do valor absoluto da declividade do gráfico Mott-Schottky. Quando o teor de hidrogênio dissolvido na amostra continua a aumentar, o excesso de elétrons, gerados pela oxidação de hidrogênio, age como um doador para o filme, invertendo a condutividade do filme passivo do tipo p para o tipo n aumentando a suscetibilidade à corrosão por pites. Na faixa de transição, os semicondutores do tipo p e tipo n coexistem no filme, com as contribuições dos dois tipos de domínios, resultando em uma redução do valor absoluto da inclinação negativa no gráfico Mott-Schottky e transformando-se em uma inclinação positiva. O aumento da quantidade de carga até a saturação ocasiona um aumento da densidade de doadores ($N_d = 9,04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e conseqüentemente diminuição do valor da inclinação positiva [24].

Estudo recente relata a influência da rugosidade da superfície sobre a estrutura eletrônica dos filmes de óxido formados em AISI304 à 350 °C lixadas com lixas de diferentes granulometrias [25]. Imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) mostram a evolução da rugosidade da superfície dos filmes com o aumento do tamanho do grão das lixas. Medidas de capacitância comprovam a existência de uma heterojunção p-n na estrutura eletrônica dos filmes crescidos termicamente, devido à região de carga espacial ocupar as interfaces filme/metal e filme/eletrólito. Os gráficos de capacitância ainda confirmam que, a influência da rugosidade da superfície esta intimamente ligada com a variação quantitativa da capacitância com o tamanho do grão da lixa, isto é, defeitos estruturais e a falta de homogeneidade no filme ocasionam variações na região de carga espacial. Assim, um aumento na capacitância, devido ao aumento do tamanho do grão, leva a um aumento nas densidades de dopantes, (N_d) e (N_a). Uma investigação da dispersão de frequência devido às mudanças de rugosidade da superfície foi realizada através da análise de curvas de Bode, evidenciando que o aumento da capacitância está

relacionado com *Nd* e *Na*. Filmes com baixa concentração de dopantes apresentam menor dispersão de frequência. ^[25]

2.5 Líquidos iônicos

Um sal pode ser derretido, ou em outras palavras “liquefeito”, quando fornecido a este sistema energia suficiente, em forma de calor, capaz de modificar a estrutura atômica deste sal ^[26]. Estes sistemas são conhecidos como sais fundidos ou líquidos iônicos (LIs). O termo Líquido Iônico à Temperatura Ambiente (*RTLIs*) ou simplesmente Líquido Iônico se refere a uma nova classe de líquidos. São compostos de natureza iônica, também conhecidos como sais iônicos, formados por dois componentes (um com carga positiva e outro com carga negativa), que possuem baixos pontos de fusão (~ 100 °C) sendo, portanto, líquidos a temperatura ambiente ^[26, 27]. Este baixo ponto de fusão ocorre porque os sais possuem grandes cátions orgânicos e não-simétricos com baixas energias de ligação e, conseqüentemente, pontos de fusão mais baixos. ^[27, 28]

Os líquidos iônicos têm sido estudados desde 1914, mas estes compostos possuíam pontos de fusão relativamente altos o que restringia sua aplicabilidade. No final da década de 40, a descoberta de novos líquidos iônicos obtidos pela mistura de cloreto de etilpiridínio e tricloreto de alumínio permitiu a obtenção de compostos com pontos de fusão muito mais baixos. Estudos feitos por Osteryoung na década de 70, baseados em sais de amônio quaternário, permitiram sua aplicação como solvente em eletroquímica. Porém, foi com a descoberta dos líquidos iônicos baseados no cátion 1,3 dialquilimidazólio (figura 2.7), na década de 90, que os LIs ganharam maior atenção para aplicações em eletroquímica por serem mais resistentes a vestígios de umidade ^[26, 27].



Fig. 2.7 Representação esquemática da molécula do cátion 1,3 dialquilimidazólio, onde R1 e R2 podem ser quaisquer grupos alquila. (adaptado da referência 27).

Com o desenvolvimento dos líquidos iônicos suas propriedades físico-químicas únicas, como, a baixa pressão de vapor, não serem inflamáveis e a sua estabilidade química, os tornaram materiais muito promissores para substituir os tradicionais solventes

orgânicos voláteis. As principais vantagens desses líquidos que levaram à sua utilização como eletrólitos em estudos eletroquímicos foram sua viscosidade, alta condutividade (quando comparada aos solventes não-aquosos), estabilidade eletroquímica, apresentando grande janela de potencial, além do baixo ponto de fusão relatado anteriormente. [28, 29]

O mais completo estudo sobre a utilização de líquidos iônicos em eletroquímica é o livro de Ohno [30], que abrange não apenas os aspectos fundamentais sobre eletroquímica, mas também uma vasta gama de aplicações, incluindo baterias de lítio, células foto eletroquímicas, células de combustível e capacitores. [28, 30]

Antes de otimizar os líquidos iônicos para aplicações eletroquímicas, é importante avaliar as diferenças entre os líquidos iônicos e as soluções aquosas. Os principais fatores são a viscosidade, a condutividade, a janela de potencial, a estrutura da dupla camada, o potencial redox e as reações químicas. [28]

2.5.1 Propriedades Físico-químicas de Líquidos Iônicos

Em estudos eletroquímicos na presença de líquido iônico, um parâmetro muito importante a ser estudado é a viscosidade do líquido, devido ao seu forte efeito sobre a taxa de transporte de massa dentro da solução. As identidades dos ânions e dos cátions que compõem o líquido iônico têm um enorme efeito sobre a sua viscosidade [29]. Por isso, a estrutura catiônica e os efeitos da condutividade e viscosidade do líquido irão controlar o transporte de massa dos íons metálicos para a superfície do eletrodo. Os cátions são adsorvidos na superfície do eletrodo e, por isso, a estrutura da dupla camada é dependente do cátion [28]. O ânion tem um maior efeito sobre a estabilidade e reatividade química e também influencia na condutividade e viscosidade dos fluidos iônicos. Assim, líquidos iônicos contendo ânions TFSI⁻ são os mais úteis para aplicações eletroquímicas devido à sua baixa viscosidade e, conseqüentemente, melhoria do transporte de massa [28, 29]. Sais baseados em cátions imidazólio e ânions com TFSI possuem janelas de potencial com intervalos de 4 a 5 V. A adição de água nestes sistemas diminui a janela de potencial, pois as moléculas de água agregadas fazem o desprendimento de hidrogênio ocorrer com maior facilidade na superfície do eletrodo. O efeito da água adicionado aos sais imidazólio é mostrado por Matsumoto [31] que relata a diminuição do limite catódico de 2,0 V [28, 31]. A diluição de líquidos iônicos puros com solventes como a água também induz a um aumento na condutividade, pois é uma solução de sal em um solvente e, portanto, íons são separados

por moléculas neutras de solvente. A viscosidade da mistura, por outro lado, diminui devido à água possuir baixa viscosidade, ocorrendo a diluição do líquido iônico puro viscoso com um diluente molecular. [26]

Como mencionado anteriormente, devido às suas propriedades físico-químicas incomuns, a utilização dos líquidos iônicos está sendo explorada em diferentes áreas como indústria química, farmacêutica e em aplicações de risco do ponto de vista ambiental, como galvanização e produção de papel.

A possibilidade de se conseguir condutores iônicos estáveis química e eletroquimicamente em estado líquido à temperatura ambiente ocasionou o surgimento de vários trabalhos [26-29, 32-37], onde se discute a viabilidade de líquidos iônicos como eletrólitos em baterias recarregáveis de lítio para sua aplicação na forma de pequenos dispositivos.

Estudo sobre a aplicação de líquidos iônicos em eletrodeposição de metais [28] demonstrou que a maioria dos metais podem ser eletrodepositados por uma ampla variedade de sais fundidos à temperatura ambiente. Este estudo também aborda os aspectos práticos e teóricos na escolha de líquidos iônicos para deposição, detalha o entendimento das propriedades físicas e químicas desses fluidos e destaca as áreas que precisam ser considerados para desenvolver sistemas práticos de galvanoplastia. Por fim, o autor mostra o efeito da composição dos LIs e temperatura sobre a viscosidade e condutividade discutidos em conjunto com abordagens necessárias para sintetizar novos líquidos [28].

Outros trabalhos relevantes ilustram o quão vasta são as áreas de aplicações para os líquidos iônicos, como: a utilização de líquidos iônicos na construção de biossensores enzimáticos devido sua melhor estabilidade e supressão de reações indesejáveis promovidas pela água, tendo em vista um melhor desempenho de biossensores [38]. A investigação de líquidos iônicos como eletrólitos em aplicações envolvendo nanotubos de carbono (CNT) [39], estudo que comprova ser possível e vantajosa a utilização dos líquidos iônicos por proporcionar condutividade relativamente elevada, ampla janela de potencial, juntamente com a estabilidade química e de natureza não-volátil. O autor afirma que estas vantagens sugerem novos caminhos para o design de capacitores, baterias e atuadores eletromecânicos [39].

2.5.2 Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Capacitores Eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos, com base na capacitância da dupla camada formada na interface eletrodo/eletrólito, têm recebido uma atenção considerável, pois parecem ser promissores dispositivos de alta capacidade de armazenamento de energia ^[26].

Na literatura dados sobre a capacitância da interface eletrodo / LI são limitados a alguns estudos ^[40, 41]. Gale e Osteryoung ^[40] estudaram a capacitância intrínseca da dupla camada em líquidos iônicos à temperatura ambiente baseados no ânion tetracloro aluminato (AlCl_4^-). Este ânion restringiu a janela eletroquímica avaliada nos estudos, pois reage com a água e o oxigênio, além de possuir condutividade iônica comparável com eletrodos nanoaquosos ^[40]. Apenas um artigo ^[41] sobre a capacitância específica da interface eletrodo/eletrólito de carbono vítreo (GC), mercúrio e carbono comercial e quatro líquidos iônicos baseados no cátion 1-etil-3-metil imidazólio pode ser encontrado na literatura. Neste estudo, os quatro líquidos iônicos investigados são livres de AlCl_4^- , não ocorrendo assim a restrição do estudo citado anteriormente. Segundo os autores, a capacitância integral dos líquidos iônicos no eletrodo de mercúrio variou entre 10,6 e 12,4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Para o eletrólito 1-etil-3-metil imidazólio bis trifluórmetano - sulfonil imideto (TFSI) - BMITFSI, a capacitância foi de 11,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para o eletrodo de mercúrio e 12,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ no eletrodo de carbono vítreo, mas apenas 3,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ no eletrodo de carbono comercial, provavelmente devido à pobre molhabilidade da atividade dos poros de carbono pelo líquido iônico. Isto pode indicar que a acessibilidade do eletrólito para a superfície do eletrodo de carbono limita a capacitância específica realizável do dispositivo ^[41].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras Utilizadas

As amostras de aços inoxidáveis AISI304L e AISI420 utilizadas foram cedidas pela empresa ACESITA - ARCELOR MITTAL em forma de chapas com largura de 210 mm, comprimento de 297 mm e espessura de 2,5 mm, para o aço inoxidável AISI304L e 1 mm, para o aço inoxidável AISI420.

Na tabela 3.1 encontra-se a composição química nominal das chapas dos aços AISI304L austenítico e AISI420 martensítico.

Tabela 3.1 Composição química nominal (% em massa) dos aços inoxidáveis AISI304L e AISI420. (ASM Metals Handbook, volume 9).^[50]

Aço	C (máx)	Mn (máx)	Si (máx)	P (máx)	S (máx)	Cr	Ni	Fe
AISI304L	0,03	2,00	1,00	0,05	0,03	18 a 20	8 a 12	balanço
AISI420	0,15	1,25	1,00	0,04	0,03	12 a 14	-	balanço

Para a análise da composição química dos aços, uma amostra de cada aço inoxidável foi submetida à análise por Espectroscopia de Emissão Ótica (OES), (Shimadzu – 5500) realizada no Laboratório de Fundição da UFRGS (LAFUN). A tabela 3.2 mostra a composição química média para cada tipo de aço (foram realizadas três medidas).

Tabela 3.2 Resultado das análises de composição química média (% em massa) dos aços inoxidáveis.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI304L	0,02	1,35	0,45	0,02	0,01	18,04	8,76	0,02	balanço
AISI420	0,13	0,33	0,54	0,03	0,01	13,04	-	-	balanço

Comparando as tabelas 3.1 e 3.2 podemos verificar que os valores estão dentro dos limites especificados pela norma AISI, caracterizando assim os aços classificados como AISI304L e AISI420. Observa-se ainda que os teores de Cr e Ni do AISI304L estão próximos ao seu limite mínimo, conforme a tendência atual de produção.

Amostras dos dois tipos de aços inoxidáveis foram cortadas para se obter uma área geométrica de aproximadamente 1 cm^2 como indicado na figura 3.1.

As amostras de aço inox utilizadas para anodização, medidas de capacitância (Mott-Schottky) e ensaios de impedância em solução tampão de borato mediram aproximadamente $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. Foi utilizada apenas uma face das amostras, sendo o restante da área isolado com resina epóxi.

Já as amostras de aço inoxidável utilizadas para anodização, medidas de capacitância (Mott-Schottky) e ensaios de impedância em líquido iônico (LI) mediram $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, expondo-se todos os quatro lados das amostras e sendo isolado apenas a parte de baixo das mesmas.

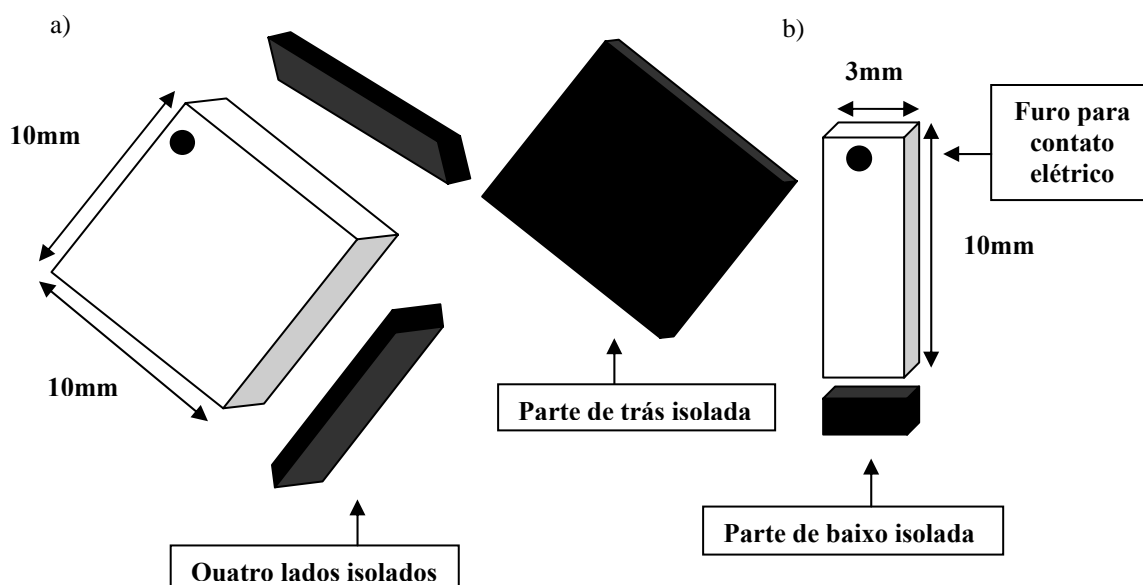


Fig. 3.1 a) Dimensões e isolamento das amostras de aço inox utilizadas em solução tampão de borato e, b) em LI. As amostras de AISI304L e AISI420 tem espessuras de 2,5 mm e 1 mm respectivamente.

Após o corte das amostras, estas foram lixadas em lixas de SiC até a granulometria #4000 e polidas com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. A seguir, foram lavadas em água destilada e deionizada, álcool etílico, para limpeza das mesmas, e secas com ar quente. Nas amostras para ensaios em LI, este procedimento foi realizado nas quatro faces, já as amostras em que o eletrólito foi solução tampão de borato, apenas a face da frente foi submetida a tal processo.

3.2 Tratamento Térmico

As amostras de aço inoxidáveis foram submetidas a uma temperatura controlada de 400 °C durante 1 h, formando filmes de óxido termicamente crescidos ao ar. Este procedimento foi executado em um forno tubular horizontal da marca CARBOLITE – Modelo CTF 12/75/700.

Após o tratamento térmico as amostras foram isoladas como mostra a figura 3.1, colocadas em pequenos recipientes (saquinhos) plásticos e acondicionadas em dessecador por um período máximo de uma semana, tempo entre a formação e realização dos experimentos eletroquímicos de medidas de capacitância e ensaios de impedância.

3.3 Anodização

A solução de anodização empregada foi a solução tampão de borato com a seguinte composição: Ácido Bórico (H_3BO_3) 0,05 mol/L + Tetraborato de Sódio - Bórax - ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0,075 mol/L marca Merck p.a., pH 9,2 e condutividade de 7,90 mS/cm a temperatura ambiente (25 °C). Esta solução foi utilizada tanto na formação quanto no estudo das camadas dos filmes passivos e também no estudo dos óxidos crescidos termicamente.

Nos aços inoxidáveis AISI304L e AISI420 as anodizações foram realizadas imergindo-se as amostras na solução e polarizando imediatamente com um potencial fixo de 1 V durante 1 h, para formar filmes de óxidos anódicos. As variações de densidade de corrente foram observadas, simultaneamente, durante as anodizações. O mesmo tratamento pós-formação dos filmes térmicos foi também utilizado nas amostras anodizadas.

Neste processo utilizou-se uma célula clássica de três eletrodos, na qual foi empregada como contra-eletródo uma rede de platina, como eletródo de trabalho as amostras de aços inoxidáveis e como eletródo de referência, um eletródo de calomelano saturado (ECS) - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ em 3,5M KCl.

3.4 Amostra sem Tratamento Superficial

Além das amostras com tratamentos superficiais descritas acima, utilizou-se amostras de aço inoxidável AISI304L na forma natural, com óxido formado ao ar.

3.5 Eletrólitos

3.5.1 Solução Tampão de Borato

A solução tampão de borato utilizada nas medidas de *MS* e *EIE* foi a mesma solução de anodização, cuja composição e características já foram descritas anteriormente. Todas as medidas realizadas em solução tampão foram feitas em duplicatas apresentando resultados reprodutíveis.

3.5.1.1 Célula Eletroquímica Utilizada com o Eletrólito Solução Tampão de Borato

Foi empregada uma célula de vidro com capacitâncias de aproximadamente 150 mL contendo uma entrada lateral para borbulhar nitrogênio. Como contra-eletródo foi utilizada uma rede de platina, as amostras de aços inoxidáveis foram os eletrodos de trabalho e o eletrodo de referência empregado foi de sulfato mercurioso saturado (ESM) – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ em K_2SO_4 . Fotos da célula em questão são apresentadas nas figuras 3.2

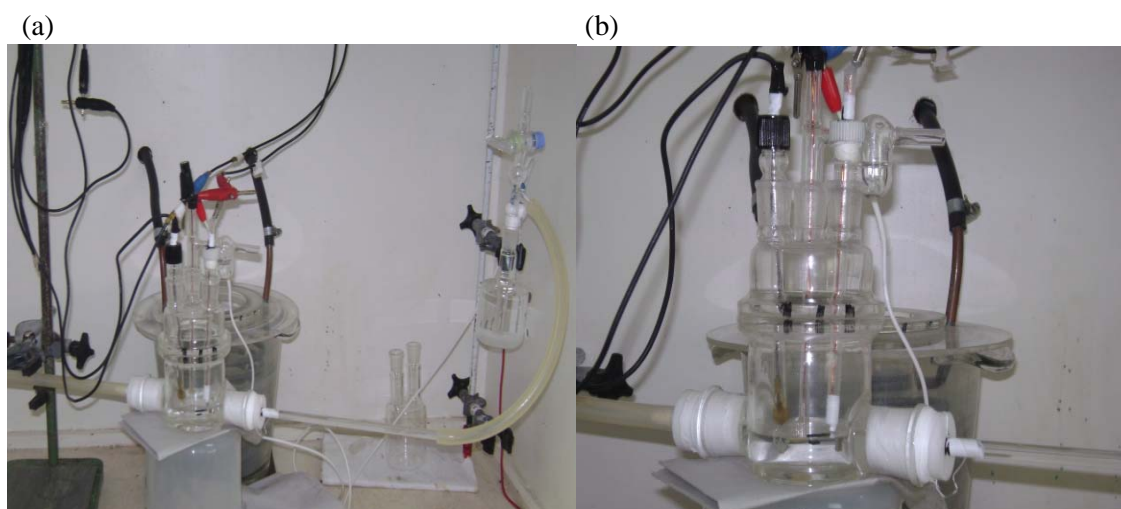


Fig. 3.2 a) Disposição completa do sistema e b) Célula eletroquímica.

3.5.2 Líquido Iônico (LI)

O líquido iônico **BMMITFSI** (bis (trifluórmetano-sulfonil) imideto de 1-n-butil-2,3 dimetilimidazólio) no qual BMMI é a espécie catiônica e o TFSI = $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ é a espécie aniônica – foi o LI utilizado para os experimentos eletroquímicos. Este foi preparado pelo Laboratório de Materiais Eletroativos (Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP) na forma de líquido incolor em quantidades de 2 mL acondicionado em frasco transparente. Este LI apresenta as seguintes características:

temperatura de decomposição térmica de 430 °C, ponto de fusão de -13 °C, alta viscosidade de 93 mPa/s à temperatura ambiente, condutividade iônica de 1,6 mS/cm (25 °C) e janela eletroquímica de 4,3 V (máximo potencial que o LI pode suportar sem se decompor) . A fórmula estrutural do líquido iônico **BMMITFSI** é apresentada a seguir (Figura 3.3):

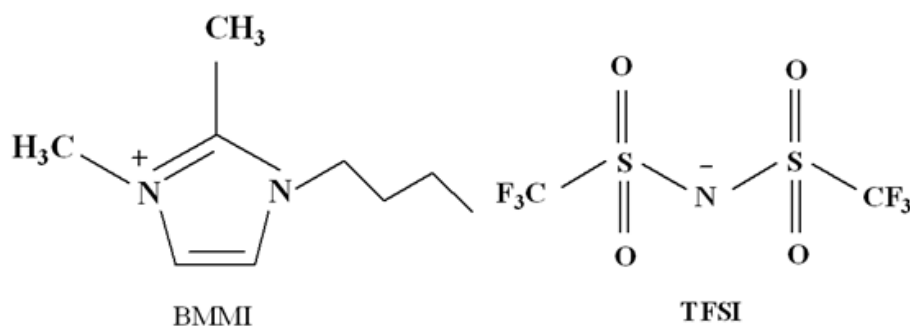


Fig. 3.3 Representação da fórmula estrutural do cátion BMMI e do ânion TFSI do líquido iônico BMMITFSI.

3.5.2.1 Célula Eletroquímica Utilizada com o Eletrólito LI (mini-célula)

Devido à pequena quantidade de LI disponível (2 mL) para realização dos experimentos eletroquímicos, confeccionou-se uma célula eletroquímica que se adaptasse a esta quantidade, uma mini-célula de PTFE para pequenos volumes .

Esta mini-célula é composta de uma tampa com diâmetro interno de 4 cm e externo de 6 cm que possui cinco orifícios, dois deles para saída e entrada de nitrogênio (fixas) e os outros três para eletrodo de referência, contra-eletródo e amostra .

O corpo da mini-célula é envolto por um vidro e possui uma altura de 5,2 cm com sedes para adaptação de anéis de vedação (*o'rings*) e um orifício central de 1,2 cm de diâmetro ao qual se acondicionou o LI, os eletrodos de referência (fio de Pt com área de 0,13 cm²), de trabalho (amostras de aço inoxidáveis) e o contra eletródo (placa de platina com área de 0,24 cm²). Na figura 3.4 é apresentada uma representação da mini-célula eletroquímica e as figuras 3.5 mostram fotos da mesma.

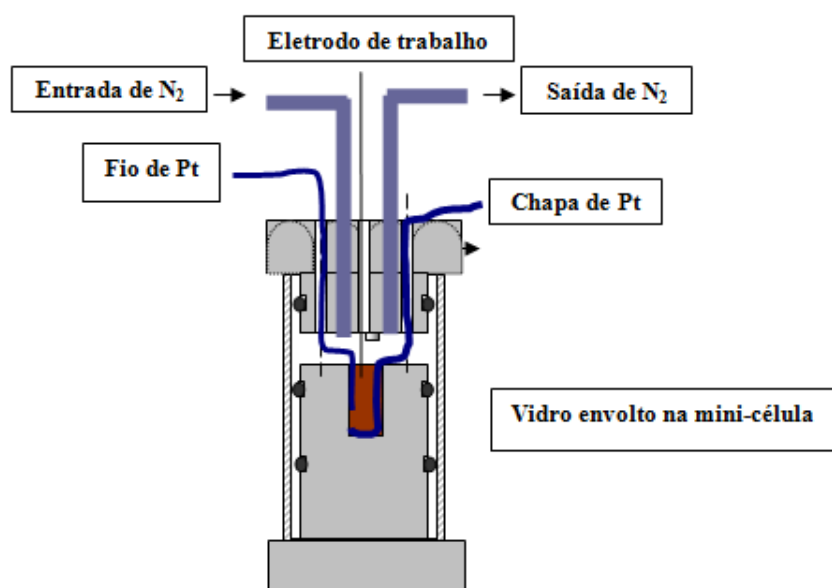


Fig. 3.4 Representação da mini-célula de PTFE para pequenos volumes

a)

b)



Fig. 3.5 Mini-célula eletroquímica utilizada em experimentos em que o eletrólito foi LI a) Corpo da mini-célula mostrando o orifício em que se colocou o eletrólito e b) Disposição do eletrodo de referência e contra eletrodo dentro do orifício.

3.5.2.2 Líquido Iônico com Concentrações Conhecidas de Água

O LI seco contém 20ppm de água em sua constituição estrutural. Como a solubilidade de água no LI é cerca de 1,5% em massa, adicionou-se no eletrólito seco (0%, 20 ppm) concentrações conhecidas de água de 0,1%, 0,5% e 1,0%.

3.6 Polarização Potenciodinâmica

Com o objetivo de determinar possíveis reações do próprio eletrólito, foram realizadas voltametrias com 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s, à temperatura ambiente de 25 °C em solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água 0,1%,

0,5% e 1,0%, desaerados. O eletrodo de trabalho de platina foi imerso nas respectivas soluções e deixado por alguns segundos até adquirir um potencial constante e a partir deste potencial iniciavam-se as voltametrias em direção anódica. As varreduras de potencial com diferentes concentrações de água no LI foram realizadas com o objetivo de se determinar qual a interferência do aumento da concentração de água no LI.

Amostras de aço inoxidável AISI304L com filme formado ao ar, com óxido crescido em borato e termicamente foram submetidas à polarização potenciodinâmica no eletrólito solução tampão de borato, o qual foi desaerado com N_2 de alta pureza durante 1 h antes da imersão da amostra. A velocidade de varredura aplicada foi de 1 mV/s, à temperatura ambiente de 25 °C em direção anódica e utilizando-se o eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM) – Hg/Hg_2SO_4 em K_2SO_4 e contra-eletrodo de platina. Os potenciais foram escolhidos de tal maneira que a varredura iniciasse na região onde ocorresse uma redução e fosse até antes da região transpassiva do metal, realizando um ciclo completo. Estes ensaios tiveram como objetivo determinar o intervalo de potenciais no qual o aço inoxidável AISI304L, nas suas três formas estudadas, sofre passivação no eletrólito solução tampão de borato. Os potenciais reportados neste trabalho se referem ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Realizou-se também polarização potenciodinâmica no eletrólito LI seco com amostra de aço inoxidável AISI304L na forma de óxido anódico. Neste caso a desaeração com N_2 foi contínua, visto que na mini-célula o borbulhamento de gás não ocorria dentro do eletrólito, mas na superfície acima dele, devido à pequena quantidade de líquido. A velocidade de varredura aplicada foi de 1 mV/s à temperatura de 25 °C, em direção anódica utilizando-se o contra eletrodo de platina e um fio de Pt, que foi admitido como o eletrodo de referência para os experimentos realizados no eletrólito LI.

Os experimentos eletroquímicos descritos acima, incluindo anodizações, medidas de capacitância e ensaios de impedância (ver seções 3.3, 3.7 e 3.8) foram realizados utilizando um Potenciostato Autolab - Modelo PGSTAT30, fabricado pela EcoChemie.

3.7 Medidas de Capacitância (Mott-Schottky)

Medidas de capacitância dos filmes passivos formados sobre os aços AISI304L e AISI420 foram realizadas à uma temperatura ambiente (25 °C), com uma frequência fixa

de 1000 HZ para todos os experimentos nos eletrólitos em estudo: solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água.

O comportamento da capacitância foi estudado usando a abordagem de Mott-Schottky com o objetivo de verificar as características e propriedades eletrônicas semicondutoras dos filmes.

Realizaram-se medidas em solução tampão de borato com amostras de AISI304L formado ao ar, com óxido anódico e térmico e em AISI420 com óxido anódico e térmico. Os experimentos foram realizados a uma velocidade de varredura de 50 mV/s sempre na direção catódica, desaerados com N₂ de alta pureza. O eletrodo de referência foi o sulfato mercurioso saturado (ESM) – Hg/Hg₂SO₄ em K₂SO₄ e contra-eletrodo de platina. Novamente os potenciais reportados se referem ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Os mesmos tipos de amostras foram analisadas no LI seco e LI com diferentes concentrações de água. Sendo que neste último caso, os eletrodos de trabalho utilizados foram apenas amostras de AISI304L com óxido anódico. Medidas de capacitância foram realizadas com velocidades de varredura de 10 mV/s ou 50 mV/s, desaeração contínua de N₂ e como eletrodo de referência um fio de Pt.

3.8 Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE)

Com o auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*) foram analisados os filmes passivos formados nos aços nos eletrólitos em estudo. As medidas de impedância foram realizadas a potenciais em que as inclinações das curvas de Mott-Schottky apresentam características de dupla camada eletroquímica (DCE). Aplicou-se uma faixa de frequência de 10⁵ Hz (alta frequência) a 10⁻³ Hz (baixa frequência), amplitude de potencial de 10 mV, temperatura de 25 °C, utilizando, como mencionado anteriormente, um Potenciostato Autolab - Modelo PGSTAT30 com analisador de frequência (*Frequency Response Analysis – FRA*). Os dados de impedância foram analisados utilizando o programa de Circuito Equivalente do próprio potenciostato.

As medidas de impedância tiveram como objetivo representar o sistema eletroquímico por um circuito equivalente, determinando os componentes deste circuito e,

assim, avaliando as propriedades eletrônicas dos filmes passivos no sistema (eletrodo-eletrólito).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência da Concentração de Água na Polarização Potenciodinâmica

4.1.1 Voltamogramas em Platina

Curvas voltamétricas em platina nos eletrólitos solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água 0,1%, 0,5% e 1,0%, são apresentados a seguir com velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s respectivamente (figuras 4.1, 4.2 e 4.3). Todos os experimentos foram desaerados com N₂ de alta pureza.

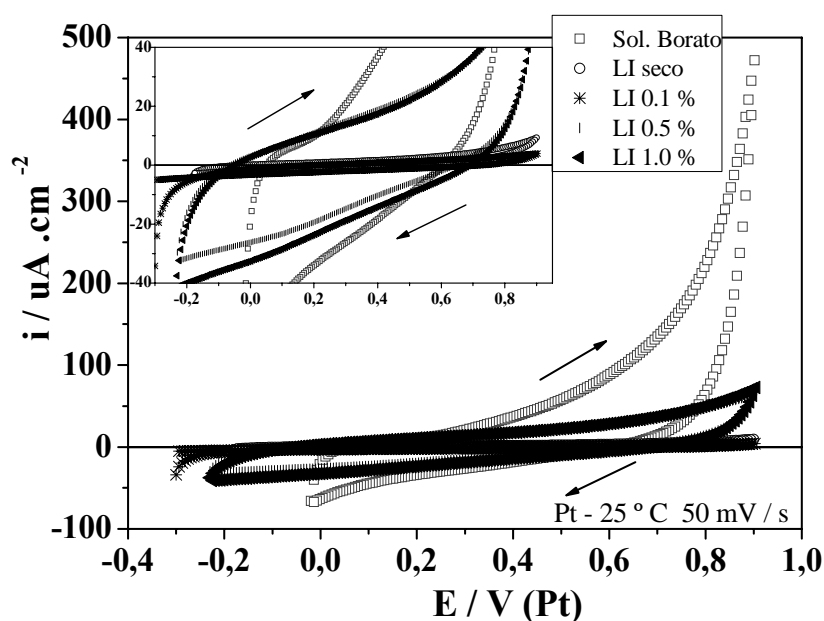


Fig. 4.1 Curvas de polarização potenciodinâmicas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Na figura 4.1, a densidade de corrente na platina pura em solução tampão de borato apresenta um valor máximo anódico de 450 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em LI seco a densidade de corrente máxima anódica é de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. LI com diferentes quantidades de água apresenta valores máximos de correntes anódicas que variam entre 15 a 75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Em geral, as densidades de correntes limite tanto anódicas quanto catódicas aumentam com as quantidades adicionadas de água no LI, resultado também observado em estudo recente ^[45], com exceção do LI 0,1% de água que apresenta valores levemente superiores ao LI seco.

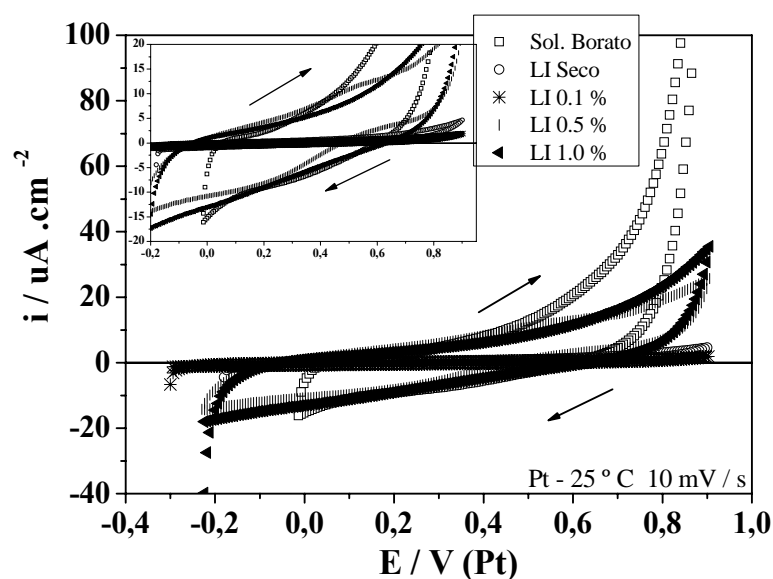


Fig. 4.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 10 mV/s.

Conforme figura 4.2, os valores limites de densidades de correntes, anódica e catódica, para solução tampão de borato são respectivamente $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $-15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para LI seco com valores anódico e catódico próximos de 5 e $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. E em LI nas diferentes concentrações de água valores anódicos em torno de 40 até $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e densidades de correntes catódicos de -5 até $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

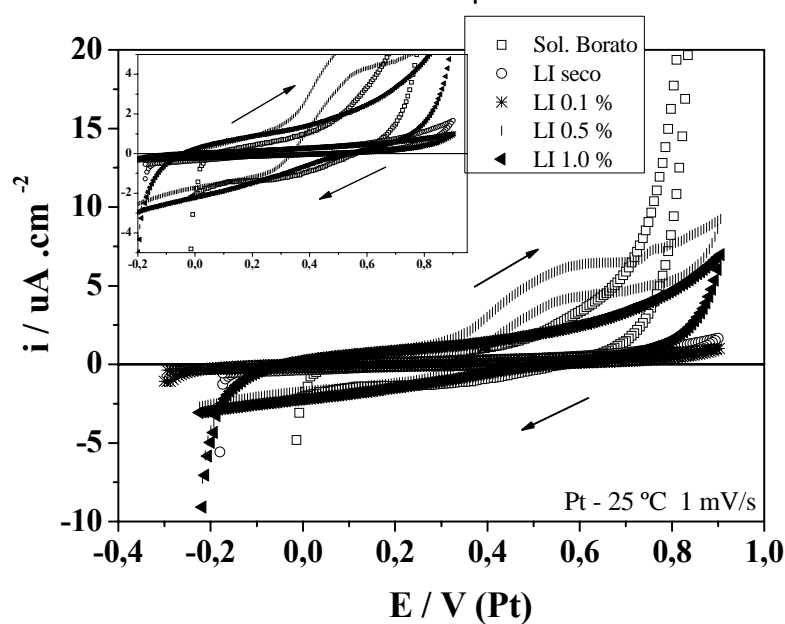


Fig. 4.3 Curvas de polarização potenciodinâmicas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Pela análise dos voltamogramas da figura 4.3, verifica-se que no LI com 0,5% de água existe um pico de oxidação começando em torno de +0,35 V, indicando oxidação da substância. Para a solução tampão de borato a densidade limite de corrente anódica observada é de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e, em LI (seco e nas diferentes concentrações de água) os valores máximos variam de 1 até $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. As densidades limites de correntes catódicas para solução aquosa e LI seco são respectivamente de $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $-1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e para LI em concentrações de água diferentes as densidades de correntes catódicas estão entre $-0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ até $-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os voltamogramas das figuras 4.1 a 4.3 apresentam correntes que se tornam positivas na varredura anódica, e ficam negativas, na varredura catódica em função da concentração de água e velocidade de varredura. A 50 mV/s a solução aquosa apresenta uma corrente anódica positiva em um potencial de $0,05 \text{ V}$ e catódica negativa em $0,66 \text{ V}$. Entre os LIs os valores positivos estão em torno de $-0,06$ e $-0,02 \text{ V}$, com diferença de $0,01 \text{ V}$ entre eles, e catódica negativa $0,69 \text{ V}$ para LI 1,0% e $0,56 \text{ V}$ para LI seco. Estes potenciais sofrem uma pequena diminuição conforme as velocidades de varredura se tornam menores, a solução aquosa apresenta a 1 mV/s valores de $0,05 \text{ V}$ e $0,55 \text{ V}$ na varredura anódica e catódica respectivamente. Na mesma velocidade de 1 mV/s o LI 1,0% apresenta valores de 0 V e $0,47 \text{ V}$ e o LI seco valores de potenciais de $0,01 \text{ V}$ e $0,46 \text{ V}$.

Em todos os voltamogramas apresentados nas diferentes velocidades de varredura, com a diminuição da concentração de água não se observa valores significativos de corrente, apenas carregamento de dupla camada, isto é, correntes não-faradaicas. Já o aumento da concentração de água acarreta um aumento de corrente indicando a ocorrência de processos de oxidação da água em potenciais maiores que 1 mV e redução para potenciais menores que 1 mV . Este potencial encontra-se em torno de 0 V em relação ao fio de platina, o qual foi usado como eletrodo de referência, indicando que a água residual determina o potencial redox.

Outra característica importante é a dependência das taxas de varredura. Quanto maior a velocidade de varredura, maiores são as densidades de corrente. Isso ocorre porque, o aumento da velocidade acarreta um aumento na corrente de carregamento da dupla camada, pois a carga da dupla camada é constante e conforme a equação 2.7 da seção 2.2 ($Q = i \cdot \Delta t$) ou ($i = \partial Q / \partial t$), assim aumentando a velocidade a corrente (i) também

aumenta e a variação do tempo (Δt) diminui. Além disso, não haverá correntes baixas de difusão a altas velocidades de varredura. Nos voltamogramas das figuras 4.2 e 4.3, pode-se observar claramente, que a diminuição da taxa de varredura influencia os valores das densidades de corrente. Conforme estudo recente ^[37], em LI (seco e com adição de água), a altas velocidades de varredura o processo interfacial de oxi-redução ocorre com uma maior participação dos ânions bis (trifluórometano-sulfonil) imideto (TFSI⁻) através dos fenômenos de adsorção e dessorção de monocamadas. A baixas taxas de varredura, a compensação de cargas durante o processo redox, é feita por cátions, que por serem suficientemente pequenos, conseguem se deslocar para dentro e fora do filme, e também, por algumas adsorções do cátion 1-n-butil-2,3 dimetilimidazólio (BMMI) na superfície do eletrodo ^[37].

Pode-se observar ainda nos voltamogramas das figuras 4.1 a 4.3 que o aumento da quantidade de água no LI, ocasiona uma diminuição na janela de potencial, além de tornar os processos redox mais reversíveis. Processos de oxidação ou redução em líquidos iônicos são geralmente muito irreversíveis, pois seus constituintes, ânion e cátion combinados, dificultam estes processos ocasionando grandes janelas de potencial. Por isso, a janela de potencial é uma função do eletrodo de trabalho, da taxa de varredura e da presença de impurezas ^[44]. A água é uma impureza muito comum em líquidos iônicos e sua presença estreita a janela de potencial disponível. Mesmo em líquidos iônicos com baixíssima solubilidade, a água geralmente consegue se solubilizar em determinadas porcentagens, sem ocasionar no LI a separação de suas fases, fato constatado em nossos experimentos até 1,0% de água, pelo menos. ^[39, 44].

A solução tampão de borato, sendo uma solução aquosa, confirma o comportamento da platina em água, pois apresenta a menor janela de potencial e os maiores valores de densidade de corrente, como pode ser observado nas curvas de polarização das figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Sendo assim, a água, por ser uma molécula dipolar, apresenta cargas positiva e negativa podendo se ligar a outras moléculas, possibilitando a ocorrência de processos de oxi-redução devido a disponibilidade destas cargas.

4.1.2 Relação entre Cargas Anódicas e Catódicas na Platina

As densidades de carga anódica ($q+$) e catódica ($q-$) das curvas de polarização potenciodinâmicas da platina, nos diferentes eletrólitos estudados, podem ser calculadas

através das áreas de cada curva voltamétrica divididas pela taxa de varredura de potencial aplicada. A tabela 4.1 mostra os valores obtidos das densidades de cargas anódica e catódica, além da razão entre as densidades, para todas as curvas dos voltamogramas da platina em solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água nas três velocidades de varredura 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.

Tabela 4.1 Densidades de cargas anódicas (q^+) e catódicas (q^-) e razão entre estas densidades das curvas voltamétricas da platina em solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% nas diferentes velocidades de varredura estudadas.

LI seco	q^+ anod. (C/cm ²)	q^- catod. (C/cm ²)	q^+/q^-
1 mV/s	$1,72 \times 10^{-4}$	$0,64 \times 10^{-4}$	2,69
10 mV/s	$0,50 \times 10^{-4}$	$0,33 \times 10^{-4}$	1,51
50 mV/s	$0,22 \times 10^{-4}$	$0,13 \times 10^{-4}$	1,69
LI 0,1% de água			
1 mV/s	$1,61 \times 10^{-4}$	$0,55 \times 10^{-4}$	2,93
10 mV/s	$0,31 \times 10^{-4}$	$0,24 \times 10^{-4}$	1,29
50 mV/s	$0,13 \times 10^{-4}$	$0,22 \times 10^{-4}$	0,59
LI 0,5% de água			
1 mV/s	$9,39 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-4}$	2,38
10 mV/s	$4,48 \times 10^{-4}$	$3,11 \times 10^{-4}$	1,44
50 mV/s	$2,48 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	1,40
LI 1,0% de água			
1 mV/s	$9,82 \times 10^{-4}$	$6,11 \times 10^{-4}$	1,61
10 mV/s	$5,30 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^{-4}$	1,14
50 mV/s	$2,40 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-4}$	1,04
Sol. tampão borato			
1 mV/s	$15,50 \times 10^{-4}$	$4,55 \times 10^{-4}$	3,41
10 mV/s	$10,40 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-4}$	3,11
50 mV/s	$8,82 \times 10^{-4}$	$3,29 \times 10^{-4}$	2,68

Analisando os valores da tabela 4.1, pode-se afirmar que, em geral, a adição de água ocasiona um aumento nos valores das densidades de cargas anódica (q^+) e catódica (q^-) dos eletrólitos LI seco até tampão borato. Este aumento das densidades de cargas está

relacionado com uma maior disponibilidade de cargas proporcionada pela adição da água, como discutido anteriormente.

Comparando-se os valores de $(q+)$ e $(q-)$ para o eletrólito de LI seco, por exemplo, pode-se notar que, o aumento da velocidade ocasiona densidades de cargas anódicas e catódicas muito similares, mas quando a velocidade de varredura é de 1 mV/s os valores de $(q+)$ são muito maiores do que de $(q-)$. Este comportamento confirma a existência de um desbalanceamento de cargas, isto é, processos de oxidação e redução que estão ocorrendo no sistema. Este desbalanceamento de cargas pode também ser observado nos outros eletrólitos.

As afirmações propostas sobre a tabela 4.1 podem ser explicitadas com as figuras 4.4a, b e 4.5.

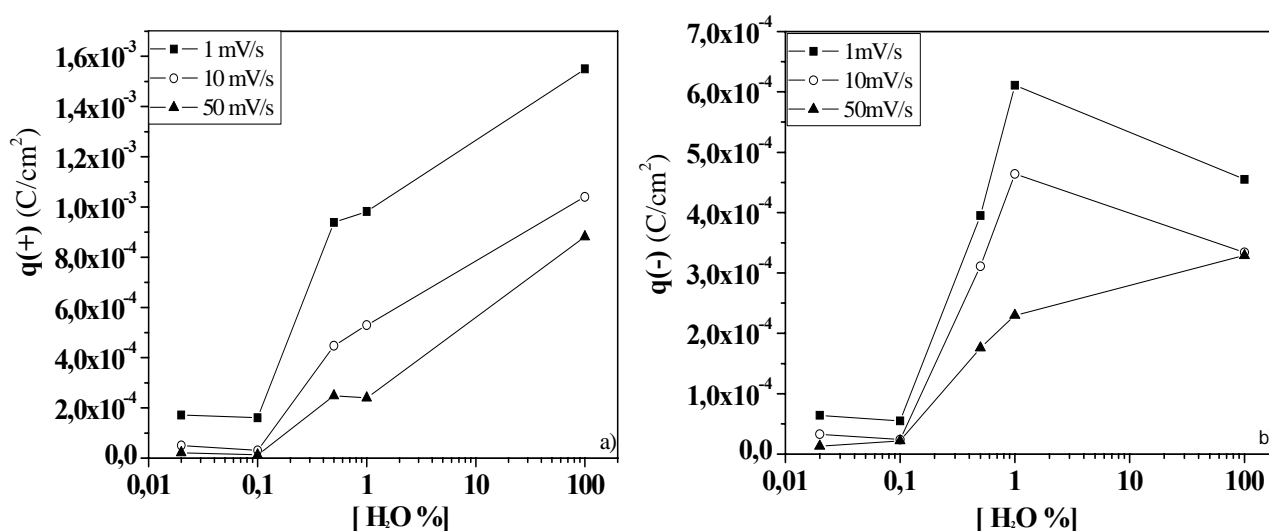


Fig. 4.4 a) Densidades de cargas anódicas ($q+$) e b) catódicas ($q-$) da platina em solução tampão de borato, LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0% a 25 °C com velocidades de varredura de 50 mV/s , 10 mV/s e 1 mV/s.

Pode-se notar ainda na tabela 4.1, que os valores das razões entre as densidades diminuem com o aumento da velocidade de varredura (figura 4.5). Para entender melhor estes resultados, se faz necessário diferenciar as correntes faradaicas das correntes não-faradaicas, pois estas atuam conforme a velocidade de varredura aplicada ^[14].

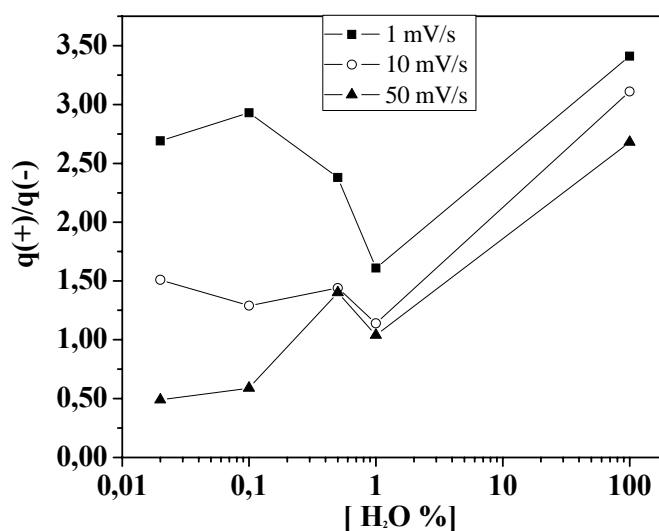


Fig. 4.5 Razão entre as densidades de cargas anódicas ($q+$) e catódicas ($q-$) da platina em solução tampão de borato, LI seco e LI com diferentes concentrações de água nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.

Pode-se afirmar, observando os valores das figuras 4.4 e 4.5 que, com o aumento da velocidade, as correntes que estão agindo sobre o sistema são correntes crescentemente não-faradaicas. Portanto, estas correntes estão carregando a dupla camada, assim, os valores de densidade de corrente aumentam, e os valores de densidade de carga e das razões entre as densidades diminuem com o aumento da velocidade de varredura.

Este fato pode ser melhor apresentado, normalizando-se as densidades de carga, isto é, divide-se o valor das densidades de carga (anódica e catódica) pelo intervalo de potencial aplicado ^[14]. Obter-se-ia assim os valores das capacitâncias diferenciais anódicas e catódicas como se as correntes existentes no sistema fossem apenas não-faradaicas. Dessa forma, como o aumento da velocidade resulta na diminuição das correntes faradaicas, então os valores de capacitância diferencial tendem a assumir o valor da capacitância da dupla camada com o aumento da velocidade.

O comportamento da capacitância diferencial anódica da platina pura com a adição de água nos eletrólitos em estudo, tabela 4.2 e figura 4.6, pode ser observado para as taxas de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.

Tabela 4.2 $\partial Q/\partial E$ - Capacitância diferencial anódica (F/cm^2) da platina pura nos três eletrólitos estudados nas diferentes velocidades de varredura.

	1 mV/s	10 mV/s	50 mV/s
LI zero % de água	2.46×10^{-4}	0.71×10^{-4}	0.31×10^{-4}
LI 0,1% de água	2.30×10^{-4}	0.44×10^{-4}	0.19×10^{-4}
LI 0,5% de água	13.41×10^{-4}	6.40×10^{-4}	3.54×10^{-4}
LI 1,0% de água	14.03×10^{-4}	7.57×10^{-4}	3.43×10^{-4}
Sol. tampão borato	22.14×10^{-4}	14.86×10^{-4}	12.60×10^{-4}

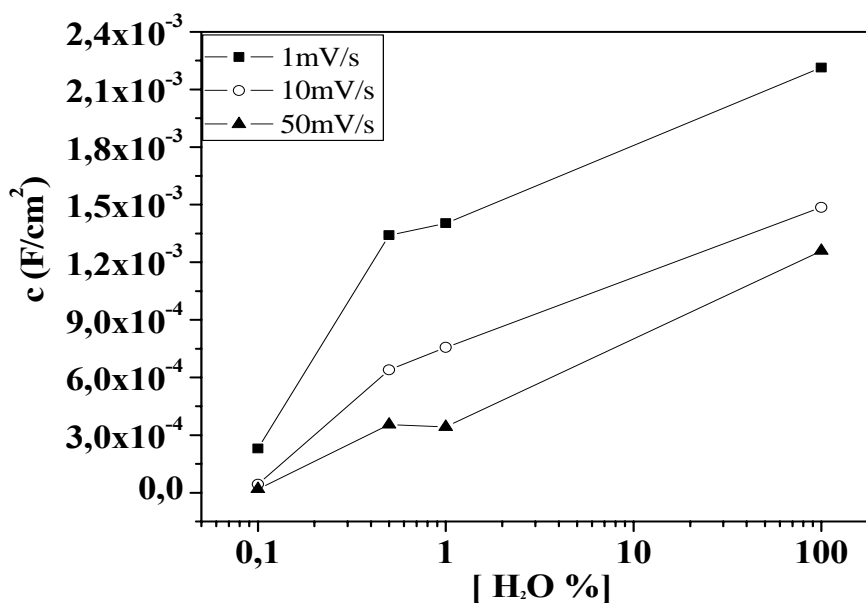


Fig. 4.6 Capacitância diferencial anódica (F/cm^2) da platina pura nos diferentes eletrólitos nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.

Na tabela 4.2 e figura 4.6, se observamos a adição de água em cada uma das velocidades de varredura podemos concluir que, em 1 mV/s há um aumento da capacitância diferencial de mais de 10 vezes, em 10 mV/s este valor aumenta para 20 vezes e em 50 mV/s os valores de capacitância aumentam em torno de 40 vezes. Logo, para um mesmo intervalo de potencial a capacitância da dupla camada esta aumentando com a adição de água.

Na tabela 4.3 e figura 4.7, podemos observar o comportamento da capacitância diferencial catódica da platina pura com a adição de água nos eletrólitos em estudo nas três diferentes velocidades de varredura.

Tabela 4.3 $\partial Q/\partial E$ - Capacitância diferencial catódica (F/cm^2) da platina pura nos três eletrólitos estudados nas diferentes velocidades de varredura.

	1 mV/s	10 mV/s	50 mV/s
LI zero % de água	0.91×10^{-4}	0.47×10^{-4}	0.18×10^{-4}
LI 0,1% de água	0.78×10^{-4}	0.34×10^{-4}	0.31×10^{-4}
LI 0,5% de água	5.64×10^{-4}	4.44×10^{-4}	2.51×10^{-4}
LI 1,0% de água	8.73×10^{-4}	6.63×10^{-4}	3.28×10^{-4}
Sol. tampão borato	6.50×10^{-4}	4.80×10^{-4}	4.70×10^{-4}

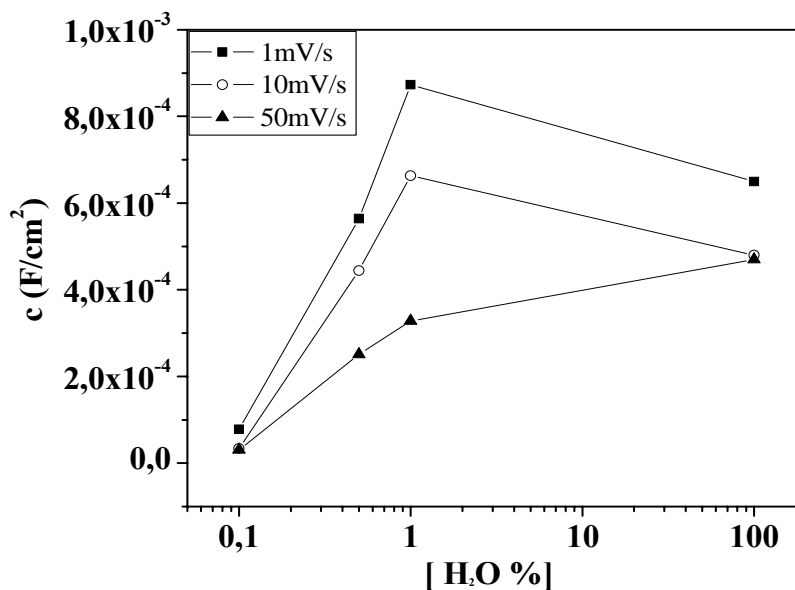


Fig. 4.7 Capacitância diferencial catódica (F/cm^2) da platina pura nos diferentes eletrólitos nas velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s.

A capacitância diferencial catódica, de acordo com a tabela 4.3 e a figura 4.7, aumenta com as adições de água no LI, de maneira semelhante à capacitância diferencial anódica, mas com valores menores. Em solução tampão de borato as capacitâncias diferenciais sofrem uma pequena diminuição nas velocidades de 1 mV/s e 10 mV/s, que pode ser explicada pela diminuição da capacitância da dupla camada com o aumento da quantidade de água. A 50 mV/s o aumento da concentração de água, ocasiona um elevado valor da capacitância da dupla camada, comportamento idêntico à capacitância diferencial anódica. Estes resultados mostram que no LI, o valor da capacitância da dupla camada esperado C_H , parece não ser inferior a uma ordem de magnitude, em relação ao seu valor em um eletrólito aquoso. Esta afirmação estaria, a princípio, de acordo com a abordagem de Mott-Schottky onde o valor de C_H é muito maior do que a da capacitância da região de carga espacial, C_{SC} .

4.2 Voltamogramas do AISI304L em Solução tampão de borato e LI Seco

Até este momento os resultados relatados se referiram ao comportamento da platina em LI (seco e com diferentes concentrações de água) e solução tampão de borato. As curvas mostradas a seguir apresentam o comportamento dos aços inoxidáveis nos eletrólitos LI seco e solução tampão de borato. Foram feitas curvas voltamétricas do aço inoxidável AISI304L com óxido formado ao ar, óxido anódico e crescido termicamente, em eletrólito solução tampão de borato (figura 4.8a). Também foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmicas do AISI304L na forma de óxido anódico no eletrólito LI seco (figura 4.8b). Ambas as soluções foram desaeradas com N_2 de alta pureza.

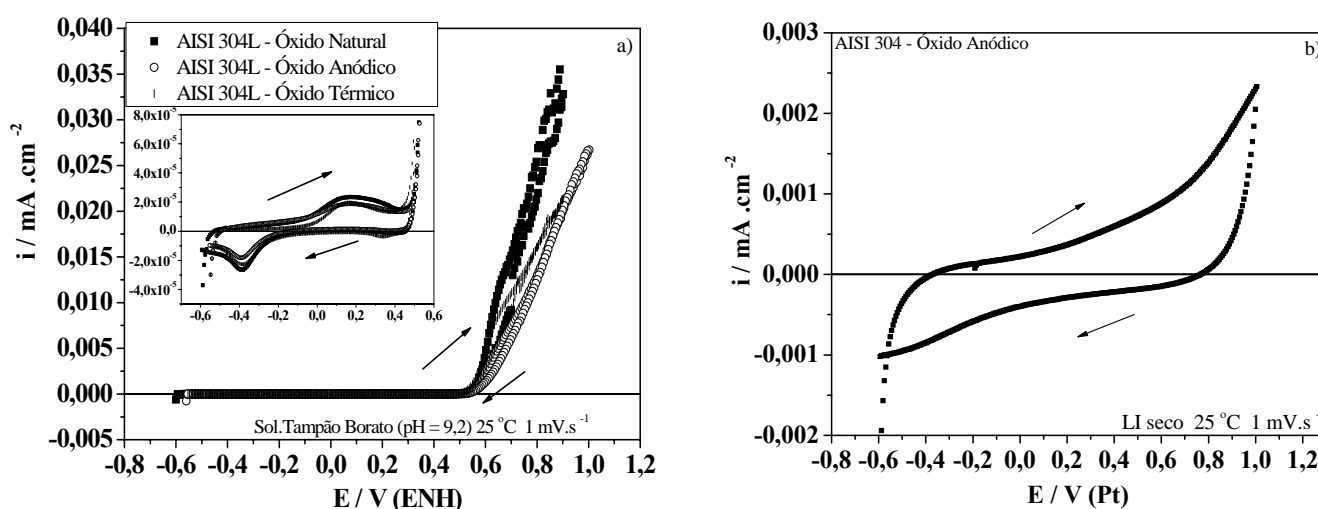


Fig. 4.8 Curvas de polarização potenciodinâmicas a 25 °C com taxa de varredura de 1 mV/s a) AISI304L com óxido natural, óxido anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) e b) AISI304L óxido anódico em LI seco.

Comparando-se as curvas de polarizações do aço AISI304L nos três tipos de óxidos (natural, anódico e térmico), observa-se que todas exibem praticamente a mesma região de passividade, que abrange a faixa de potencial em torno de -0,5 V até cerca de +0,5 V. Estes valores de potenciais estão próximos dos potenciais eletroquímicos de passivação e transpassivação dos aços inoxidáveis em soluções com pH 9,2, quando se considera as curvas de oxidação do oxigênio e redução do hidrogênio.

Observa-se também na figura 4.8a, que as regiões transpassivas do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico apresentam diferentes densidades de correntes, mas a corrente passiva (i_{pass}) em torno de +0,001 mA/cm² e o potencial limite da transição

passiva-transpassiva ($E_{\text{pass-transp}}$) com o valor de +0,5 V são muito semelhantes para os três tipos de óxidos sobre o aço inoxidável em estudo.

Na figura 4.8b, a região passiva ocupa a faixa de potencial entre aproximadamente -0,5 V até +0,8 V, pois nestes potenciais as densidades de corrente permanecem praticamente inalteradas, isto é, nesta faixa de potencial não há decomposição do LI, sendo esta considerada a região passiva para o aço inoxidável AISI304L anódico em LI seco.

Comparando-se as densidades de corrente máximas entre as figuras 4.3 e 4.8b, ambos os experimentos feitos a taxa de varredura de 1 mV/s, podemos notar valores muito semelhantes. Para a platina em LI seco a densidade de corrente máxima anódica é de +0,001 mA/cm² no potencial de +0,9 V e corrente catódica de -0,001 mA/cm², e para o aço inoxidável AISI304 em LI seco a corrente anódica é de +0,0017 mA/cm², um pouco maior do que na platina no mesmo potencial de +0,9 V. Estes valores parecidos indicam que as correntes faradaicas existentes nos processos de oxi-redução são de baixa magnitude.

A mesma semelhança entre valores não ocorre quando analisamos a variação de potencial para a platina pura e AISI304L em LI seco, cujos valores são respectivamente em torno de 1,1 V e 1,4 V. Possuir grandes janelas eletroquímicas é uma das características dos LIs [26], mas este aumento da janela de potencial na presença de um aço inoxidável anódico pode ser justificado pela interferência do óxido frente ao LI. Sabe-se que o modelo bicamada, com a parte interna de cromo e externa de ferro, em solução tampão de borato, que é extensivo para maioria dos aços inoxidáveis [4-7], tem sua camada externa como um local de troca de íons [4]. Assim, pode-se inferir que, a camada externa do AISI304L troque íons com o LI seco, possibilitando reações de oxi-redução, que antes eram inexistentes na platina por este ser um material inerte, aumentando assim a janela eletroquímica de potencial. Além disso, outra possível explicação, já mencionado anteriormente, é a ação dos cátions em baixas velocidades de varredura. Faz-se importante ressaltar que esta comparação de dados não pode ser feita com base em trabalhos já existentes, devido ao fato de que, ainda não existem estudos sobre curvas de polarização potenciodinâmicas de aço inoxidável em LI seco. Os estudos existentes utilizam como eletrodos de trabalho fios de platina, alumínio ou prata [26].

4.3 Medidas de Capacitância (Mott-Schottky)

4.3.1 Medidas de Capacitância sobre AISI304L em Solução tampão de borato

A figura 4.9 mostra os gráficos C vs. E em solução tampão de borato com amostras de AISI304L com óxido natural, anódico e térmico.

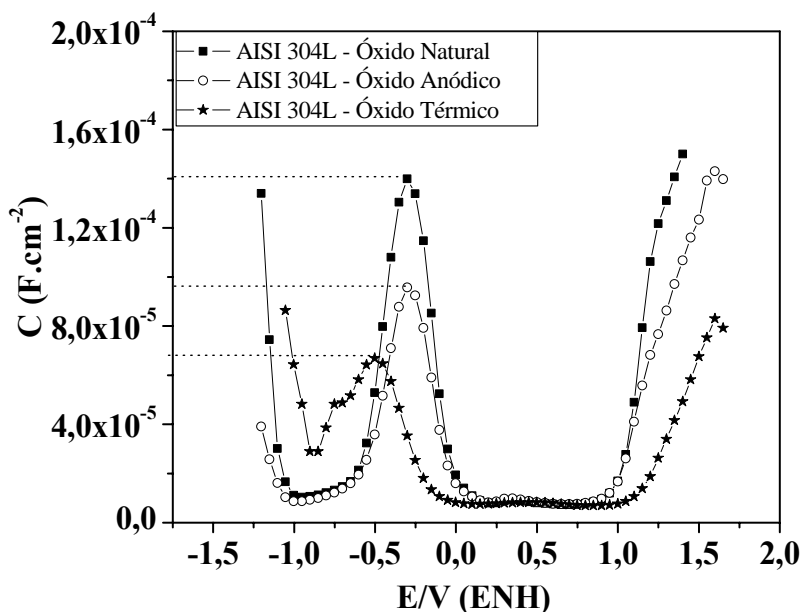


Fig. 4.9 Gráficos C vs E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Pode-se verificar, na figura 4.9, que existe um máximo de capacitância para cada um dos tipos de óxidos, estes picos máximos encontram-se em torno de -302 mV para os óxidos natural e anódico e -502 mV para o óxido térmico.

Com as respostas das capacitâncias da figura 4.9 e da tabela 4.4 constata-se que o aumento da espessura da camada de óxido ocasiona uma diminuição dos valores de capacitância máxima e mínima. Isso porque a capacitância diminui quando ocorre um aumento da área real a ser considerada na medida de capacitância, isto é, o espessamento do dielétrico, sendo a capacitância máxima igual a capacitância da dupla camada. Pois, o óxido é condutor nesta situação de banda plana e, para um mesmo eletrólito e potencial, pode-se considerar uma diminuição da rugosidade, modificação da composição do óxido levando a um aumento da distribuição de cargas ou a possível medida em série da capacitância do óxido com a capacitância da dupla camada.

Para melhor entender esta afirmação a figura 4.10 mostra gráficos I/C^2 vs. E , no procedimento de Mott-Schottky, realizados à temperatura de 25°C, com uma frequência de 1000 Hz, desaeradas com N_2 de alta pureza, com velocidade de varredura de 50 mV/s na direção catódica. E a tabela 4.4 retrata os valores de capacitância para os três tipos de óxidos sobre o AISI304L.

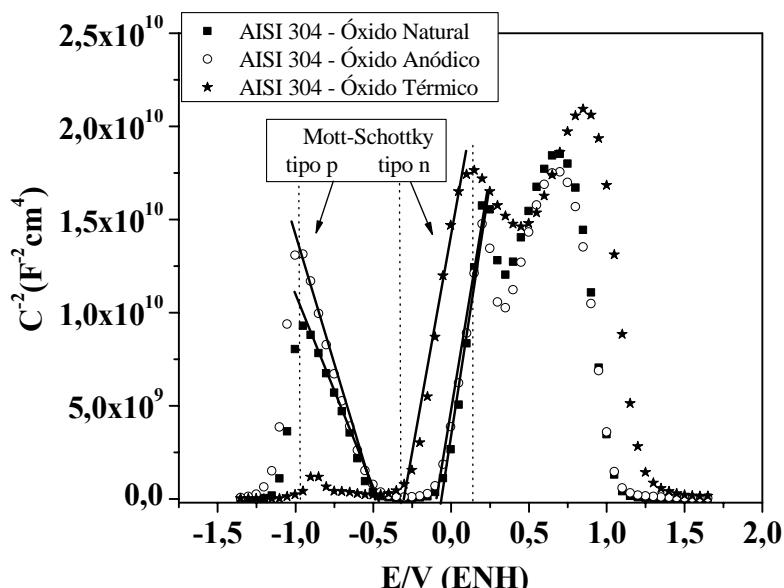


Fig. 4.10 Gráficos I/C^2 vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os gráficos I/C^2 vs. E revelam, para os três tipos de óxidos sobre o AISI304L, a existência de linhas retas com inclinações negativas entre -1,0 V e -0,5 V e com inclinações positivas entre -0,1 V e +0,2 V para os óxidos formados ao ar e anódico. O óxido térmico apresenta comportamento distinto, pois, não é encontrada uma inclinação nítida do tipo p e a porção reta de I/C^2 vs. E indicando um óxido do tipo n, está no intervalo de potenciais entre -0,3 V e +0,1 V, portanto com valores cerca de -200 mV mais negativos do que os óxidos formados ao ar ou por anodização.

As inclinações positivas e negativas são próprias de caráter semiconductor do tipo n e p, respectivamente. Logo, o caráter p está ausente, ou pouco evidente, para o óxido térmico que é justamente o óxido mais espesso e isto pode estar associado a variação na composição e na estrutura da camada de óxido. No entanto, observa-se um comportamento tipo n regular para o óxido térmico e, a mais provável explicação seria uma composição

diferente do óxido térmico comparado aos óxidos finos. O que também explica o deslocamento da porção reta tipo n para potenciais mais negativos.

As duas regiões retas do gráfico de Mott-Schottky mencionadas para os óxidos finos estão separadas por uma região de potencial entre -0,5 V e 0 V. Já o óxido térmico, apresenta um deslocamento desta região para potenciais mais negativos entre -0,75 e -0,3 V. Estas regiões são conhecidas como condição de banda plana, e podem ser explicadas admitindo-se que a resposta da capacitância é controlada pela existência de dois níveis de energia para o elétron: um aceptor e outro doador, estando o aceptor em energia acima da banda de condução (tipo p, como a camada interna de óxido de cromo do filme passivo) e o doador abaixo da banda de condução (tipo n, como atribuído a camada externa de óxido de ferro do filme). Assim, pode-se concluir que, a partir do potencial de banda plana, para óxidos anódicos e crescidos ao ar a resposta da capacitância para potenciais inferiores a -0,5 V é controlada pela camada interna de óxido de cromo (Cr_2O_3) e, para potenciais superiores a +0 V, a resposta da capacitância reflete as propriedades semicondutoras da camada externa de óxido de ferro (Fe_2O_3). O mesmo pode ser admitido para os potenciais do óxido térmico. Segundo Hakiki et al. ^[6] a semicondutividade tipo p é devido à presença de filme rico em óxido de cromo situado na parte interna da camada de óxido sendo o caráter n, esperado para o óxido de ferro, negligenciável dado que a região de carga espacial nesta parte do filme esta em condição de acúmulo de carga e, por isso, se comporta como um condutor. O comportamento tipo n, ao contrário, está relacionado com o óxido de ferro sendo independente do óxido de cromo.

Esses resultados ^[6] e os de trabalhos anteriores ^[5, 7] estão de acordo com os resultados obtidos nesse trabalho e demonstram que os filmes de óxidos finos, apresentam uma região interna de óxido rica em cromo e externa de óxido rica em ferro, exibindo tanto caráter semicondutor do tipo p quanto do tipo n. Mas no caso do óxido térmico a dopagem tipo p, atribuída a presença de defeitos aceptores em óxido rico em cromo, está ausente. Assim, os óxidos térmicos produzidos aparentemente não possuem um filme interno de óxido espinelio enriquecido em cromo. Isto é compatível com uma maior difusividade do Cr no óxido.

Devido às diferentes propriedades dos semicondutores do tipo p e tipo n, a estrutura eletrônica do filme passivo pode ser comparada a de uma heterojunção ^[5], na qual as

regiões de carga espacial estão localizadas nas interfaces do filme-metal e filme-eletrólito. A presença de inclinações positivas e negativas na figura 4.10 mostra que, as regiões de carga espacial desenvolvidas nos filmes em estudo podem se comportar como regiões de depleção e acumulação, agindo como uma barreira Schottky [6, 10].

As inclinações das retas do gráfico de Mott-Schottky estão relacionadas com as densidades dos dopantes, espécies aceptoras (N_a) e doadoras (N_d) respectivamente, e permitem o cálculo das densidades destas espécies. Além disso, os potenciais de banda plana podem ser determinados pela extrapolação de $1/C^2$ para o eixo de potencial.

Outro fator importante a ser levado em consideração é o valor da constante dielétrica do óxido. Em nossos estudos utilizou-se o valor de 15,6, que já foi empregado anteriormente para o aço inoxidável [6, 15].

A tabela 4.4 mostra as densidades dos aceptores e doadores, as capacitâncias máximas e mínimas, e os potenciais de banda plana para os óxidos sobre o AISI304L em solução tampão de borato a uma frequência de 1000 Hz. Onde a $C_{máx}$, capacitância máxima, mostra o valor máximo exato da capacitância da dupla camada na região de potencial de banda plana e o $C_{mín}$, capacitância mínima, revela o último ponto que caracteriza a região de carga espacial. Ambas as medidas foram feitas através da extrapolação das inclinações das retas do gráfico de Mott-Schottky.

Tabela 4.4 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima, e potenciais de banda plana para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato.

AISI304L em Sol. tampão borato	$C_{máx} / C_{mín}$ ($\mu F.cm^{-2}$)	N_a (cm^{-3}) $\times 10^{20}$	N_d (cm^{-3}) $\times 10^{20}$	EbpNa (mV)	EbpNd (mV)
Óxido Natural	140 / 8,0	4,1	1,5	- 526	- 78
Óxido Anódico	96 / 8,2	3,1	1,8	- 541	- 121
Óxido Térmico	67 / 7,8	-	1,7	-	- 294

A tabela 4.4 mostra ainda os potenciais de banda plana (E_{bp}), situados em torno do comportamento MS observado, que determinam as respostas das capacitâncias para os potenciais dos aços inoxidáveis com óxido natural, anódico e térmico.

Analisando a tabela 4.4 pode-se observar que os valores de Nd diminuem conforme a espessura do óxido aumenta e pode ser justificado, conforme proposto anteriormente, pela área real considerada na medida de capacitância. Os valores de Nd aumentam com a espessura do óxido, pois as espécies doadoras, os íons Fe^{+2} , situados nos sítios tetraédricos na estrutura tipo espinélio, conforme se aproximam do potencial de banda plana se ionizam [5]. Esta afirmação é reforçada pela figura 4.10, quando observamos da direita para esquerda, as inclinações positivas do óxido natural ao óxido térmico.

Pode-se notar também que, o valor de Nd para o óxido anódico é levemente maior do que para o térmico, sendo justificado pelo maior número de defeitos do óxido anódico. Estes resultados se devem aos processos de migração que ocorrem nas interfaces dos filmes passivos e estão em plena concordância com trabalhos anteriores [5, 7], os quais também verificam que os valores de Nd para óxidos anódicos são maiores do que os filmes crescidos a 350 °C revelando que o número de defeitos é maior no filme passivo [7].

4.3.2 Medidas de Capacitância sobre AISI304L em LI Seco

A figura 4.11 mostra as curvas de capacitância em LI seco para as três diferentes formas de óxido sobre o AISI304L apresentadas.

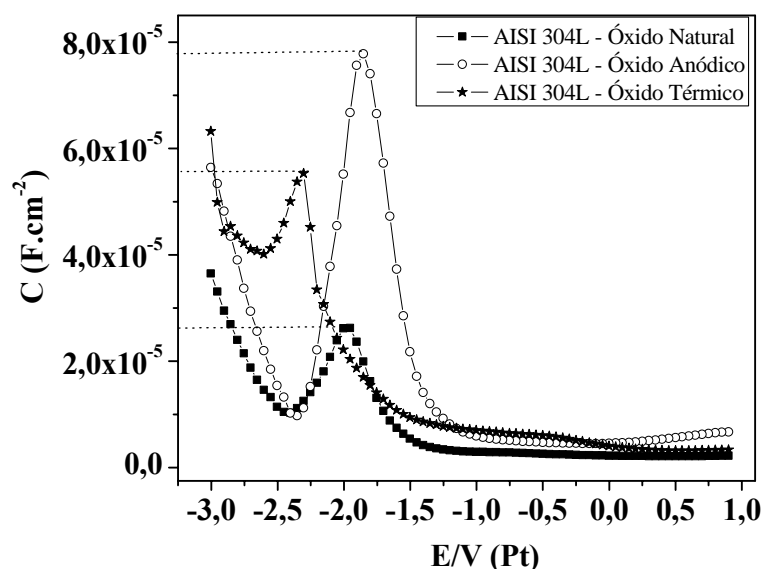


Fig. 4.11 Gráficos C vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os gráficos C vs. E mostram que os maiores valores de capacitância são encontrados para o óxido anódico $78 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ seguido do térmico $55 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e do natural $26 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Portanto, a ordem de capacitância encontrada em solução tampão de borato

($C_{\text{Natural}} > C_{\text{Anódico}} > C_{\text{Térmico}}$) não é obedecida por estes mesmos óxidos em LI ($C_{\text{Anódico}} > C_{\text{Térmico}} > C_{\text{Natural}}$) e a ordem dos valores destas capacitâncias não é explicada por uma interferência da espessura dos óxidos e sim por interações entre a superfície do óxido e o eletrólito, isto é, pela dupla camada.

A figura 4.12 mostra os gráficos $1/C^2$ vs. E em LI seco com amostras de AISI304L com óxido natural, anódico e térmico. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições que a solução tampão de borato, mencionadas anteriormente.

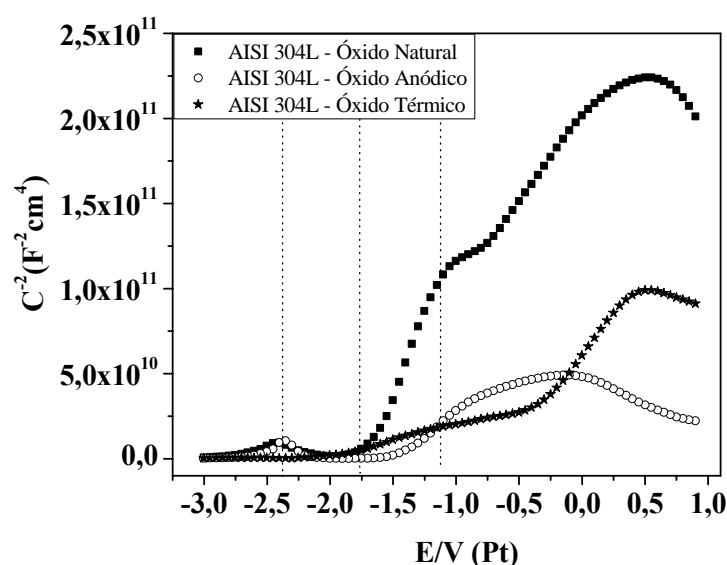


Fig. 4.12 Gráficos $1/C^2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os três tipos de óxidos sobre o AISI304L também revelam existência da dependência linear de $1/C^2$ com E , como mostram os gráficos da figura 4.12. As curvas do gráfico de Mott-Schottky mostram comportamento semicondutor de filme passivo do tipo p e do tipo n em potenciais inferiores e superiores a -2,0 V, respectivamente. As inclinações negativas e positivas mostram que, a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados nos aços inoxidáveis em LI seco, também pode ser comparada a de uma heterojunção p-n.

Os valores das densidades dos aceptores e doadores, das capacitâncias e os potenciais de banda plana para os aços inoxidáveis com óxido natural, anódico e térmico, foram calculados para o LI seco. O valor da constante dielétrica de 15,6 foi utilizada para o AISI304L, a uma frequência de 1000 Hz. Estes resultados são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima, e potenciais de banda plana para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em LI seco.

AISI304L em LI seco	$C_{m\acute{a}x}/C_{m\acute{i}n}$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	N_a (cm^{-3}) $\times 10^{20}$	N_d (cm^{-3}) $\times 10^{20}$	EbpNa (mV)	EbpNd (mV)
Óxido Natural	26 / 3,0	3,8	1,1	- 2053	- 1851
Óxido Anódico	78 / 5,3	1,6	1,8	- 2197	- 1489
Óxido Térmico	55 / 6,2	-	3,9	-	- 2004

A análise da tabela 4.5 mostra que os valores de N_a diminuem muito com o aumento da espessura da camada de óxido. Este fato pode ser justificado pelas interações das interfaces dos filmes passivos com o eletrólito LI onde a modificação da rugosidade ou da composição do óxido pode ocasionar um aumento ou diminuição da distribuição de cargas no óxido. Os valores de N_d medidos em LI (tabela 4.5) aumentam com a espessura do óxido, semelhante ao comportamento destes óxidos medidos em solução tampão de borato, onde as espécies doadoras, os íons Fe^{+2} , são responsáveis por tal aumento [5]. As curvas positivas consideradas para estabelecer estes valores são as que se situam no primeiro nível doador e não no segundo nível. Estas diferenças de níveis doadores serão elucidadas posteriormente.

Os potenciais de banda plana (E_{bpNa} e E_{bpNd}) são diferentes no meio aquoso e no meio LI, pois o eletrodo de referência usado é distinto. Em LI, estas regiões de potencial de semicondutividade do óxido se estendem de -2500 mV a -1000 mV, portanto um intervalo de potencial (ΔE) de 1500 mV ou 1,5 V, enquanto que em solução tampão de borato este intervalo é limitado pela estabilidade da água ($\Delta E = 1,2$ V), pois a decomposição do eletrólito ocorre com a injeção de elétrons ou buracos no filme aumentando a sua condutividade.

4.3.3 Comparação entre as Medidas de Capacitância em Solução tampão de borato e LI Seco sobre AISI304L

Os mesmos tipos de amostra utilizadas nas medidas de capacitância em solução tampão de borato também foram utilizadas em LI seco, AISI304L com óxido natural, anódico e térmico. Por isso, para efeitos de comparação entre valores, mesmo sabendo que as duas soluções utilizam eletrodos de referência diferentes, gráficos $1/C^2$ vs. E do AISI304L nas diferentes soluções encontram-se plotados juntos na figura 4.13.

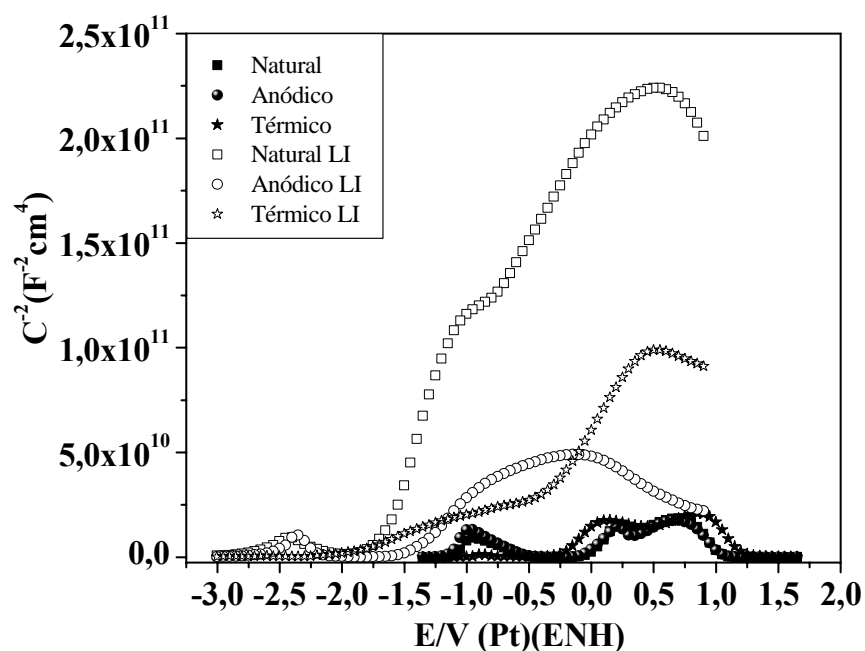


Fig. 4.13 Gráficos $1/C^2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato e LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Com o auxílio da figura 4.13, podemos constatar que os valores de E_{bp} absolutos dos dois eletrólitos estão separados por 1,5 V, devido o eletrodo de referência do LI ser um fio de platina (potencial redox do eletrólito). Além disso, o eletrólito LI seco apresenta curvas “ $1/C^2$ vs. E ” com inclinações negativas e positivas que abrangem uma faixa de potencial bem maior do que a solução tampão de borato, justificada pela grande janela eletroquímica do LI, até a sua decomposição.

Outra característica importante a ser destacada é a região onde o LI seco apresenta um segundo nível doador também chamado de nível doador mais profundo. Este nível doador ocorre em um potencial mais afastado do E_{bp} e por isto é mais profundo e encontra-se em níveis de energia mais afastados da banda de condução do que o primeiro nível doador. A figura 4.13 mostra que em LI estes níveis mais profundos estão localizados em uma faixa de potenciais de -1,0 V até cerca de +0,5 V, onde a mudança de declividade nas curvas positivas de cada amostra do AISI304L apresenta a existência de um novo nível. Para Hakiki ^[5] a estrutura tipo espinélio dos óxidos de aços inoxidáveis tem dois níveis doadores representados por íons Fe^{+2} localizados respectivamente nos sítios tetraédricos e octaédricos deste espinélio.

A figura 4.14 mostra uma região ampliada do intervalo de potencial onde os dois eletrólitos apresentam curvas $1/C^2$ vs. E com declividades negativas e positivas muito semelhantes.

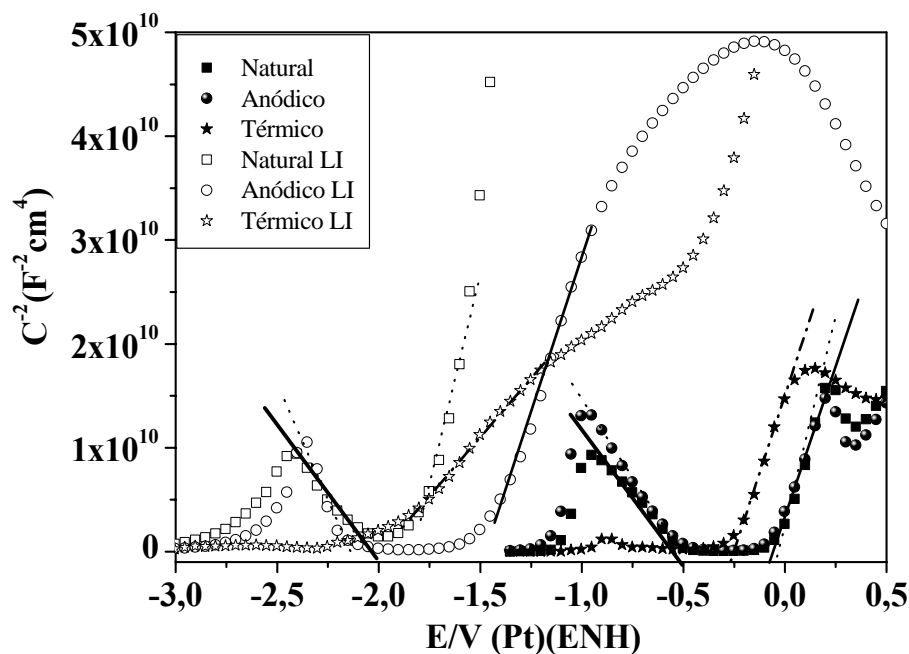


Fig. 4.14 Gráficos $1/C^2$ vs. E do AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em solução tampão de borato e LI seco em uma faixa de potencial específica.

As retas plotadas sobre as curvas de Mott-Schottky, na figura 4.14, mostram as regiões de potenciais utilizados para o cálculo das densidades de aceptores e doadores. Os valores destas densidades e das capacitâncias máxima e mínima são apresentados na tabela 4.6, para fins de comparação, pois estes resultados foram mencionados anteriormente nas tabelas 4.4 e 4.5 para o AISI304L em solução tampão de borato e LI seco respectivamente.

Tabela 4.6 Valores de capacitâncias, densidade de aceptores e doadores (Na e Nd) para o AISI304L com óxido natural, anódico e térmico em ambos os eletrólitos em estudo.

	C _{máx} /C _{mín} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)		Na/ Nd (cm^{-3}) x 10 ²⁰	
	AISI304L em Sol. tampão	AISI304L em LI seco	AISI304L em Sol. tampão	AISI304L em LI seco
Óxido Natural	140 / 8,0	26 / 3,0	4,1 / 1,5	3,8 / 1,1
Óxido Anódico	96 / 8,2	78 / 5,3	3,1 / 1,8	1,6 / 1,8
Óxido Térmico	67 / 7,8	55 / 6,2	- / 1,7	- / 3,9

Os valores de Na e Nd da tabela 4.6 e as curvas da figura 4.14 mostram que, as inclinações para o óxido natural do AISI304L são muito similares em ambos os eletrólitos. Para amostras anodizadas, pode-se observar iguais valores de inclinações para o comportamento tipo n nos dois eletrólitos, mas esta mesma semelhança não ocorre para o comportamento tipo p, apesar de possuírem mesma ordem de grandeza. Já o óxido térmico não apresenta valores semelhantes entre os eletrólitos. Uma possível explicação para o valor de Nd é que o óxido térmico possui muitos níveis de defeitos no LI que podem confundir o exato local onde se deve medir a densidade de doadores. Outra justificativa pode ser a composição ou a área do óxido térmico, possuindo assim uma quantidade maior de cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} , em relação aos óxidos natural e anódico, possibilitando que a quantidade de doadores seja maior no LI. Esta diferença entre os eletrólitos também pode estar relacionado com o potencial de início de medida, como se iniciou a medida em potencial muito alto em LI, pode ter havido alterações maiores do óxido neste eletrólito.

Como mencionado anteriormente, o LI possui uma grande janela de potencial apresentando, assim, a presença nítida um segundo nível doador conhecido como nível doador mais profundo, nos três óxidos em estudo. Estas mudanças de declividade nas curvas de Mott-Schottky, que demonstram a existência destes níveis, também podem ser observadas para estes mesmos óxidos em solução tampão de borato, mas como níveis doadores discretos.

Analisando as medidas de capacitância em solução aquosa e em LI seco pode-se afirmar que, os valores das capacitâncias máximas em solução tampão de borato apresentam, em geral, valores duas vezes maiores do que em LI seco, para os mesmos tipos de óxidos. Estas capacitâncias, em ambos os eletrólitos, caracterizam a existência de uma região de potencial de banda plana, na qual o óxido se comporta como condutor.

4.3.4 Medidas de Capacitância sobre AISI304L Anódico em LI com Diferentes Concentrações de Água

Amostras de óxido anódico sobre AISI304L foram submetidas a medidas de capacitância em LI com diferentes concentrações de água (0,1%, 0,5% e 1,0%), à temperatura de 25 °C, frequência de 1000 Hz, desaeradas com N₂ de alta pureza, com intervalos de 50 mV na direção catódica.

A tabela 4.7 exibe os valores das capacitâncias e das densidades calculadas de aceptores *Na* e doadores *Nd*. As figuras 4.15a e 4.15b mostram respectivamente os gráficos I/C^2 vs. *E* e *C* vs. *E* dos experimentos em questão.

Tabela 4.7 Valores de capacitâncias, densidade de aceptores e doadores (*Na* e *Nd*) para o filme de óxido anódico sobre o AISI304L em LI com 0,1%, 0,5% e 1,0% de água.

Óxido Anódico AISI 304 em LI	C _{máx} (μF.cm ⁻²)	C _{mín} (μF.cm ⁻²)	Na (cm ⁻³) x 10 ²⁰	Nd (cm ⁻³) x 10 ²⁰	
0,1 % de água	35	4,50	0,60	1) 2,49	2) 1,33
0,5 % de água	166	3,62	0,27	1) 1,60	2) 1,01
1,0 % de água	167	2,72	0,23	0,44 x 10 ²⁰	

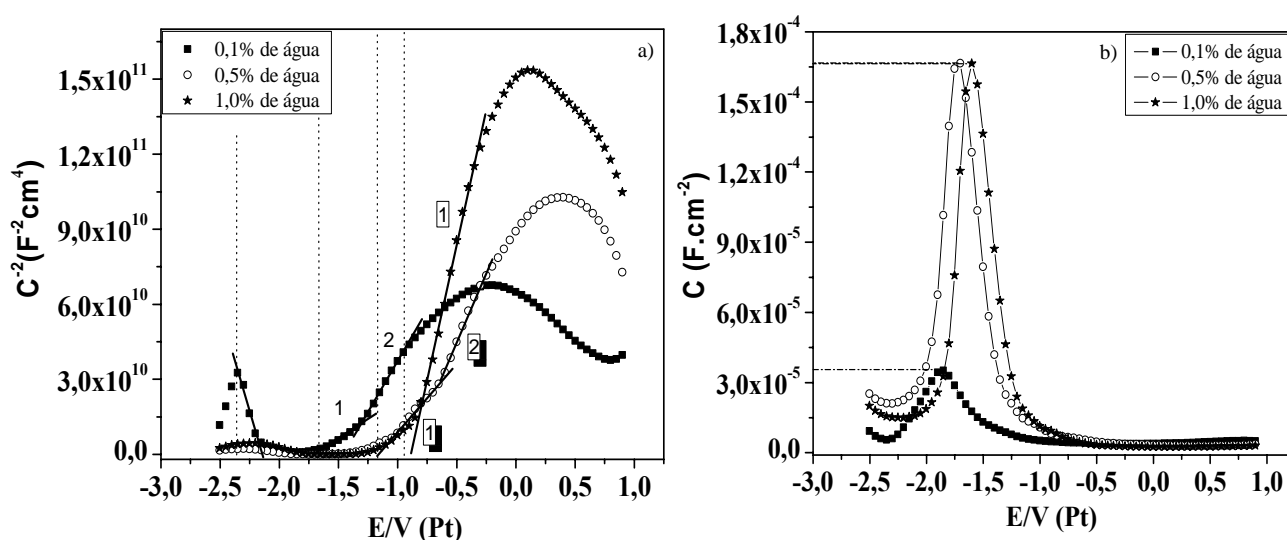


Fig. 4.15 AISI304L óxido anódico em LI com diferentes concentrações de água a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s. a) Gráficos I/C^2 vs. *E* e b) Gráficos *C* vs. *E*.

Novamente os gráficos I/C^2 vs. *E*, figura 4.15a, revelam a existência de duas regiões, com inclinações negativa e positiva, nos gráficos de Mott-Schottky nas três diferentes concentrações de água no LI das amostras de aços inoxidáveis anodizados. Os potenciais

inferiores e superiores em torno de -1,75 V mostram que os filmes passivos formados em AISI304L anodizado possuem comportamento semicondutor dos tipos p e n, respectivamente. Estes potenciais que, junto com os potenciais de banda plana, dividem o comportamento semicondutor em tipo p e n, foram também encontrados em LI seco com valores muito semelhantes (seção 4.3.2). Importante observar que, a grande janela eletroquímica do LI não diminui com a adição de água, assim para as três diferentes concentrações de água tem-se uma mesma variação de potencial sem decomposição do LI.

Em relação as densidades de aceptores e doadores (N_a e N_d) para o filme passivo anodizado, pode-se constatar que o LI com diferentes concentrações de água apresenta comportamento semicondutor do tipo p, com valores de densidade de aceptores que diminui com a adição de água. Para a densidade de doadores, na figura 4.15a os números 1 e 2 indicam o primeiro e segundo níveis doadores de cada curva com diferentes concentrações de água. Para estas curvas pode-se observar que, conforme aumenta-se a concentração de água no LI a densidade de doadores (N_d) diminui e tendem a apresentar apenas um nível doador quando a quantidade máxima de água, 1,0%, esta adicionada no LI. Portanto, como o óxido possui a mesma espessura independente da concentração de água no LI, diferente da seção 4.3.2 onde se tem óxidos com espessuras diferentes, pode-se afirmar que o aumento da concentração de água diminui a densidade de doadores e as inclinações passam a assumir um comportamento semelhante ao da solução aquosa, isto é, apenas uma inclinação, um nível doador.

Pode-se ainda observar na figura 4.15a que os números 2 que indicam o segundo nível doador representam as regiões que mais variam com a adição de água. E quanto maior a concentração de água maior a inclinação destas curvas. Isto pode ser devido a capacitância ser praticamente faradaica, ou do filme ser independente do óxido, ou ainda porque o óxido se modifica continuamente em maiores potenciais, de forma dependente da concentração de água.

A adição de água também influencia no valor das capacitâncias. Observando-se a figura 4.15b, o aumento da concentração de água no LI aumenta o valor da capacitância máxima, este fato pode ser explicado pelo aumento da quantidade de cargas cedidas pela água ocasionando uma maior interação química com o óxido anodizado. Já a capacitância mínima apresenta um comportamento completamente oposto, seu valor diminui com a

adição de água no LI. Pode-se dizer que esta capacitância está diretamente relacionada com a densidade de doadores (N_d), pois ambas provêm da inclinação da curva positiva de Mott-Schottky. Assim, quanto maior a inclinação da curva, menores os valores de N_d e da capacitância mínima e este aumento da inclinação ocorre quando se aumenta a concentração de água no LI.

4.3.5 Medidas de Capacitância sobre AISI420 em Solução tampão de borato e em LI Seco

Medidas de Capacitância em óxidos anódico e térmico sobre o aço martensítico AISI420 serão mostradas a seguir. A utilização deste aço inoxidável em nossos experimentos tem como objetivo verificar se o seu comportamento frente aos eletrólitos solução tampão de borato e LI seco é semelhante ao comportamento do aço inoxidável AISI304L.

A tabela 4.8 e o as figuras 4.16a e 4.16b mostram os resultados em óxido anódico e térmico do AISI420 em solução tampão de borato. As condições experimentais são idênticas as utilizadas no AISI304L no mesmo eletrólito, isto é, temperatura de 25 °C, frequência 1000 Hz, desaeradas com N₂ de alta pureza e velocidade de varredura de 50 mV/s na direção catódica.

Tabela 4.8 Densidade de aceptores e doadores (N_a e N_d), capacitâncias máxima e mínima, e potenciais de banda plana para o AISI420 anódico e térmico em solução tampão de borato.

AISI420 em Sol. tampão borato	C _{máx} /C _{mín} (μF.cm ⁻²)	N _a (cm ⁻³) x 10 ²⁰	N _d (cm ⁻³) x 10 ²⁰		E _{bpNa} (mV)	E _{bpNd} (mV)	
Óxido Anódico	186 / 13,2	14,24	1) 5,19	2) 13,12	- 660	1) -108	2) -580
Óxido Térmico	84 / 8,98	-	1) 2,75	2) 5,76	-	1) -170	2) -576

O AISI420 nas duas formas apresentadas, anódico e térmico, mostram inclinações negativas e positivas no potencial em torno de -0,5 V para os gráficos I/C^2 vs. E . A figura 4.16a, exibe comportamento semicondutor do tipo p e tipo n e uma região de potencial de banda plana que separa estas propriedades semicondutoras. Iguais valores de potencial e semelhantes inclinações ao AISI420 foram observadas na figura 4.10 do AISI304L para as curvas dos óxidos anódico e térmico.

Ainda nas curvas de Mott-Schottky e observando também a tabela 4.8, pode-se avaliar as inclinações relacionadas com as densidades dos dopantes. Consta-se que apenas o óxido anódico possui um comportamento semicondutor do tipo p, já o óxido térmico por apresentar uma inclinação muito insignificante foi contabilizado com uma densidade de aceptores quase inexistente. Estes valores de N_a são maiores quando comparados aos valores do AISI304L, que pode ser explicado devido a diferente composição química da liga do aço inoxidável AISI420.

Outra característica importante da figura 4.16a, que pode estar associada a estrutura ou composição da liga do AISI420 é a presença de dois níveis doadores, nas curvas que estabelecem um caráter semicondutor do tipo n, em ambos os óxidos neste eletrólito.

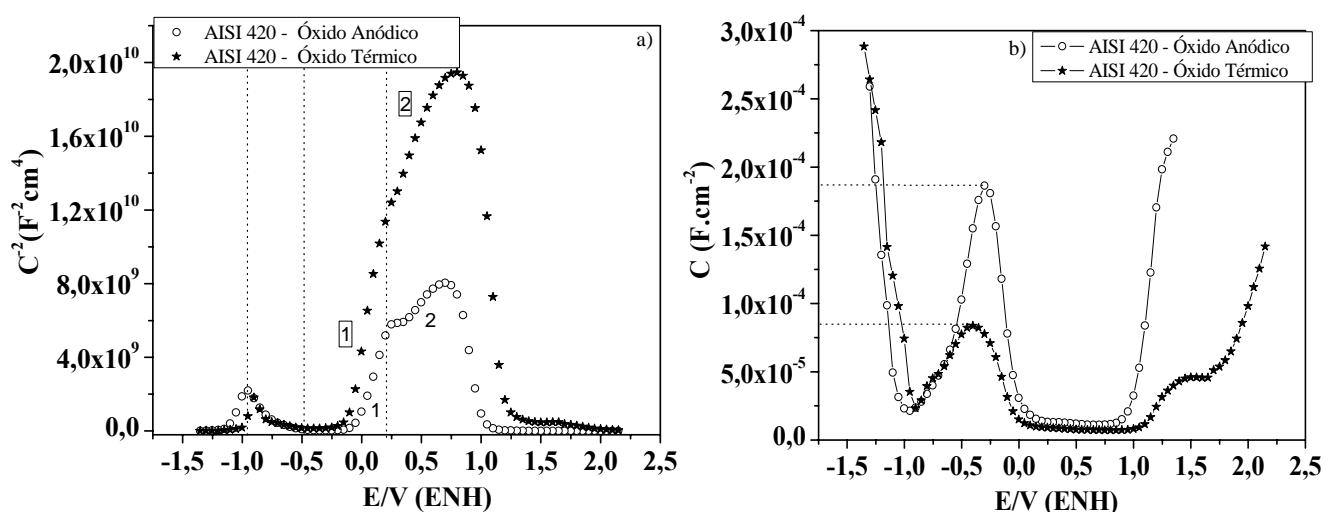


Fig. 4.16 AISI420 óxido anódico e térmico em solução tampão de borato (pH 9,2) a 25 °C com velocidade de varredura de 50 mV/s. a) Gráficos $1/C^2$ vs. E e b) Gráficos C vs. E .

Conforme mostra a tabela 4.8 e a figura 4.16b, os valores de capacitância diminuem com o aumento da área do óxido. Resultados já observados e justificados anteriormente (seção 4.3.1).

Os óxidos anódico e térmico do AISI420 em LI seco são mostrados a seguir na tabela 4.9 e nas figuras 4.17a e 4.17b. Os procedimentos experimentais também foram realizados a uma temperatura de 25 °C, frequência 1000 Hz e desaeradas com N_2 de alta pureza.

Tabela 4.9 Densidade de doadores (N_d), capacitâncias máxima e mínima, e potenciais de banda plana para o AISI420 anódico e térmico em LI seco.

AISI420 em LI seco	$C_{m\acute{a}x}/C_{m\acute{i}n}$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	N_d (cm^{-3}) $\times 10^{20}$			$E_{bp}N_d$ (mV)		
		1)	2)	3)	1)	2)	3)
Óxido Anódico	12 / 1,05	1)0,17	2)0,54	3)0,33	1) -1857	2) -2506	3) -1726
Óxido Térmico	28 / 5,78	1)1,11	2)3,14	3)1,84	1) -1474	2) -1901	3) -1011

A tabela 4.9 e os gráficos I/C^2 vs. E da figura 4.17a revelam a existência de curvas com formato muito irregulares em LI seco, comportamento diferente do AISI304L no mesmo eletrólito. Examinando estas curvas, pode-se observar que, possuem três níveis doadores apresentando pequenas inclinações negativas e inclinações positivas muito evidentes, isto é, caráter semiconductor do tipo n mensurável. Mas, em torno de -2,0 V as curvas tendem a assumir inclinações negativas, confirmando a presença de uma estrutura eletrônica que pode ser comparada a de uma heterojunção p-n.

Pode-se, ainda com a ajuda da tabela 4.9, constatar que as densidades de doadores aumentam conforme a área do óxido aumenta, semelhante ao AISI304L em LI seco, tabela 4.5 e seção 4.3.2.

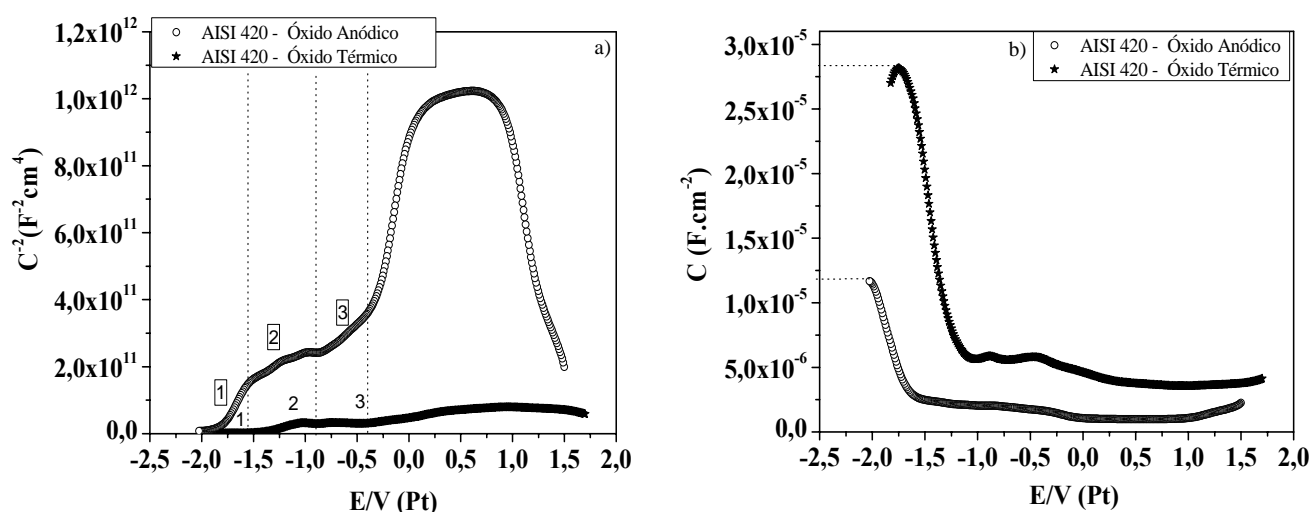


Fig. 4.17 AISI420 óxido anódico e térmico em LI seco a 25 °C com velocidade de varredura de 10 mV/s. a) Gráficos I/C^2 vs. E e b) Gráficos C vs. E .

As curvas de capacitância em LI seco, figura 4.17b, podem ser justificadas pelas diferentes interações com os tipos de óxidos anódico e térmico do aço inoxidável AISI420 levando a diferentes distribuições de carga em cada óxido.

4.4 Mott-Schottky (MS) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância foram medidos em potências situados nas regiões lineares das curvas de Mott-Schottky. Após coleta dos resultados das medidas experimentais, procurou-se adaptar um modelo de circuito equivalente que melhor representasse os resultados obtidos.

Todas as medidas foram realizadas em cinco eletrólitos diferentes, solução tampão de borato (pH 9,2), LI seco e LI com porcentagens diferentes de água 0,1%; 0,5% e 1,0%. Como eletrodos de trabalho foram utilizados o aço inoxidável AISI304L com óxido natural, anodizado e térmico e, o aço inoxidável AISI420 anodizado e com óxido térmico.

As medidas de Mott-Schottky foram realizadas na frequência de 10^3 Hz, como mencionado anteriormente e as de *EIE*, foram realizadas no intervalo de frequências de 10^5 Hz (alta frequência) a 10^{-3} Hz (baixa frequência) a uma amplitude de potencial de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C.

Os resultados foram representados graficamente no procedimento de Mott-Schottky por gráficos de $1/C^2$ vs. E , C vs. E e, para *EIE* pelos Diagramas de Nyquist, impedância imaginária ($-Z''$) versus impedância real (Z') e Diagramas de Bode, módulo de impedância ($|Z|$) e ângulo de fase ($-\theta$) versus o log frequência (f).

4.4.1 Aço inoxidável AISI304L em Solução tampão de borato

A seguir, nas figuras 4.18a a 4.18d, 4.19a a 4.19d e 4.20a a 4.20d são apresentados e discutidos os resultados de Mott-Schottky e *EIE* para os aços inoxidáveis AISI304L com óxido natural, anódico e térmico respectivamente.

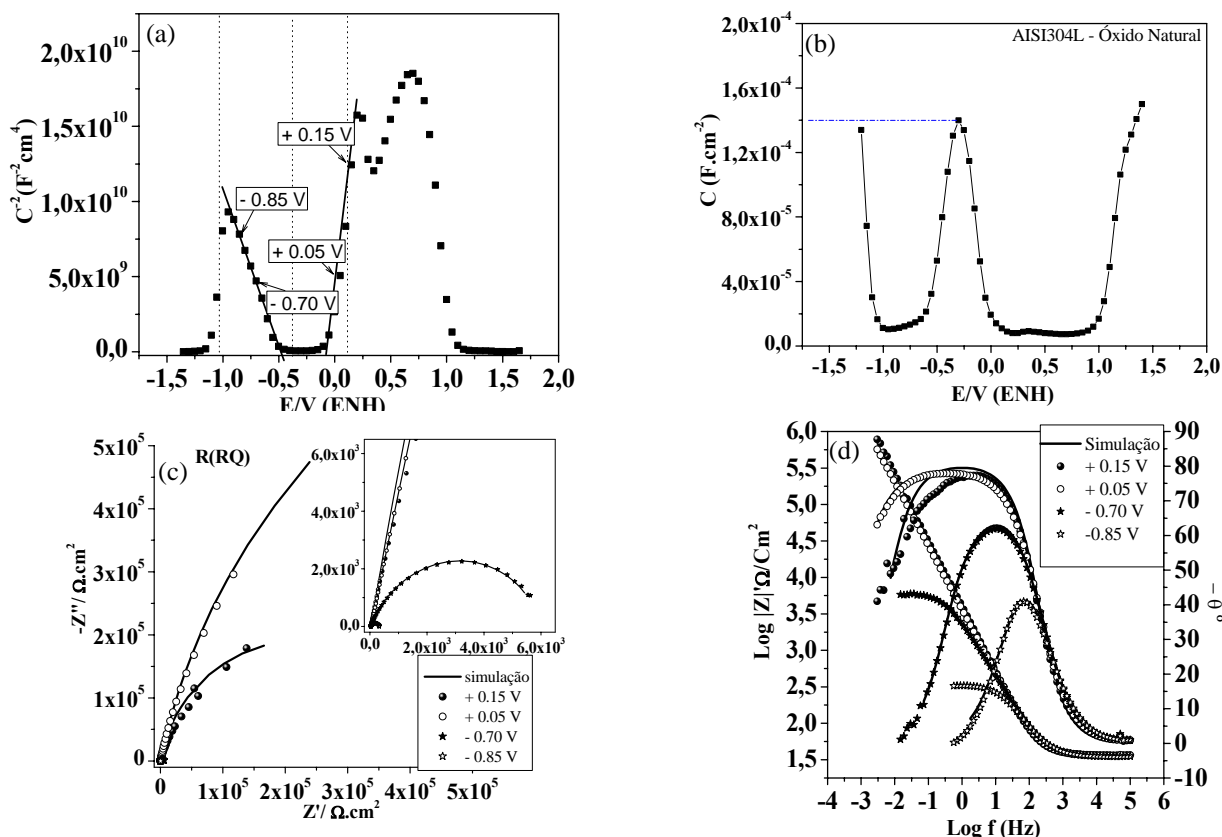


Fig. 4.18 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L com óxido natural em solução tampão de borato (b) Gráfico *C* vs. *E* (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

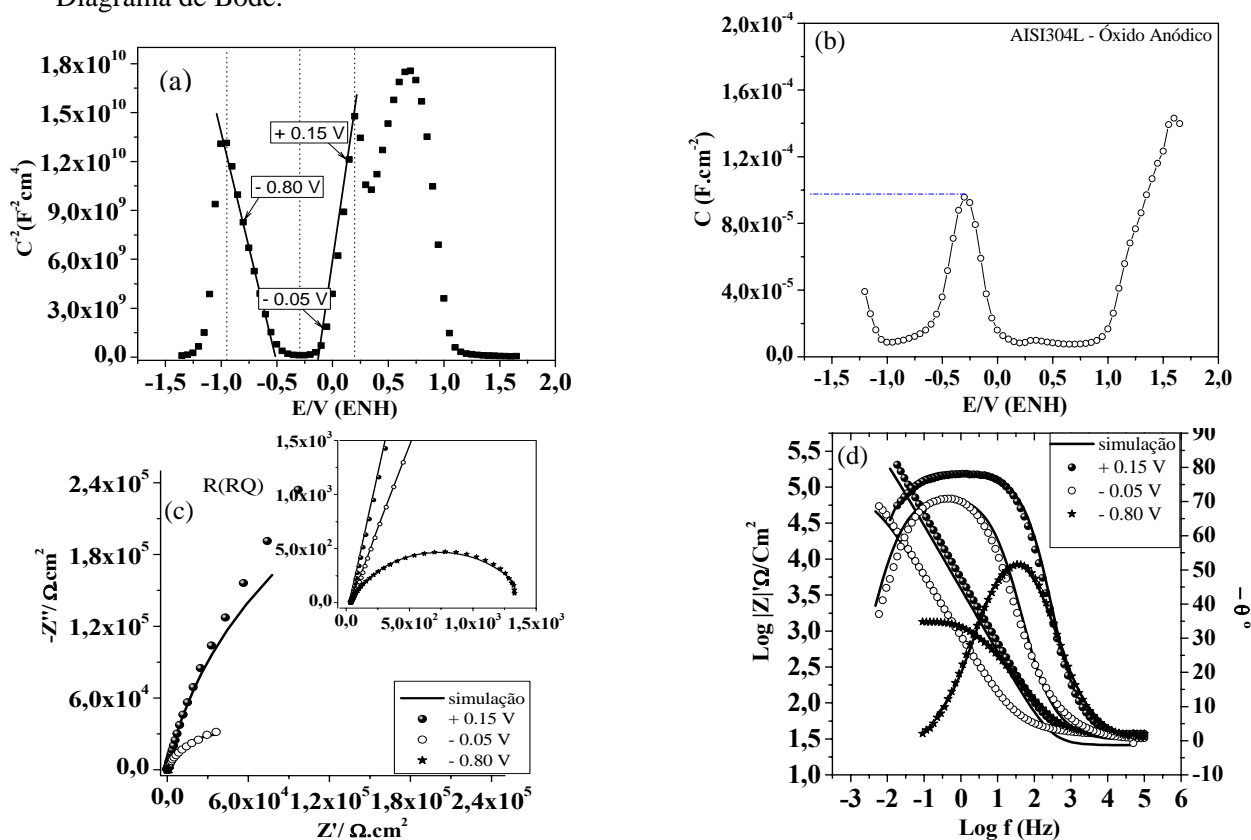


Fig. 4.19 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L com óxido anódico em solução tampão de borato (b) Gráfico *C* vs. *E* (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

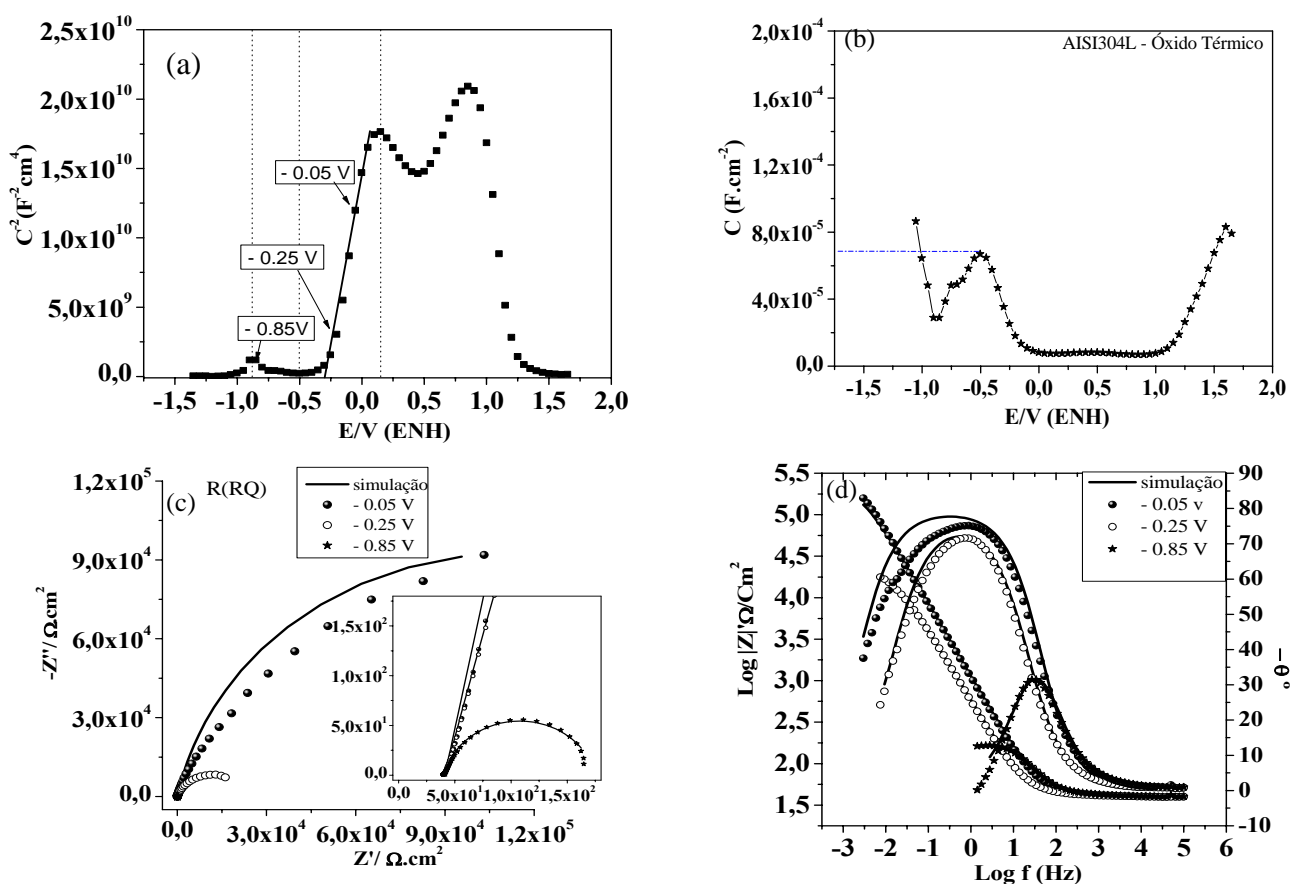


Fig. 4.20 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitas *EIE* para o AISI304L com óxido térmico em solução tampão de borato (b) Gráfico *C* vs. *E* (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

Analisando as figuras 4.18a a 4.18d observa-se apenas uma constante de tempo (τ) e um arco em Nyquist, tanto para os potenciais na região de semicondutividade tipo p ($E = -0,85$ e $-0,70$ V), quanto na de tipo n ($E = +0,05$ e $+0,15$ V). Com a variação do potencial na direção do *Ebp* a resistência aumenta mais do que três ordens de grandeza, enquanto que a capacitância (pseudo capacitância) da carga espacial aumenta quando o potencial se aproxima de *Ebp*, como esperado (tabela 4.10). Portanto, o circuito equivalente adotado foi um *R(RC)* cujos parâmetros foram simulados e apresentaram erros de *fitting* que abrangem valores entre 0,247% a 10,713%.

Observa-se ainda que o expoente *n* tem valor superior (0,87) na região n, comparado ao da região p ($\sim 0,80$), para o que não se tem até o presente momento uma explicação. As constantes de tempo (τ_c) respectivas à carga espacial são também superiores na região n indicando que os defeitos respectivos, isto é, doadores de elétrons, necessitam de um tempo maior para entrarem em equilíbrio quando o potencial é oscilado. Os valores das τ_c , em geral, aumentam quando o potencial se aproxima do *Ebp*, refletindo o comportamento de *Rc* e *Qc* que aumentam nesta direção.

Para o óxido de anodização, figuras 4.19a a 4.19d, também é observada apenas uma constante de tempo. O potencial aplicado de $-0,80$ V se situa na região de semicondutividade do tipo p e os potenciais $-0,05$ e $+0,15$ V na do tipo n. Para este óxido R_c e τ_c diminuem e Q_c aumenta na direção do E_{bp} . Os mesmos comportamentos observados para o óxido anódico se repetem para o óxido térmico, onde o potencial de $-0,85$ V se situa na região de semicondutividade do tipo p e os potenciais $-0,25$ e $-0,05$ V na do tipo n, com maiores resistências na região n e expoentes n com valores praticamente iguais. Dessa forma, o circuito equivalente que melhor se adaptou para os três tipos de óxidos esta apresentado na figura 4.21, o modelo proposto foi $R_s(RQ)$. Onde R_s é a resistência da solução, Q_c representa a soma das capacitâncias relacionadas ao filme de óxido, e a dupla camada de Helmholtz e R_c é a resistência associada aos processos de transporte de carga no filme ^[47].

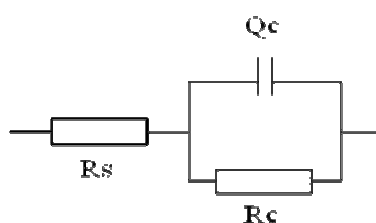


Fig. 4.21 Circuito equivalente de modelo de sistema eletroquímico para uma camada quase homogênea - $R_s(RQ)$ ^[46].

Na Tabela 4.10 estão sumarizados os resultados de simulação para o aço AISI304L com óxido natural, anodizado e térmico em solução tampão de borato nos potenciais obtidos por Mott-Schottky.

Tabela 4.10 Simulação para o aço AISI304L em solução tampão de borato nos diferentes potenciais

Aço inoxidável AISI304L	p ou n	E (V)	$R_s / (\Omega.cm^2)$	$R_c / (k\Omega.cm^2)$	$Q_c / (\mu F.cm^2)$	n	$\tau_c / (s)$
Óxido natural	n	+ 0,15	36,7	578	43	0,87	24,9
	n	+ 0,05	36,9	1991	54,5	0,87	108,5
	p	- 0,70	35,0	6,55	83,2	0,79	0,55
	p	- 0,85	34,8	0,30	73,4	0,80	0,022
Óxido anódico	n	+ 0,15	37,1	689	50,7	0,88	34,9
	n	- 0,05	38,9	79,2	254	0,82	20,1
	p	- 0,80	37,0	1,40	86,8	0,75	0,12
Óxido térmico	n	- 0,05	41,8	158	179	0,88	28,3
	n	- 0,25	41,2	21,7	357	0,85	7,70
	p	- 0,85	40,5	0,13	148	0,86	0,02

4.4.2 Aço inoxidável AISI304L em LI Seco

A seguir, nas figuras 4.22a a 4.22d, 4.23a a 4.23d e 4.24a a 4.24d são apresentados e discutidos os resultados de Mott-Schottky e *EIE* para os aços inoxidáveis AISI304L com óxido natural, anódico e térmico respectivamente.

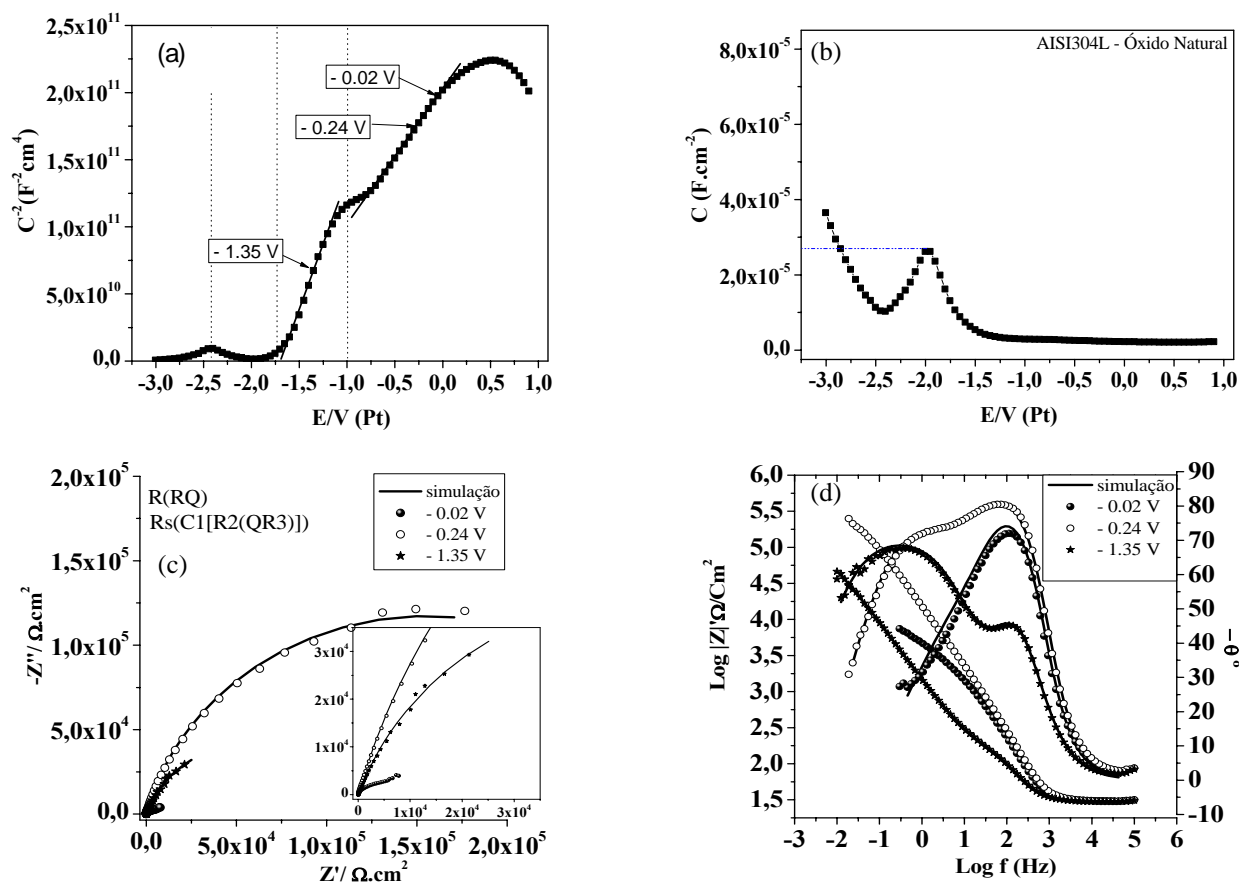


Fig. 4.22 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L com óxido natural em LI seco (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

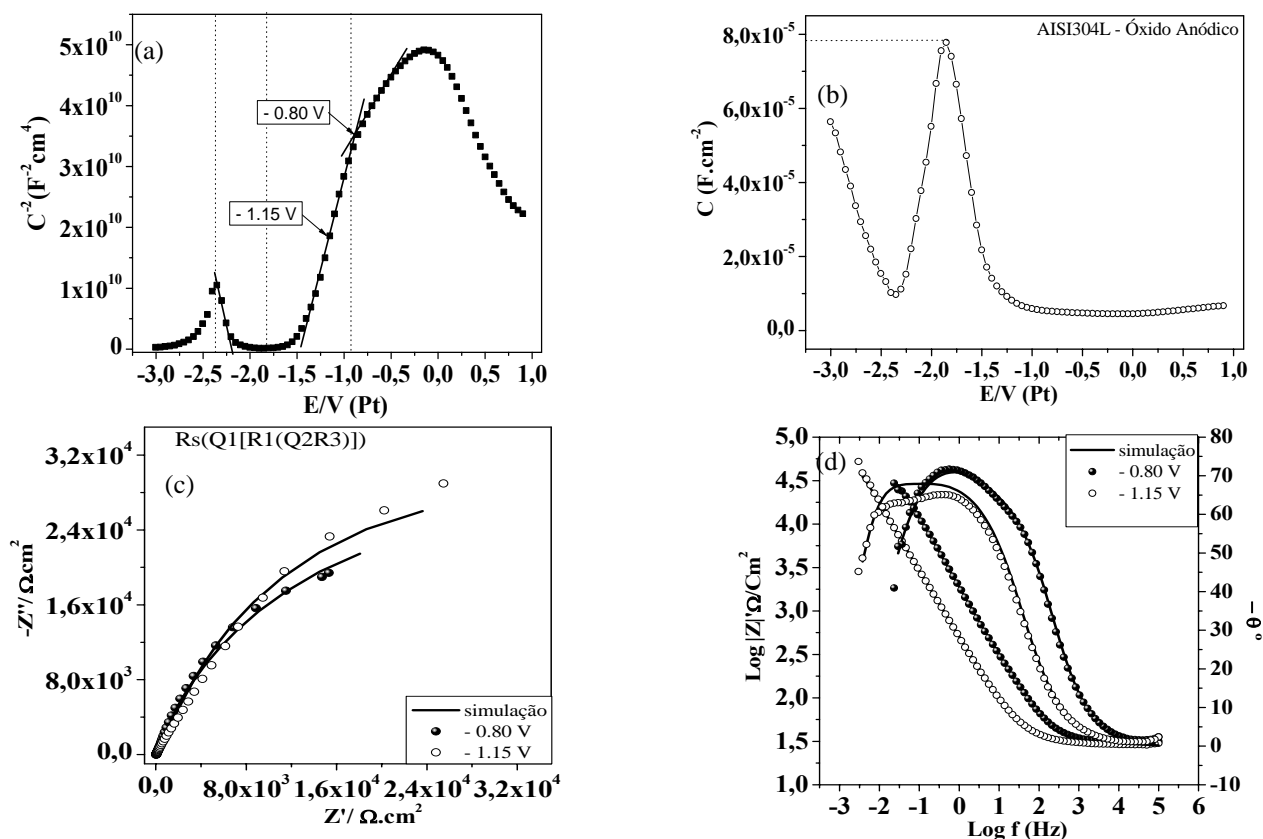


Fig. 4.23 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L com óxido anodizado em LI seco (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

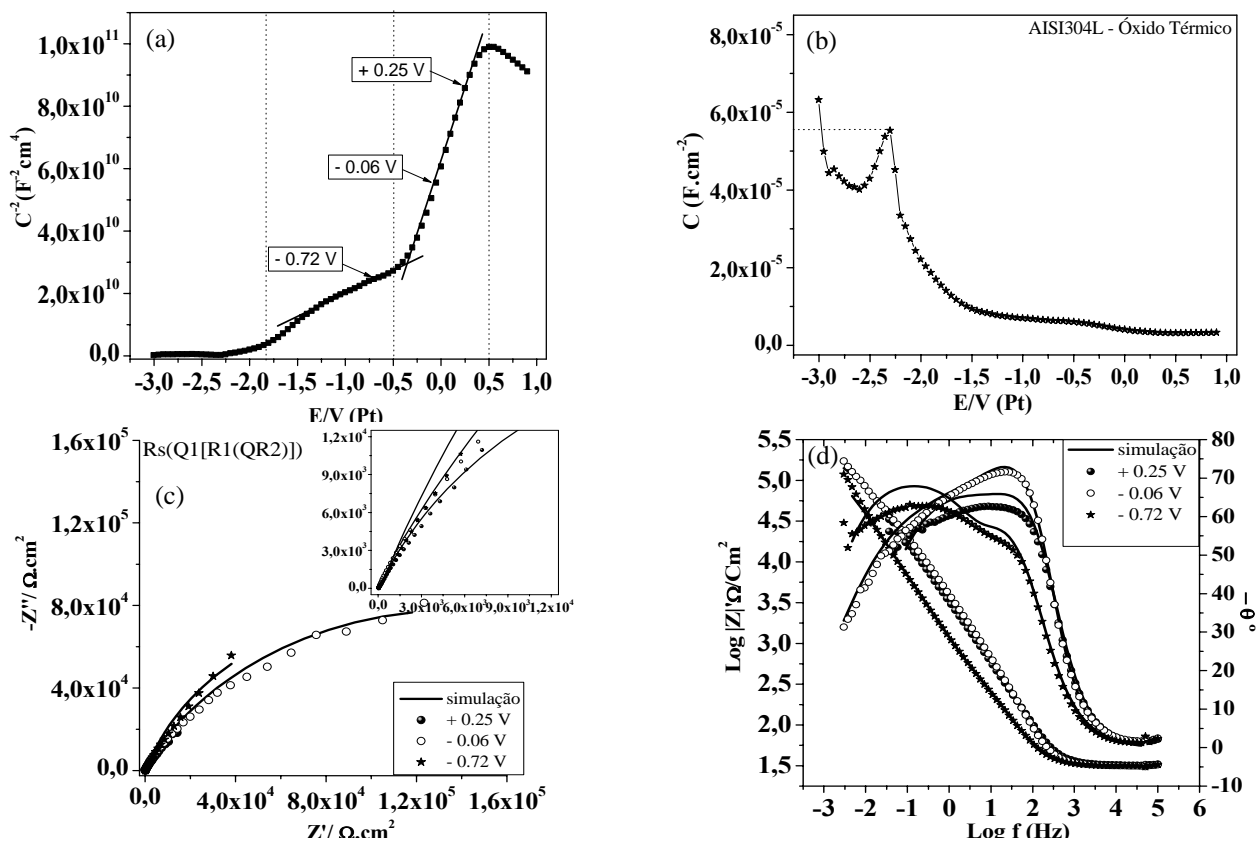


Fig. 4.24 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L com óxido térmico em LI seco (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

Pela análise das figuras 4.22a a 4.22d é possível dizer que o primeiro potencial aplicado de -1,35 V se encontra nitidamente em região de semicondutividade do tipo n. Observa-se a existência de duas constantes de tempo, diferente do observado em solução tampão de borato, e com caráter capacitivo. Para um potencial maior na segunda região linear do gráfico de MS de potencial -0,24 V ainda se percebe uma segunda constante de tempo, a qual tende a desaparecer, quando o potencial se aproxima da região de injeção de elétrons e desaparecimento do comportamento semicondutor.

Pode-se constatar ainda que as constantes de tempo têm valores que se manifestam em torno de 100 Hz e 1 Hz, sendo que a constante de tempo da região de 1 Hz desaparece quando se abandona a região de Mott-Schottky. As constantes de tempo calculadas (tabela 4.11) são de 14,8 e 2,8 s na região de MS para baixa frequência e, de 5,6 e 23,7 ms para a alta frequência, onde se espera encontrar a camada de carga espacial.

Para o óxido de anodização, figuras 4.23a a 4.23d, se observa uma evidência menos nítida da existência de duas constantes de tempo, principalmente para o potencial -0,8 V no limite entre as duas regiões lineares. As constantes de tempo de alta e baixa frequência estão na ordem de décimos de segundo e são maiores do que no óxido natural. Os valores do expoente n em alta frequência são muito menores do que -1 em módulo, este fato seja talvez uma indicação da existência de elementos não previstos no circuito equivalente.

O óxido térmico, figuras 4.24a a 4.24d, apresenta igualmente duas constantes de tempo podendo, portanto, se dizer que se trata de uma consequência da medida em LI. Muito provavelmente, se forma algum filme sobre o óxido, cuja natureza não se pode ser determinada aqui.

Assim, de acordo com os diagramas experimentais obtidos, o circuito equivalente sugerido, $R_s (Q_{C1}[R_{C1}(Q_{C2}R_{C2})])$, figura 4.25, apresenta uma R_s resistência da solução, Q_{C1} representa a capacitância associada a região externa do filme passivo, Q_{C2} representa a soma das capacitâncias associadas a região interna do filme e a dupla camada e R_{C1} e R_{C2} representam as resistências relacionadas aos processos de transporte de cargas no filme.

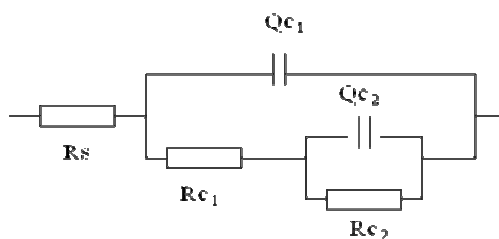


Fig. 4.25 Circuito equivalente de modelo de sistema eletroquímico duas camadas quase homogêneas, com estrutura sanduíche - $R_s(Q_{c1}[R_{c1}(Q_{c2}R_{c2})])$ ^[46].

A tabela 4.11 mostra os valores calculados dos elementos dos circuitos equivalentes $R(RQ)$ e $R_s(Q_{c1}[R_{c1}(Q_{c2}R_{c2})])$, para o aço inoxidável em estudo representados nos diagramas de *EIE*. Ainda na tabela 4.11 estão sumarizados os resultados de simulação para o aço AISI304L com óxido natural, anodizado e térmico em LI seco nos potenciais obtidos por Mott-Schottky.

Tabela 4.11 Simulação para o aço AISI304L em LI seco nos diferentes potenciais

Aço inoxidável AISI304L	E (V)	$R_s / (\Omega.cm^2)$	$R_{c1} / (k\Omega.cm^2)$	$Q_{c1} / (\mu F.cm^{-2})$	$R_{c2} / (k\Omega.cm^2)$	$Q_{c2} / (\mu F.cm^{-2})$	n_1	n_2	$\tau_1 / (s)$	$\tau_2 / (s)$
Óxido natural	- 0,02	32,9	1,38	6,39	-	-	0,61	-	0,0088	-
	- 0,24	30,7	4,30	5,52	314	8,93	0,98	0,74	0,0237	2,8
	- 1,35	29,6	0,19	29,3	115	129	0,90	0,78	0,0056	14,8
Óxido anódico	- 0,80	30,4	0,07	877	64,0	116	0,68	0,83	0,064	7,4
	- 1,15	29,2	3,57	900	57,4	834	0,68	0,95	3,2	47,9
Óxido térmico	+ 0,25	32,3	0,99	33,6	59,8	48,2	0,89	0,65	0,030	2,9
	- 0,06	31,9	3,53	25,0	279	46,0	0,95	0,61	0,088	12,8
	- 0,72	31,2	0,10	321	208	209	0,86	0,78	0,032	43,5

4.4.3 Aço inoxidável AISI304L em LI com Diferentes Concentrações de Água

A seguir, nas figuras 4.26a a 4.26d, 4.27a a 4.27d e 4.28a a 4.28d são apresentados e discutidos os resultados de Mott-Schottky e *EIE* para o aço inoxidável AISI304L anodizado em LI com 0,1%, 0,5% e 1,0% de água.

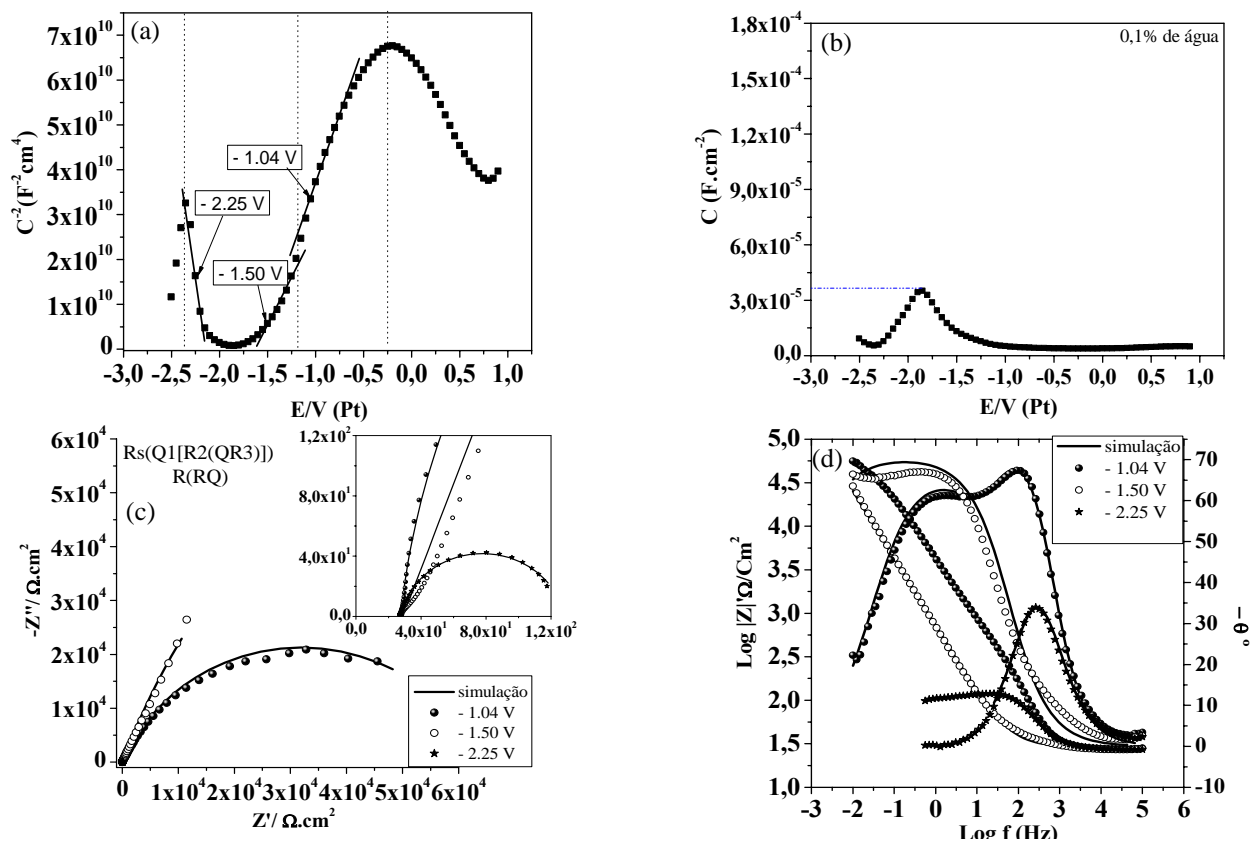


Fig. 4.26 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L anodizado em LI com 0,1% de água (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

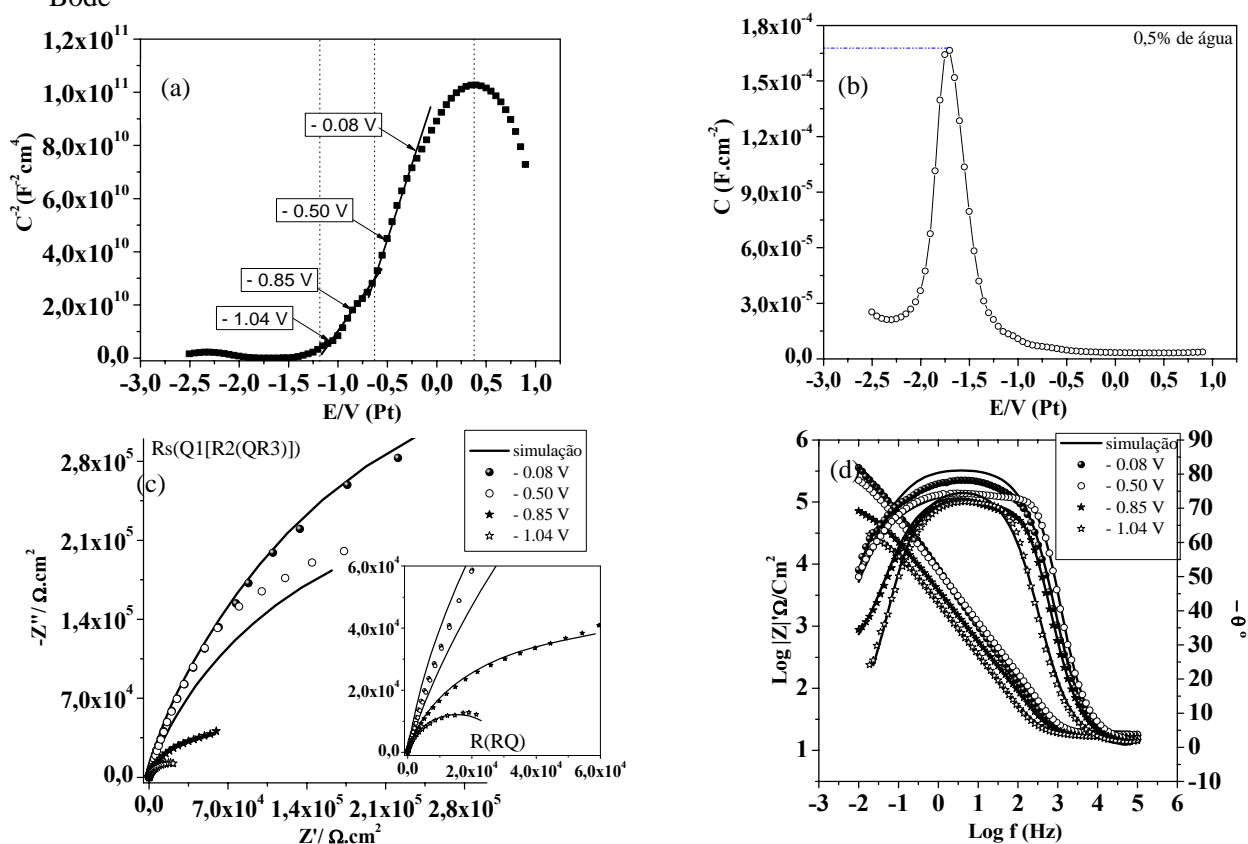


Fig. 4.27 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI304L anodizado em LI com 0,5% de água (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

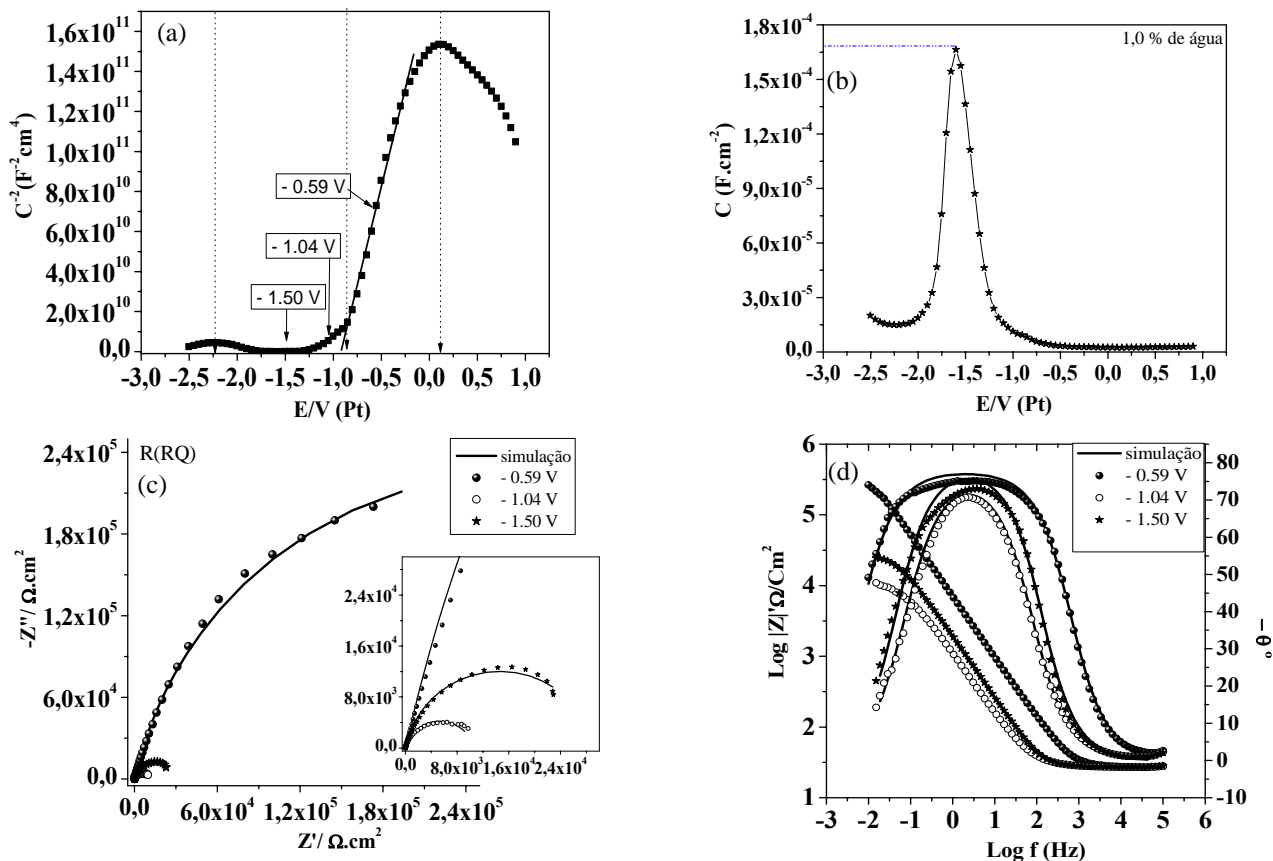


Fig. 4.28 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitas *EIE* para o AISI304L anodizado em LI com 1,0% de água (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

As figuras 4.26a a 4.26d mostram que apenas o potencial de $-1,04$ V apresenta duas constantes de tempo com valores em torno de 100 Hz e 1 Hz. Os potenciais de $-1,50$ V que se encontra na região de semicondutividade do tipo n e $-2,25$ V na região tipo p, apresentam constantes em torno de $0,1$ Hz e 1000 Hz. As constantes de tempo calculadas para o potencial de $-1,04$ V, tabela 4.12, são de $2,9$ s para baixa frequência e, de $0,012$ s para alta frequência, na qual acredita-se estar medindo a camada de carga espacial. O potencial aplicado de $-2,25$ V apresenta uma leve indutância que pode estar associada a utilização de fios muito longos ou retorcidos durante o procedimento laboratorial. Pode-se observar ainda, nos valores da tabela 4.12, que quando a variação de potencial se aproxima do E_{bp} ($E = -1,5$ V) o valor da capacitância aumenta, pois nesta região esta sendo medida a capacitância da dupla camada e não a capacitância da carga espacial.

Para o eletrólito com 0,5% de água no LI as figuras 4.27a a 4.27d mostram que também apenas um dos potenciais aplicados, $-0,50$ V, apresenta duas constantes de tempo muito discretas com valores em torno de $0,1$ Hz e 100 Hz, e constantes calculadas de $0,0058$ s e $12,7$ s para alta e baixa frequências respectivamente. Os demais potenciais

apresentam todos apenas uma constante de tempo em torno de 10 Hz e constantes calculadas que se encontram em alta frequência.

Se compararmos o aço inoxidável AISI304L anódico em LI com 0% a 1,0% de água podemos constatar que o aumento da concentração de água acarreta o desaparecimento de uma das constantes de tempo, logo o óxido do aço inoxidável tem suas propriedades eletrônicas determinadas apenas pela capacitância da dupla camada. Por este motivo o circuito equivalente adotado para todos os potenciais em LI com 1,0% de água foi um $R(RQ)$. Para as demais concentrações de água no LI com potenciais que apresentaram duas constantes de tempo o circuito utilizado foi um $Rs(Qc_1[Rc_1(Qc_2Rc_2)])$. Em altas frequências o expoente n assume maiores valores com a adição de água do que em LI seco, sendo estes valores mais próximos a -1 em módulo, indicando que seja correta a existência dos parâmetros previstos pelo circuito equivalente.

A tabela 4.12 mostra ainda que, a adição de água no LI, não acarretou influencia significativa nos valores obtidos para as medidas de Rs , por isso estes valores apresentam mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.12 Valores calculados dos elementos de circuitos equivalentes do aço AISI304L anodizado para as diferentes concentrações de água no LI nos potenciais analisados.

Eletrólito LI com	E (V)	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{C1} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{C1} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{C2} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{C2} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	n_2	$\tau_1 / (\text{s})$	$\tau_2 / (\text{s})$
0,1 % de água	- 1,04	27,7	0,90	13,6	63,5	45,8	0,95	0,70	0,012	2,9
	- 1,50	28,9	25,9	334	-	-	0,78	-	8,65	-
	- 2,25	27,2	0,10	29,6	-	-	0,88	-	0,0029	-
0,5 % de água	-0,08	20,0	3,62	20,8	-	-	0,91	-	0,075	-
	-0,50	18,2	0,60	9,70	653	19,4	0,97	0,72	0,0058	12,7
	-0,85	16,4	7,60	31,0	-	-	0,91	-	0,235	-
	-1,04	16,4	3,06	86,2	-	-	0,86	-	0,264	-
1,0 % de água	-0,59	26,7	5,56	28,7	-	-	0,86	-	0,158	-
	-1,04	27,3	10,6	18,4	-	-	0,85	-	0,195	-
	-1,50	26,7	29,2	10,4	-	-	0,88	-	0,300	-

4.4.4 Aço inoxidável AISI420 em Solução tampão de borato

A seguir, nas figuras 4.29a a 4.29d e 4.30a a 4.30d são apresentados e discutidos os resultados de Mott-Schottky e EIE para os aços inoxidáveis AISI420 com óxido anódico e térmico respectivamente.

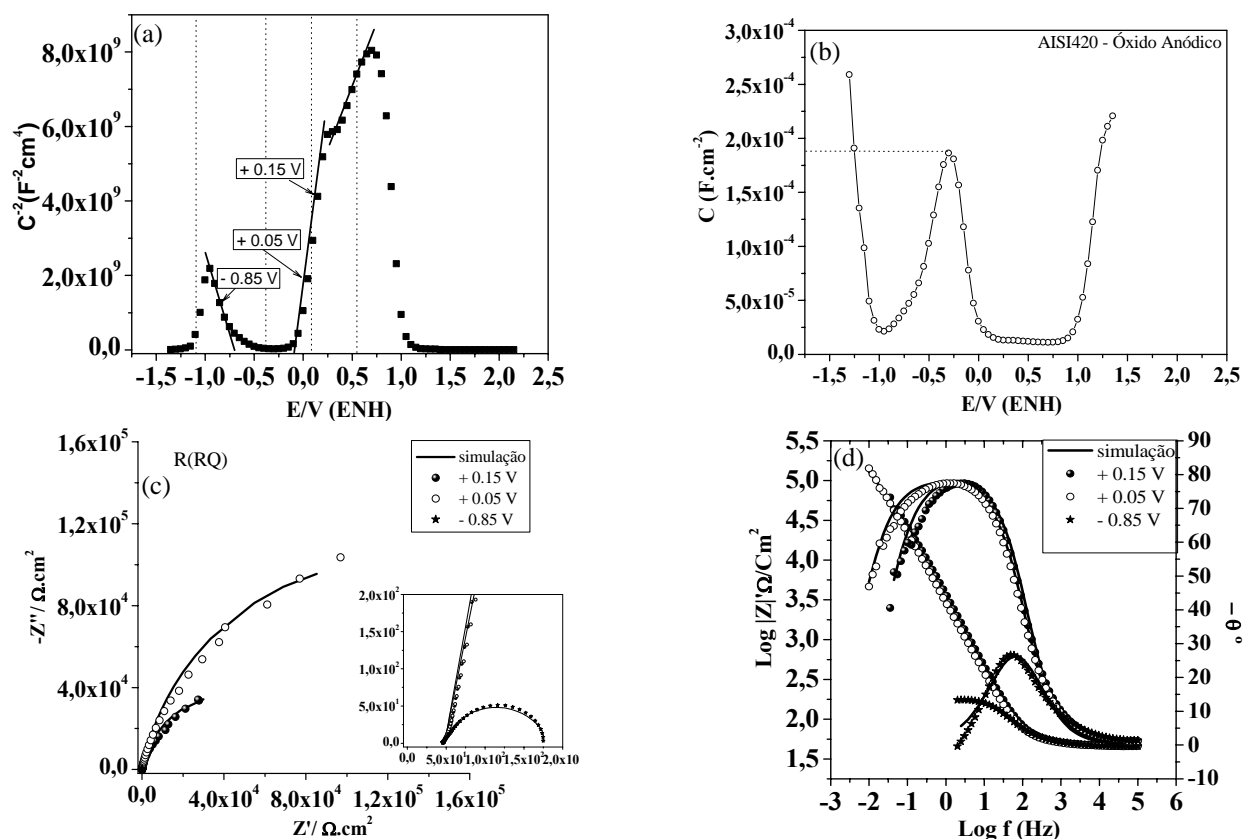


Fig. 4.29 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI420 com óxido anódico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

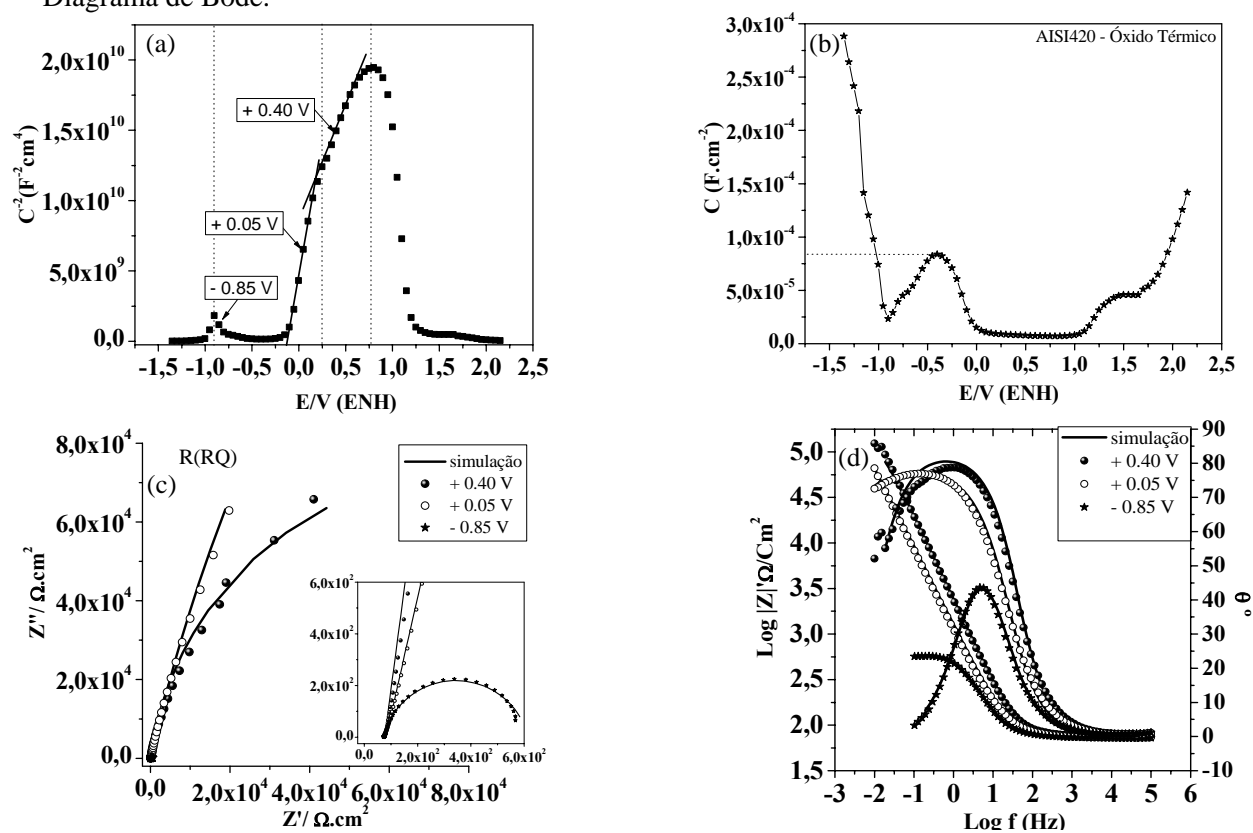


Fig. 4.30 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI420 com óxido térmico em solução tampão de borato (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode

Com a análise das figuras 4.29a a 4.29d do óxido de anodização constata-se que apenas um arco de Nyquist e uma constante de tempo estão presentes para os potenciais nas regiões de semicondutividade do tipo p ($E = -0,85$ V) e do tipo n (+0,15 e +0,05 V). A constante de tempo do potencial de -0,85 V encontra-se em torno de 100 Hz e apresenta valor calculado de 0,016 s. Já as constantes de tempo dos potenciais de +0,15 e +0,05 V encontram-se entre 1 e 10 Hz com valores calculados de 4,53 e 16,6 s superiores na região *n* indicando que, assim como no AISI304L em solução tampão, os doadores de elétrons no AISI420, também necessitam de um tempo maior para entrarem em equilíbrio com a mudança do potencial. O expoente *n* também apresenta valores superiores na região *n* se comparado a região *p*. A variação do potencial na direção do *E_{bp}* ocasiona um aumento nos valores de *R_c* e *Q_c* como mostra a tabela 4.13.

Para o óxido térmico, figuras 4.30a a 4.30d, também é observada apenas uma constante de tempo. Os mesmos comportamentos observados para o óxido anódico, isto é, o aumento da *Q_c* e τ_c na direção do *E_{bp}* se repetem para o óxido térmico com valores de constantes de tempo calculados, em geral, maiores do que o óxido anódico, mas valores de *R_c* que diminuem na direção do *E_{bp}* como mostra a tabela 4.13. Pode-se observar ainda que o potencial aplicado de +0,40 V, região de semicondutividade do tipo *n*, encontra-se na segunda região linear do gráfico de *MS* onde o comportamento semicondutor tende a desaparecer.

O circuito equivalente que melhor se adaptou para os dois tipos de óxidos foi um *R_s* (RQ) cujos parâmetros foram simulados e estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4.13 Simulação para o aço AISI420 em solução tampão de borato nos diferentes potenciais.

Aço inoxidável AISI420	p ou n	E (V)	$R_s / (\Omega.cm^2)$	$R_{C1} / (k\Omega.cm^2)$	$Q_{C1} / (\mu F.cm^{-2})$	n	$\tau_c / (s)$
óxido anódico	n	+ 0,15	48,1	85,7	52,9	0,89	4,53
	n	+ 0,05	47,7	245	67,7	0,88	16,6
	p	- 0,85	46,8	0,13	126	0,79	0,016
óxido térmico	n	+ 0,40	76,9	165	76,2	0,92	12,6
	n	+ 0,05	81,9	86,2	162	0,86	13,96
	p	- 0,85	73,2	0,54	255	0,87	0,14

4.4.5 Aço inoxidável AISI420 em LI seco

A seguir, nas figuras 4.31a a 4.31d e 4.32a a 4.32d são apresentados e discutidos os resultados⁽⁹⁾ de Mott-Schottky e *EIE* para os aços inoxidáveis AISI420 com óxido anódico e térmico respectivamente.

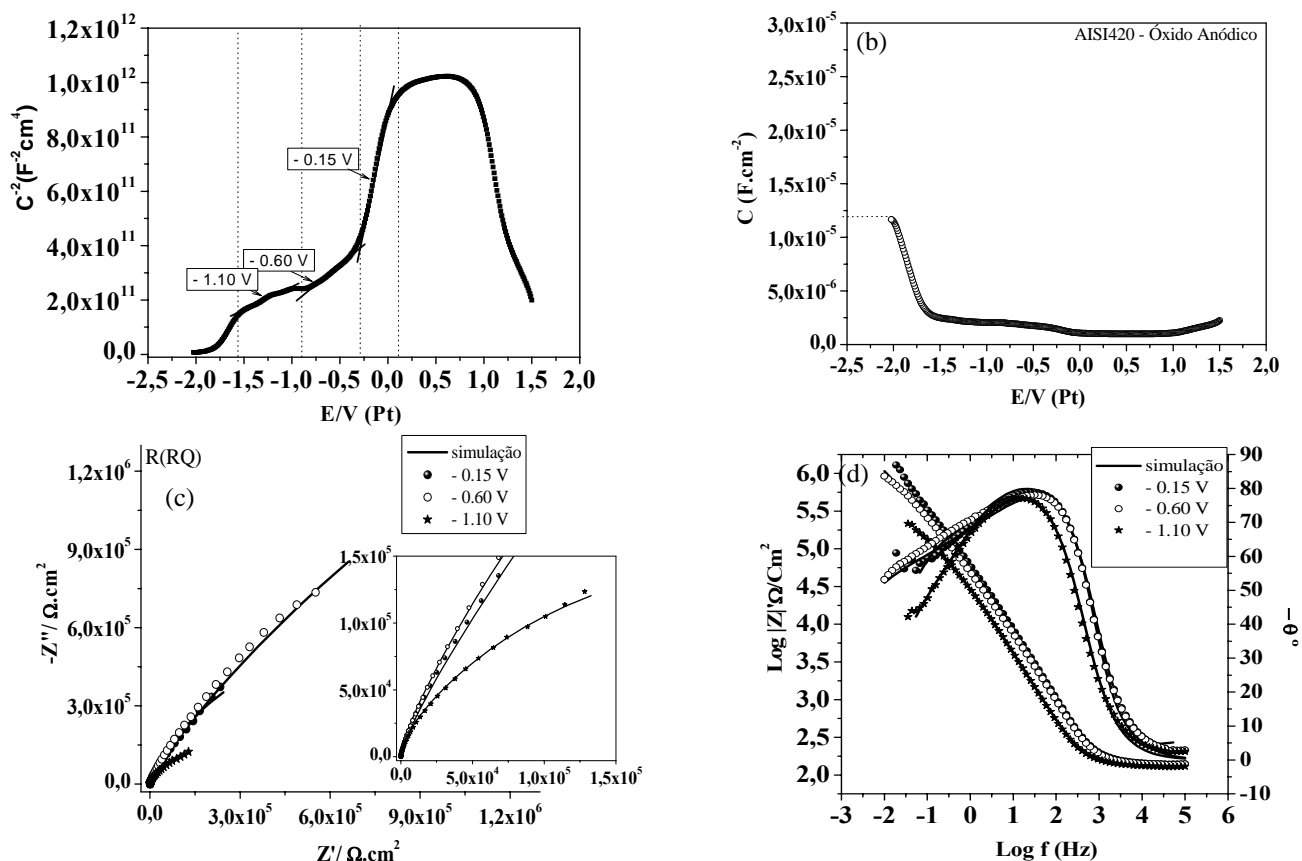


Fig. 4.31 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitos *EIE* para o AISI420 com óxido anódico em LI seco (b) Gráfico *C* vs. *E* (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

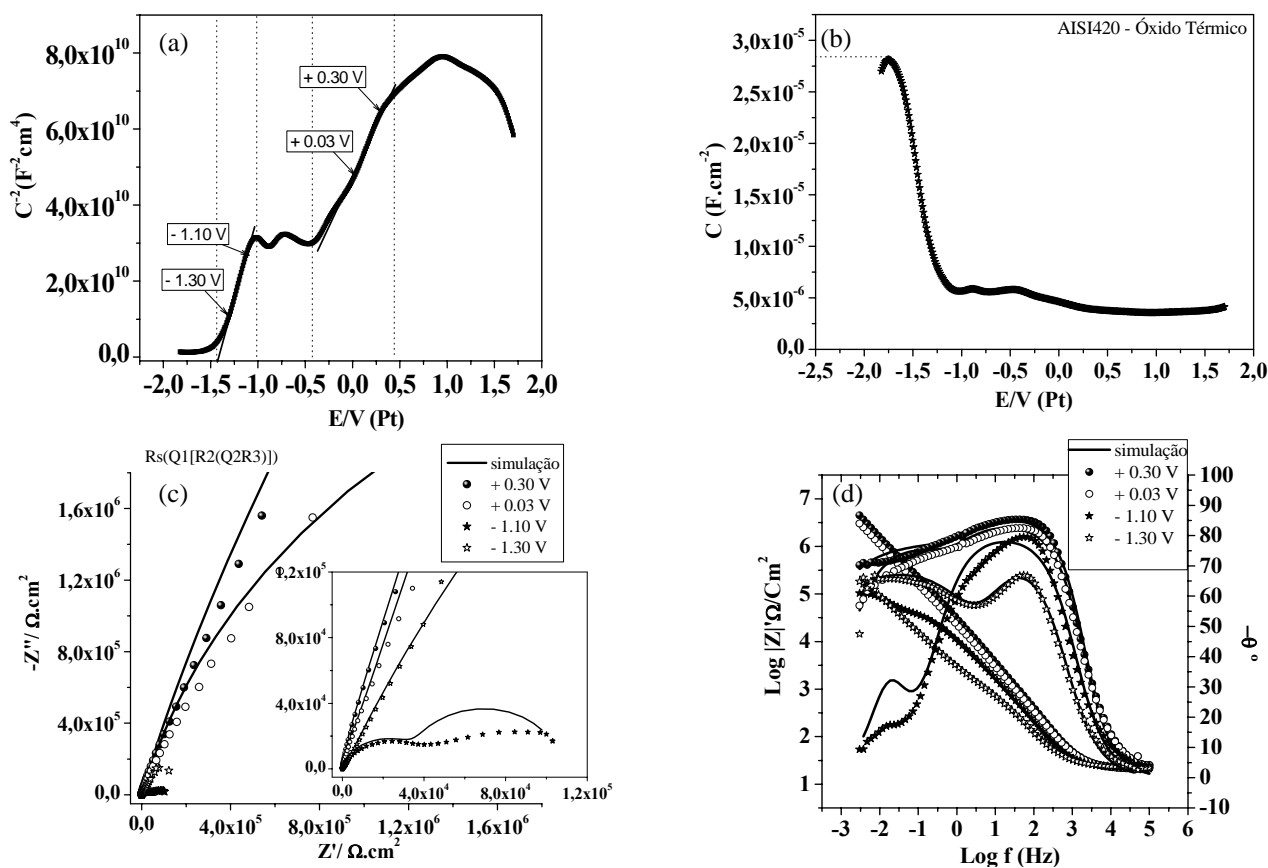


Fig. 4.32 (a) Gráfico de MS indicando os potenciais nos quais foram feitas *EIE* para o AISI420 com óxido térmico em LI seco (b) Gráfico C vs. E (c) Diagrama de Nyquist e (d) Diagrama de Bode.

As figuras 4.31a a 4.31d mostram que todos os potenciais aplicados encontram-se na região de semicondutividade do tipo n e apresentam apenas uma constante de tempo entre 10 e 100 Hz, comportamento não evidenciado ainda em eletrólito LI e, que apesar de nossos estudos, não pode ser justificado. Portanto, o circuito equivalente utilizado no óxido anódico foi um $R(RQ)$. As constantes de tempo calculadas aumentam conforme os potenciais aplicados se tornam mais negativos e os valores do expoente n diminuem, como mostra a tabela 4.14, logo os doadores de elétrons, os defeitos, entram em equilíbrio num tempo maior quando o potencial é de -1,10 V. A resistência e a capacitância também aumentam na direção do potencial mais negativo aplicado.

Pela análise das figuras 4.32a a 4.32d é possível dizer que, como no óxido anódico, todos os potenciais aplicados também se encontram na região de semicondutividade do tipo n. Observa-se a existência de duas constantes de tempo muito discretas para os potenciais de +0,30 e +0,03 V e evidentes para -1,10 e -1,30 V. Pode-se constatar ainda que as constantes de tempo têm valores que se manifestam em torno de 100 Hz e 0,01 Hz, sendo as calculadas (tabela 4.14) para alta frequência com valores levemente superiores do

que o óxido anódico. Assim, de acordo com os diagramas experimentais obtidos, o circuito equivalente sugerido foi um $Rs (Qc_1[Rc_1(Qc_2Rc_2)])$.

Tabela 4.14 Simulação para o aço AISI420 em LI seco nos diferentes potenciais.

Aço inoxidável AISI420	E (V)	Rs / ($\Omega.cm^2$)	R _{C1} / ($k\Omega.cm^2$)	Q _{C1} / ($\mu F.cm^{-2}$)	R _{C2} / ($k\Omega.cm^2$)	Q _{C2} / ($\mu F.cm^{-2}$)	n ₁	n ₂	τ_1 / (s)	τ_2 / (s)
óxido anódico	- 0,15	142	11,2	2,44	-	-	0,83		0,027	
	- 0,60	101	14,8	2,61	-	-	0,80		0,039	
	- 1,10	132	17,2	4,30	-	-	0,79		0,074	
óxido térmico	+ 0,30	21,9	14,4	5,06	50600	2,15	0,96	0,70	0,073	108,8
	+ 0,03	21,7	10,7	7,08	7180	3,08	0,93	0,75	0,076	22,11
	- 1,10	21,7	3,26	15,49	646	214	0,89	0,77	0,051	138,2
	-1,30	23,3	2,23	35,33	2016	59,7	0,85	0,73	0,079	120,3

Apesar dos circuitos propostos não considerarem, com exatidão, toda a complexidade de um filme constituído por diferentes óxidos metálicos semicondutores, como por exemplo, condutividade ao longo de sua espessura ou sofrer vários processos eletroquímicos simultâneos, estes circuitos equivalentes foram adotados neste trabalho por terem sido os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, pelo fato de que, seus elementos de circuito apresentarem os menores erros relativos.

Constata-se com as análises de impedância que, os valores obtidos para as capacitâncias dos filmes passivos são consideravelmente elevados, se levarmos em conta que os valores típicos para semicondutores clássicos, tipo Si e Ge, com densidade de dopantes em torno de $10^{16} cm^{-3}$, variam entre 0,001 e $1 \mu F/cm^2$ [49]. No entanto, os valores encontrados em nosso estudo podem ser explicados considerando a alta densidade de dopantes ($10^{20} cm^{-3}$) apresentada pelos filmes passivos, conforme mostrado nas análises Mott-Schottky.

5. CONCLUSÕES

1) Os voltamogramas cíclicos em platina com velocidades de varredura de 50 mV/s, 10 mV/s e 1 mV/s nos eletrólitos solução tampão de borato, LI seco e LI com concentrações de água de 0,1%, 0,5% e 1,0%, apresentaram valores de densidade de corrente máxima anódica bastante baixos para LI seco, que aumentam conforme a concentração de água no LI, apresentando os maiores valores para solução tampão de borato. Estes aumentos de densidades de corrente se tornam cada vez menores a medida que a taxa de varredura diminui, evidenciando a importância do tempo nos processos de oxidação-redução. O aumento da quantidade de água no LI, além de ocasionar o aumento das densidades de corrente anódica, diminui as janelas de potenciais no LI, sendo o menor intervalo de potencial pertencente à solução tampão de borato, comprovando a ação da água como uma impureza no LI;

2) As densidades de cargas normalizadas, isto é, as capacitâncias diferenciais anódicas e catódicas apresentam, para um mesmo intervalo de potencial, valores de capacitância para a dupla camada que aumentam com a quantidade de água no LI. As capacitâncias diferenciais catódicas apresentam uma pequena diminuição nas velocidades de 1 e 10 mV/s, justificada pela diminuição da capacitância da dupla camada com o aumento da quantidade de água;

3) Voltamogramas cíclicos em AISI304L com óxido natural, anódico e térmico, em solução tampão de borato a 1 mV/s mostraram regiões de passividade de -0,5 V até +0,5 V, corrente de passividade de +0,001 mA/cm² e transição passiva-transpassividade em torno de +0,5 V, muito similares para os três óxidos. O AISI304L anódico em LI seco, apresentou em sua curva voltamétrica uma janela de potencial de 1,4V, constatando a existência de uma grande janela eletroquímica frente a solução aquosa e, devido a possibilidade de trocas iônicas com o aço inoxidável, um intervalo de potencial maior do que em platina;

4) Medidas de capacitância em solução tampão de borato e LI seco para os filmes com óxido natural, anódico e térmico no AISI304L, revelaram que os mesmos se comportam como semicondutores do tipo p e n. As capacitâncias, em ambos os eletrólitos,

caracterizam a existência de uma região de potenciais de banda plana, em torno de $-0,5\text{ V}$ a 0 V para solução aquosa e $-2,0\text{ V}$ para solução não-aquosa, nos quais os óxidos se comportam como condutores. Os maiores valores de capacitância são apresentados em solução tampão de borato, cerca de duas vezes maiores do que em LI seco para os mesmos tipos de óxidos. Os valores de dopantes apresentam semelhança entre os eletrólitos e os valores de E_{bp} absolutos dos dois eletrólitos encontram-se separados por $1,5\text{ V}$, referente ao fio de platina utilizado como eletrodo de referência para o LI. A presença de um segundo nível doador no LI seco é constatada através das curvas de Mott-Schottky, devido sua grande janela de potencial e estabilidade eletroquímica;

5) A análise de Mott-Schottky para o AISI304L anódico em LI com adições de água mostra que, para as três diferentes concentrações há comportamento semicondutor em torno de $-2,0\text{ V}$. O aumento na concentração de água não ocasiona decomposição no LI e não acarreta variação na janela de potencial. Por outro lado, os valores de capacitância aumentam e a densidade de doadores (N_d) diminui e tendem a apresentar apenas um nível doador quando a quantidade máxima de água, $1,0\%$, esta adicionada no LI;

6) O AISI420 mostra através das curvas de Mott-Schottky, para o óxido anódico e térmico, a presença de um nível doador mais profundo em solução tampão de borato, que pode estar associado à composição da liga ou do óxido formado. Os valores de capacitância diminuem com o aumento da área do óxido, logo o espessamento do dielétrico ocasiona modificações na dupla camada. Para o AISI420 anódico e térmico em LI seco os resultados dos valores de capacitância apresentam um aumento quando a área do óxido aumenta, indicando que há diferentes distribuições de carga para cada óxido;

7) Os ensaios de EIE para o AISI304L, dos três tipos de óxidos, em solução tampão de borato mostraram apenas uma constante de tempo e um arco Nyquist tanto para as regiões de semicondutividade do tipo p quanto do tipo n. As constantes de tempo referentes a carga espacial apresentam os maiores valores para a região n indicando que os doadores de elétrons, os defeitos, necessitam de um tempo maior para entrarem em equilíbrio quando se oscila o. Os valores de τ_c , R_c e Q_c aumentam quando se aproximam do E_{bp} para o óxido natural, mas R_c e τ_c diminuem na direção do E_{bp} para os outros dois óxidos. Para o AISI304L em LI seco há o aparecimento de duas constantes de tempo com

caráter capacitivo. No caso do óxido anódico, estas constantes são pouco evidentes, mas apresentam maiores valores do que o óxido natural;

8) Os resultados obtidos por *EIE* para AISI304L anódico em LI com diferentes concentrações de água, constatam que a adição de água ocasiona o desaparecimento de uma das constantes de tempo e com isso as propriedades eletrônicas do óxido no aço inoxidável são determinadas apenas pela capacitância da dupla camada. Por este motivo o circuito equivalente adotado foi um RQ e os potenciais que apresentaram duas constantes de tempo utilizou-se um $RQRQ$;

9) Em AISI420 anódico e térmico em solução aquosa os ensaios *EIE* apresentam características muito semelhantes ao AISI304L no mesmo eletrólito. Apenas um arco Nyquist e uma constante de tempo com valores superiores para a região n. R_c , Q_c e τ_c que aumentam na direção do *Ebp*, mas valores de R_c e Q_c que diminuem na direção do *Ebp* para o óxido térmico que, em geral, apresenta as maiores constantes de tempo calculadas. Um comportamento antes não observado para a solução aquosa foi o aparecimento de uma segunda região linear nos dois tipos de óxidos, que pode ser justificada pela composição química da liga do aço 420. Nos resultados obtidos para o AISI420 em LI seco todos os potenciais aplicados encontram-se na região de semicondutividade do tipo p. O óxido anódico apresenta apenas uma constante de tempo comportamento não evidenciado ainda em eletrólito LI. No óxido térmico as duas constantes reaparecem muito discretas para os potenciais positivos e evidentes para os potenciais negativos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering Materials: Properties and Selection**. New Jersey: Prentice Hall Inc. (2000).
- [2] CHIAVERINI, V. **Processos de Fabricação e Tratamentos** v. 3. São Paulo: McGraw-Hill (1986).
- [3] SILVA, A. L. V. DA C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Blucher (2006).
- [4] MARCUS, P.; MAURICE, V. Passivity of Metals and Alloys. **Material Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation** v. 1, R. W. Caren, P. Hasen e E. J. Kramer Eds. (2000).
- [5] HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels. **Journal of the Electrochemical Society** 145, p. 3821 (1998).
- [6] HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels. **Corrosion Science** 37, p. 1809 (1995).
- [7] FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M.; HAKIKI, N. E.; GOODLET, G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P. Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steels and Alloy 600. **Journal of Brazilian Chemical Society** 13, p. 433 (2002).
- [8] VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. São Paulo: Blucher (1970).
- [9] BENVENUTTI, E. V. **Química Inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos**. Porto Alegre: Editora da UFRGS (2006).
- [10] BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Bioanalytical Systems** 17, p.87 (1998).

- [11] DA SILVA, L. M. Eletroquímica do Estado Sólido: fundamentos sobre materiais semicondutores. **Apostila do Laboratório de Química Ambiental (LQA)**, São Paulo UNICAMP (2005).
- [12] MORENO, G. P. “Electrochemical Applications of CVC Diamond”. Dissertação de Mestrado. Universidade de Bristol, England (2002).
- [13] RAJA, K. S.; JONES, D. A. Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys. **Corrosion Science** 48, p. 1623 (2006).
- [14] DICK, L. F. P.; Métodos Eletroquímicos I. **Apostila do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia (PPGEM)**, Porto Alegre UFRGS (2009).
- [15] DI PAOLA, A. Semiconducting Properties of Passive Films on Stainless Steels. **Electrochimica Acta** 34, p. 203 (1989).
- [16] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC (2003)
- [17] SATO, N. An Overview on the Passivity of Metal. **Corrosion Science** 31, p. 1 (1990).
- [18] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais : uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC (2002)
- [19] KREYSA, G.; SCHUTZE, M. **Corrosion Handbook**. Houston: NACE – National Association of Corrosion Engineers (2004).
- [20] CRAIG, B. D.; ANDERSON, D. S. **Handbook of Corrosion Data**. Materials Park, OH: ASM International (1995).
- [21] ILEVARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science** 43, p. 485 (2001).
- [22] TAVEIRA, L. V.; FRANK, G.; STRUNK, H. P.; DICK, L. F. P. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. **Corrosion Science** 47, p.757 (2005).

- [23] TAVEIRA, L. V.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G. S.; DICK, L. F. P. Influence of Incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky Behavior of Anodic Films Formed on AISI 304L. **Corrosion Science** (a ser submetido).
- [24] YANG, M. Z.; LUO, J. L.; PATCHET, B. M. Correlation of hydrogen-facilitated pitting of AISI 304 stainless steel to semiconductivity of passive films. **Thin Solid Films** 354, p.142 (1999)
- [25] HAKIKI, N. E. Influence of surface roughness on the semiconducting properties of oxide films formed on 304 stainless steel. **Journal of Applied Electrochemistry** 38, p. 679 (2008).
- [26] GALÍNSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta** 51, p. 5567 (2006).
- [27] JÚNIOR, S. O. V. “Estudos SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) em meio de Líquido Iônico BMIPF₆ usando eletrodo de prata.”. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasil (2007).
- [28] ABBOTT, P. A.; MCKENZIE, J. K. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. **Physical Chemistry Chemical Physics** 8, p. 4265 (2006).
- [29] BAZITO, F. F. C.; KAWANO, Y.; TORRESI, R. M. Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium. **Electrochimica Acta** 52, p. 6427 (2007).
- [30] OHNO, H. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**, New York ed. H. Ohno, John Wiley & Sons (2005).
- [31] MATSUMOTO, H. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**, New York ed. H. Ohno, John Wiley & Sons (2005).
- [32] MONTEIRO, M. J.; SIQUEIRA, L. J. A.; RIBEIRO, M. C. C.; BAZITO, F. F. C.; TORRESI, R. M. Efeitos da Concentração de Li⁺ e da temperatura no sistema [BMMI] TFSI-Li⁺. **Livro de Resumos da 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, EQ-001 (2007).

- [33] HU, Y.; LI, H.; HUANG, X.; CHEN, L. Novel room temperature molten salt electrolyte based on LiTFSI and acetamide for lithium batteries. **Electrochemistry Communications** 6, p. 28 (2004).
- [34] SAKAEBE, H.; MATSUMOTO, H.; TATSUMI, K. Discharge–charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation – Effect of the structure. **Journal Power Sources** 146, p. 693 (2005).
- [35] HAYASHI, K.; NEMOTO, Y.; AKUTO, K.; SAKURAI, Y. Alkylated imidazolium salt electrolyte for lithium cells **Journal Power Sources** 146, p 689 (2005).
- [36] BARANCHUGOV, V.; MARKEVICH, E.; POLLAK, E.; SALITRA, G.; AURBACH, D. Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. **Electrochemistry Communications** 9, p. 796 (2007).
- [37] BENEDETTI, T. M.; BAZITO, F. F. C.; PONZIO, E. A.; TORRESI, R. M. Electrostatic Layer-by-Layer Deposition and Electrochemical Characterization of Thin Films Composed of MnO₂ Nanoparticles in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Langmuir* 24, p. 3602 (2008).
- [38] SILVEIRA, L. T.; BAZITO, F. F. C.; TORRESI, S. I. C. Utilização de líquidos iônicos na construção de biossensores enzimáticos. **Livro de Resumos da 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, EQ-135 (2008).
- [39] BARISCI, J. N.; WALLACE, G.G.; MACFARLANE, D.R.; BAUGHMAN, R.H. Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes. **Electrochemistry Communications** 6, p. 22 (2004).
- [40] GALE, R. J.; OSTERYOUNG, R. A. The electrical double layer at mercury in room temperature aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride ionic liquids **Electrochimica Acta** 25, p. 1527 (1980).
- [41] NANJUNDIAH, C.; MCDEVITT, S. F.; KOCH, V. R. Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces. **Journal of the Electrochemical Society** 144, p.3392 (1997).

- [42] HAKIKI, N. E.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; Da Cunha Belo, M. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. **Corrosion Science** 42, p.687 (2000).
- [43] HAMADOU, L.; KADRI A.; BOUGHRARA, D.; BENBRAHIM, N.; PETIT, J. P. Influence of oxidation time on semiconductive behaviour of thermally grown oxide films on AISI 304L. **Applied Surface Science** 252, p. 4209 (2006).
- [44] ZHANG, J.; BOND, M. A. Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids. **Analyst** 130, p.1132 (2005).
- [45] FERREIRA, R. I.; BENEDETTI, T. M.; BAZITO, F. F. C.; FERREIRA, T. L.; BERTOTTI, M.; TORRESI, R. M. Estudo do comportamento eletroquímico de íons ferro em líquido iônico. **Livro de Resumos da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, EQ-065 (2008).
- [46] JÜTTNER, K.; LORENZ, W. J.; PAATSCH, W. The Role of Surface Inhomogeneities in Corrosion Processes-Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) on Different Aluminium Oxide Films. **Corrosion Science** 29, p. 279 (1989).
- [47] SILVA, S. N. “Estudo da Corrosão no Solo de Aços para Dutos Revestidos Protegidos Catodicamente”. Dissertação de Mestrado.Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2007).
- [48] CARRANZA, R. M.; ALVAREZ, M. G. The Effect os Temperature on the Passive Film Properties and Pitting Behavior of Fe-Cr-Ni Alloy. **Corrosion Science** 38, p. 909 (1997).
- [49] SATO, N. Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes. **Corrosion Science** 45, p. 354 (1989).
- [50] **Metallography and Microstructrures** : ASM Metals Handbook Vol. 9.