

## CARACTERIZAÇÃO POR XPS DE FILMES PASSIVOS FORMADOS SOBRE AÇOS DE BAIXA LIGA EM MEIO DE BICARBONATO

Valéria Almeida Alves\*

Departamento de Farmácia-Bioquímica, Faculdades Federais Integradas de Diamantina, Rua da Glória, 187, 39100-000 Diamantina - MG, Brasil

Christopher Michael Ashton Brett

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

Maria de Fátima Montemor

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

Recebido em 5/1/04; aceito em 29/10/04; publicado na web em 4/2/05

*XPS CHARACTERIZATION OF PASSIVE FILMS FORMED ON MILD STEELS IN BICARBONATE MEDIUM.* Passive films formed in bicarbonate solutions on carbon steel, chromium steel and high speed steel have been characterized by *XPS*. The passive films formed on chromium and high speed steels showed superior protective properties than those formed on carbon steel. It was confirmed by *XPS* that the steel composition influences the passive film composition. Chromium oxide and hydroxide, as well as molybdenum and tungsten oxides and hydroxides are present in the passive film of chromium steel and high speed steel, respectively, besides iron oxide and hydroxide. The more complex composition of the oxide film on high speed steel explains its electrochemical behaviour and highest corrosion resistance.

Keywords: passive film; steel; *XPS*.

### INTRODUÇÃO

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*XPS*) utiliza um feixe incidente de raios X, o qual causa a ejeção de elétrons dos níveis do cerne dos átomos da amostra<sup>1</sup>. A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela periódica e, portanto, a análise elementar torna-se possível, dando origem ao nome espectroscopia eletrônica para análise química, *ESCA*. A energia dos elétrons é muito baixa, e somente aqueles elétrons das primeiras monocamadas podem ser detectados. Para evitar perdas de energia, é necessário executar a análise em sistemas de alto vácuo, *UHV*.

A energia do elétron ejetado é afetada pelo estado de valência do elemento, o qual também pode ser medido. Este é conhecido como o efeito do deslocamento químico e é uma das maiores potencialidades da técnica de *XPS*.

Inúmeras publicações utilizam a técnica de *XPS*, complementar aos estudos eletroquímicos e de corrosão<sup>2-5</sup>.

É bem estabelecido da literatura<sup>1-3</sup> que a adição de molibdênio (Mo) aumenta a resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis, devido ao fato que o Mo aumenta a estabilidade do filme passivo. Isso foi confirmado pela resposta eletroquímica, tal como redução na densidade de corrente crítica, um aumento na extensão da região passiva e um decréscimo nas densidades de corrente passiva e transpassiva<sup>4</sup>.

Muitos trabalhos têm abordado a modificação do filme passivo induzida pelo Mo, usando técnicas de análise *ex situ*, tais como a espectroscopia eletrônica Auger, *AES*, e a espectroscopia fotoeletrônica de raios X, *XPS*<sup>5-8</sup>. Os perfis de profundidade de concentração Auger do filme passivo mostraram que sua parte interna é composta principalmente por óxido de cromo<sup>4</sup> misturado com outras fases, tais como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou  $\text{CrOOH}$ <sup>6</sup>. Em contraste, a parte externa do filme é composta principalmente de hidróxido de ferro  $\text{FeOOH}$

e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (estrutura pseudo-espinélio). A adição de uma pequena quantidade de Mo ao aço inoxidável Fe-Cr aumentou a concentração de cromo na interface da parte interna do filme/aço<sup>8-11</sup> e, também, a razão da fase óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em relação à fase hidróxido  $\text{CrOOH}$  ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ <sup>10,12</sup>.

A caracterização por *XPS* e *AES* do filme passivo formado sobre o aço inoxidável comercial AISI 316L em água do mar artificial, durante 600 h no potencial de circuito aberto, revelou a existência de uma camada muito fina de óxidos de cromo<sup>13</sup>. A parte interna do filme é enriquecida em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo a parte externa mais empobrecida em cromo, ou seja, uma mistura de óxidos de cromo e de ferro. A espessura do filme passivo compreendeu apenas ~7 camadas atômicas.

O filme passivo formado sobre aços inoxidáveis possui uma estrutura amorfa devido à excelente flexibilidade de ligação do Cr, cujo grau de amorfia aumenta com o conteúdo de Cr. O filme passivo crescido sobre o aço inoxidável possui, em determinados locais, uma estrutura cristalina<sup>13</sup>. No entanto, o efeito do Mo no grau de amorfia do filme passivo sobre o aço inoxidável ainda não se encontra estabelecido.

O efeito benéfico da presença de Mo na composição química dos aços inoxidáveis, no sentido de aumentar sua resistência à corrosão por pites, em soluções contendo cloreto já é conhecido há algumas décadas, e inúmeros trabalhos abordando esse assunto podem ser citados<sup>14-28</sup>. Muitas teorias têm sido propostas acerca do mecanismo de melhoria da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável, através da adição de Mo. De acordo com a literatura, inúmeros fatores foram propostos para explicar a ação benéfica do Mo como elemento de liga no aço inoxidável<sup>19,20,29-59</sup>.

Entretanto, o mecanismo de inibição da corrosão por pites causado pela presença do Mo ainda não se encontra completamente estabelecido. A resistência à corrosão por pites de ligas Fe-Cr e Fe-Mo é baixa, mas aquela de ligas de Fe-Cr-Mo é extremamente alta<sup>41</sup>, indicando que a natureza eletroquímica e as propriedades

\*e-mail: valeria@fafeid.edu.br

corrosivas de filmes passivos contendo Cr e Mo<sup>60</sup> são essenciais para o melhor entendimento deste mecanismo de melhoria.

Como o W e o Mo estão na mesma coluna da tabela periódica e apresentam propriedades químicas similares, Bui *et al.*<sup>61</sup> propõem que o efeito do W nos aços inoxidáveis pode ter a mesma explicação que do Mo.

Os estudos de resistência à corrosão, via eletroquímica, dos três tipos de aço abordados no presente trabalho, encontram-se por nós publicados em um meio onde ocorre o fenômeno da corrosão por pites, 0,10 mol L<sup>-1</sup> de cloreto<sup>62,63</sup>, e num meio onde um filme passivo é formado, 0,50 mol L<sup>-1</sup> em bicarbonato<sup>64-66</sup>. Verificou-se que a introdução de elementos de liga na composição do aço aumentou a resistência à corrosão dos mesmos por pites<sup>62-66</sup>. Sendo assim, decidiu-se neste trabalho complementar os referidos estudos eletroquímicos, que envolvem a formação de filmes passivos protetores sobre os mesmos tipos de aços, em meio de bicarbonato, usando a técnica de XPS. Pretende-se com isso estabelecer uma possível correlação entre a composição química do aço *versus* o comportamento eletroquímico do aço passivado *versus* a composição química do filme passivo (via XPS), no tocante à resistência à corrosão por pites.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Espectroscopia fotoeletrônica

Os estados de oxidação dos elementos que constituem os filmes passivos formados sobre o aço carbono AISI 1015 (C: 0,17; Mn: < 0,4; Si: < 0,4), o aço cromo CALMAX<sup>®</sup>, fornecido pela UDDEHOLM (Mo: 0,5; Cr: 4,5; V: 0,2; C: 0,6; Mn: 0,8; Si: < 0,4) e o aço rápido AISI M2 (W: 6,4; Mo: 5,0; Cr: 4,2; V: 1,9; C: 0,9; Mn: < 0,4; Si: < 0,4), após 24 h de imersão no potencial de circuito aberto em NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M e NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, foram determinados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X, XPS, utilizando o sistema MICROLAB 310 F da Vg Scientific. Utilizou-se um ânodo de Mg (risca K $\alpha$ ) a 1253,7 eV não monocromada; a pressão de trabalho foi de 5x10<sup>-9</sup> mBar. Os espectros parciais foram obtidos no modo “constant analyser energy” CAE = 30 eV, que resulta numa resolução energética de ~0,80 eV. Foram obtidos os espectros para a ionização Fe2p, O1s, C1s (no caso dos três tipos de aço), Cr2p (no caso do aço rápido e do aço cromo) e Mo3d e W4f (no caso do aço rápido). Os espectros foram referidos ao C1s (285 eV). A desconvolução dos espectros foi feita utilizando-se um programa específico da Vg Scientific (Programa Eclipse), em que os ajustes são executados utilizando uma mistura das funções Lorentziana/Gaussiana.

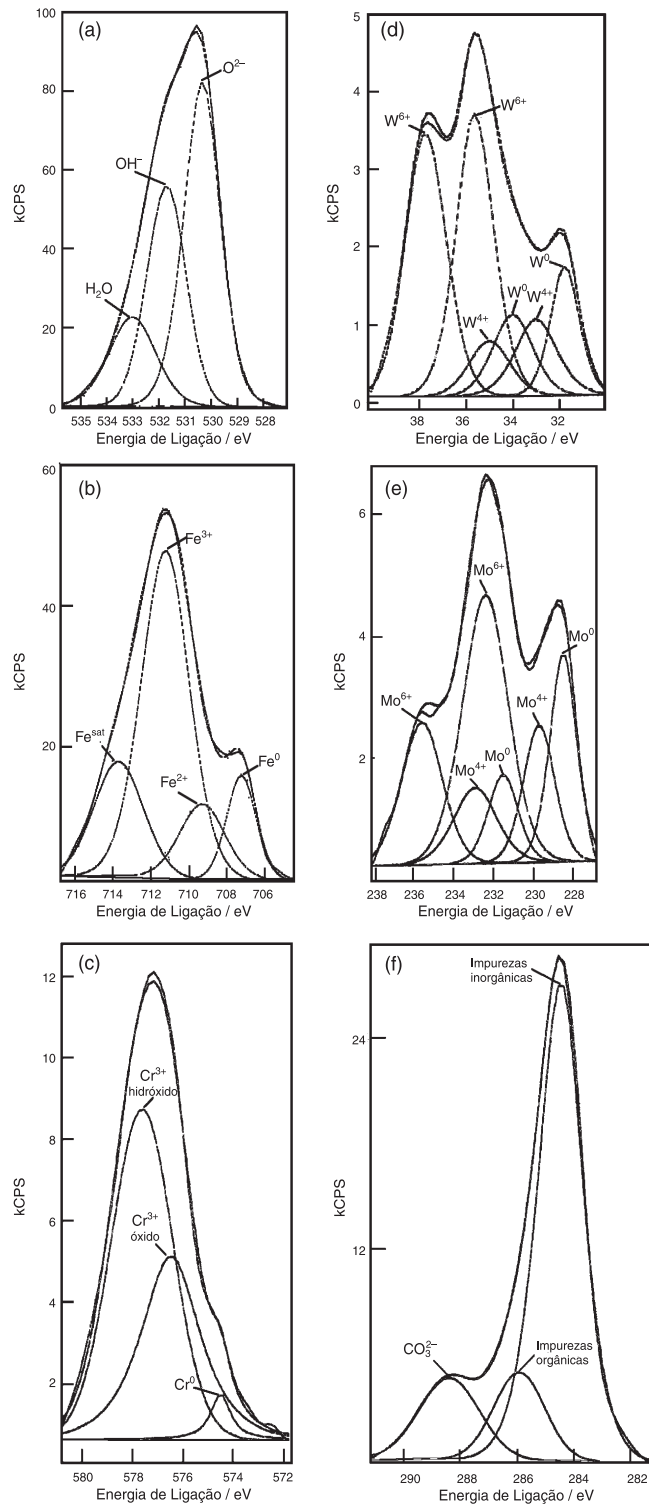
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estado químico dos elementos constituintes dos filmes passivos sobre os aços, crescidos em meio de NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>

A análise por XPS dos filmes passivos formados sobre as amostras de aço foi feita com o objetivo de se determinar a composição química e, também, o estado de oxidação dos elementos constituintes desses filmes e, por conseguinte, correlacionar com suas propriedades elétricas e eletroquímicas, já estudadas anteriormente<sup>62-66</sup>.

A Figura 1 apresenta os espectros de XPS das ionizações estudadas e a respectiva desconvolução para uma amostra de aço rápido passivada em NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Esse tipo de aço, apresenta ainda, além do Fe, O e C (encontrados também no caso do aço carbono e do aço cromo) e do Cr (detectado também no aço cromo), o Mo e

o W. A desconvolução dos picos presentes nos espectros de XPS forneceu as várias formas químicas de cada elemento, cujas energias de ligação, E<sub>b</sub>, foram confrontadas com aquelas da literatura (vide Tabelas 1-6). As Tabelas 1-6 reúnem os valores de E<sub>b</sub> das linhas espectrais dos elementos presentes nos filmes passivos crescidos em NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> ou NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, obtidos após a desconvolução.



**Figura 1.** Espectros de XPS para as ionizações (a) O1s, (b) Fe2p, (c) Cr2p, (d) W4f, (e) Mo3d e (f) C1s do filme passivo formado sobre o aço rápido revenido a 650 °C. A amostra foi passivada em NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> no potencial de circuito aberto durante 24 h

Independentemente do tipo de aço, a ionização O1s das amostras de aço passivadas após desconvolução (Figura 1a) evidenciam três valores de energias de ligação, a que correspondem três espécies de oxigênio: (i) óxido ou metal-O-metal; (ii) hidróxido ou metal-OH e (iii) água ou metal-OH<sub>2</sub>, as quais se encontram reunidas na Tabela 1. Isso comprova a formação de um filme passivo em NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> ou NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>,

quando esses aços são imersos nesses meios, em potencial de circuito aberto durante 24 h.

A partir das Figuras 1b-e, e dos valores de E<sub>b</sub> obtidos, apresentados nas Tabelas 1-6, pôde-se confirmar que os elementos Fe, Cr, W e Mo nos filmes passivos existem nas formas de óxido e hidróxido de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mo<sup>4+</sup> e Mo<sup>6+</sup> e também nas respectivas formas metálicas. No caso do Fe2p, apareceu também um pico

**Tabela 1.** Energias de ligação (eV) dos elétrons 1s do oxigênio das amostras de aço passivadas

Amostra	O1s		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química (ref. C1s a 284,5 eV) correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço carbono	534,49 (2,06)*	533,00 (2,39)	H <sub>2</sub> O, 533,1 [67]
	532,50 (2,67)	531,65 (1,84)	OH <sup>-</sup> , 531,0 [67]
	530,43 (1,75)	530,40 (1,68)	O <sup>2-</sup> , 529,6 [67]
Aço cromo (450 °C)	534,35 (2,35)	532,90 (2,21)	H <sub>2</sub> O, 533,1 [67]
	532,26 (2,53)	531,82 (1,52)	OH <sup>-</sup> , 531,0 [67]
	530,45 (1,77)	530,47 (1,72)	O <sup>2-</sup> , 529,6 [67]
Aço rápido (650 °C)	533,03 (2,19)	533,00 (2,26)	H <sub>2</sub> O, 533,1 [67]
	531,73 (1,81)	531,80 (1,84)	OH <sup>-</sup> , 531,0 [67]
	530,38 (1,70)	530,45 (1,83)	O <sup>2-</sup> , 529,6 [67]

\* Largura a meia altura (eV).

**Tabela 2.** Energias de ligação (eV) dos elétrons 2p do ferro das amostras de aço passivadas

Amostra	Fe2p		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço carbono	713,52 (2,59)*	714,00 (2,96)	Fe <sub>sat</sub> [68]
	711,16 (2,88)	711,20 (3,44)	Fe <sup>3+</sup> , 711,5 [69]
	709,28 (2,08)	709,30 (2,88)	Fe <sup>2+</sup> , 708,6 [13]
	707,35 (2,01)	707,30 (1,77)	Fe <sup>0</sup> , 707,0 [69]
Aço cromo (450 °C)	713,62 (2,69)	713,60 (3,10)	Fe <sub>sat</sub> [68]
	711,20 (2,96)	711,15 (3,01)	Fe <sup>3+</sup> , 711,5 [69]
	709,40 (3,42)	709,20 (2,37)	Fe <sup>2+</sup> , 708,6 [13]
	707,40 (1,81)	707,45 (1,71)	Fe <sup>0</sup> , 707,0 [69]
Aço rápido (650 °C)	713,70 (3,15)	713,70 (3,12)	Fe <sub>sat</sub> [68]
	711,25 (3,08)	711,20 (2,99)	Fe <sup>3+</sup> , 711,5 [69]
	709,30 (2,93)	709,40 (2,14)	Fe <sup>2+</sup> , 708,6 [13]
	707,25 (1,88)	707,40 (1,83)	Fe <sup>0</sup> , 707,0 [69]

\* Largura a meia altura (eV).

**Tabela 3.** Energias de ligação (eV) dos elétrons 2p do cromo das amostras de aço cromo (450 °C) e de aço rápido (650 °C) passivadas

Amostra	Cr2p		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço cromo (450 °C)	577,60 (3,00)*	577,80 (3,18)	Cr <sup>3+</sup> (hidróxido), 577,3 [70]
	576,27 (2,75)	576,60 (2,42)	Cr <sup>3+</sup> (óxido), 577,0 [69]
	574,40 (1,92)	574,50 (2,14)	Cr <sup>0</sup> , 574,3-574,5 [69,71]
Aço rápido (650 °C)	577,65 (2,95)	577,60 (3,05)	Cr <sup>3+</sup> (hidróxido), 577,3 [70]
	576,50 (2,80)	576,60 (2,70)	Cr <sup>3+</sup> (óxido), 577,0 [69]
	574,50 (0,94)	574,50 (2,01)	Cr <sup>0</sup> , 574,3-574,5 [69,71]

\* Largura a meia altura (eV). O Cr não faz parte da composição química do aço carbono.

**Tabela 4.** Energias de ligação (eV) dos elétrons 4f do tungstênio das amostras de aço rápido (650 °C) passivadas

Amostra	W4f		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço rápido (650 °C)	37,70 (2,14)*	37,70 (2,13)	W <sup>6+</sup> , 37,9 [72]
	35,00 (2,11)	35,00 (2,19)	W <sup>4+</sup> , 34,9 [72]
	35,60 (1,96)	35,60 (1,79)	W <sup>6+</sup> , 35,7 [72]
	34,00 (2,10)	34,20 (1,78)	W <sup>0</sup> , 33,5 [72]
	33,00 (2,16)	33,20 (1,91)	W <sup>4+</sup> , 32,7 [72]
	31,77 (1,50)	31,90 (1,54)	W <sup>0</sup> , 31,3 [72]

\* Largura a meia altura (eV). O W não faz parte da composição química do aço carbono e do aço cromo.

**Tabela 5.** Energias de ligação (eV) dos elétrons 3d do molibdênio das amostras de aço rápido (650 °C) passivadas

Amostra	Mo3d		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço rápido (650 °C)	235,58 (2,50)*	235,70 (2,28)	Mo <sup>6+</sup> , 235,9 [73]
	232,90 (2,62)	233,05 (2,57)	Mo <sup>4+</sup> , 232,7 [73]
	232,40 (2,79)	232,30 (2,73)	Mo <sup>6+</sup> , 232,8 [73]
	231,50 (1,84)	231,40 (2,50)	Mo <sup>0</sup> , 231,0 [73]
	229,70 (1,90)	229,74 (2,42)	Mo <sup>4+</sup> , 229,6 [73]
	228,50 (1,63)	228,60 (1,78)	Mo <sup>0</sup> , 227,9 [73]

\* Largura a meia altura (eV). O Mo não faz parte da composição química do aço carbono, e o aço cromo apresenta somente cerca de 0,5% em peso de Mo na sua composição química, o qual não foi detectado por XPS.

**Tabela 6.** Energias de ligação E<sub>b</sub> (eV) dos elétrons 1s do carbono das amostras de aço passivadas

Amostra	C1s		
	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	NaHCO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Espécie Química correspondente e E <sub>b</sub> literatura
Aço carbono	288,48 (2,05)*	288,40 (2,38)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 289,4 [74]
	286,00 (2,18)	286,00 (2,13)	Impurezas orgânicas
	284,55 (1,79)	284,88 (1,84)	Impurezas inorgânicas
Aço cromo (450 °C)	288,36 (2,24)	288,56 (2,47)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 289,4 [74]
	286,00 (2,14)	286,20 (2,47)	Impurezas orgânicas
	284,51 (2,01)	284,96 (1,85)	Impurezas inorgânicas
Aço rápido (650 °C)	288,40 (2,50)	288,73 (2,54)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 289,4 [74]
	285,92 (2,12)	286,20 (2,17)	Impurezas orgânicas
	284,50 (1,93)	284,95 (1,65)	Impurezas inorgânicas

\* Largura a meia altura (eV).

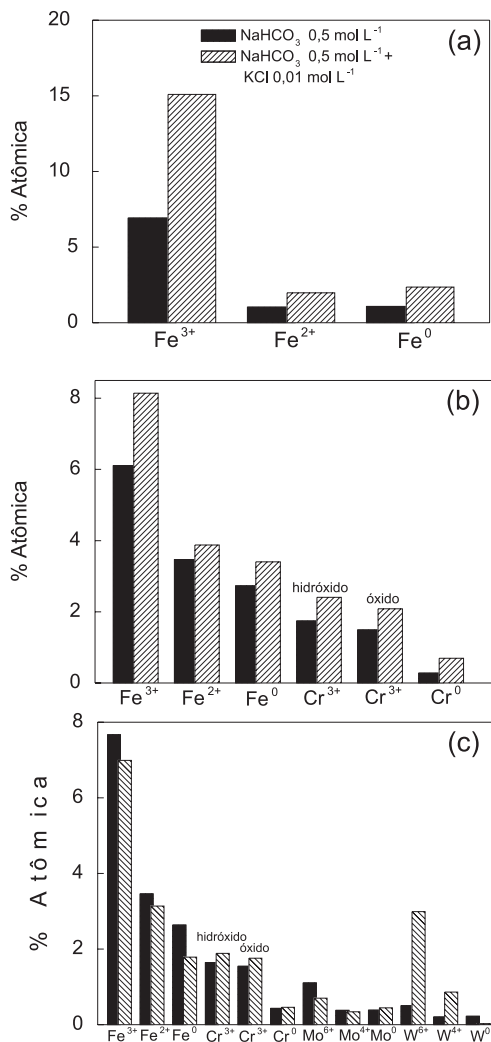
satélite, Fe<sub>sat</sub> que pode ser por vezes observado para alguns metais de transição (*e.g.* Fe, Cr, Ni e Co). Esses picos resultam de ionizações paralelas à ionização principal devido ao fato de existirem orbitais *d* em preenchimento e estão associados a um dado estado de oxidação, devendo ter uma área inferior a 10% do total do pico.

Os filmes passivos formados sobre o aço carbono, o aço cromo e o aço rápido na presença de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de KCl não evidenciam sinais da presença desse ânion na sua composição. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Bui *et al.*<sup>61</sup>, onde os filmes passivos foram crescidos sobre aço inoxidável austenítico de composição 16Cr-14Ni, contendo 0 a 12% em peso de W em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A análise por XPS do filme passivo formado sobre o aço de composição 16Cr-14Ni-4W, mostrou que WO<sub>3</sub>,

α-FeOOH e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são os principais óxidos que formam o filme passivo e a quantidade de Cl<sup>-</sup> oriunda da solução de NaCl (no filme passivo) foi desprezível. Os autores<sup>61</sup> atribuem esse fato à elevada propriedade protetora apresentada por esses filmes passivos.

O sinal do carbono foi detectado no caso de todas as amostras de aço, Figura 1f, sendo que o pico situado em ~289 eV, resultante da desconvolução, foi identificado como carbono presente na forma de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sup>74</sup>. No entanto, não é possível dizer se o carbonato está presente na forma de FeCO<sub>3</sub> ou simplesmente adsorvido na superfície do filme passivo. Foram também identificados dois outros tipos de carbono, um de natureza orgânica onde estão presentes ligações C-O (≈ 286 eV) e outro, de natureza inorgânica caracterizado pela presença de um pico a energias de 285 eV.

A quantificação das espécies químicas presentes no filme passivo foi feita após a desconvolução das ionizações principais, considerando-se as formas oxidadas e metálicas do Fe, Cr, W, Mo e também as diferentes espécies de oxigênio e carbono presentes. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos a partir da análise das três amostras de aço, nos dois meios estudados.



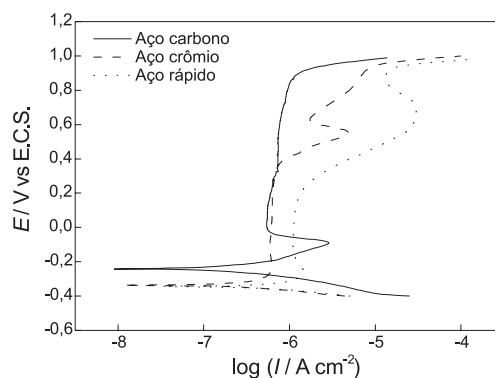
**Figura 2.** Percentagem atômica, obtida por XPS, das espécies metálicas presentes na composição química do filme passivo formado em solução de bicarbonato no potencial de circuito aberto durante 24 h: (a) aço carbono; (b) aço cromo e (c) aço rápido

A partir da análise quantitativa, é possível verificar que o filme passivo é constituído principalmente por óxidos e hidróxidos de ferro, sendo que os elementos de liga contribuem sensivelmente na sua composição. A quantidade de óxido ou hidróxido de cromo no filme passivo formado sobre o aço cromo é próxima àquela encontrada no filme passivo formado sobre o aço rápido.

A análise quantitativa mostra a presença de óxidos e hidróxidos de Fe, Cr, Mo e W na composição química do filme passivo formado sobre o aço rápido, e explica a propriedade protetora superior do filme formado sobre esse aço no tocante a sua resistência à corrosão por pites, quando confrontada com a resistência à corrosão por pites do aço cromo, que possui uma resistência à corrosão por pites intermediária, e aquela do aço carbono, que apresenta a menor resistência à corrosão por pites.

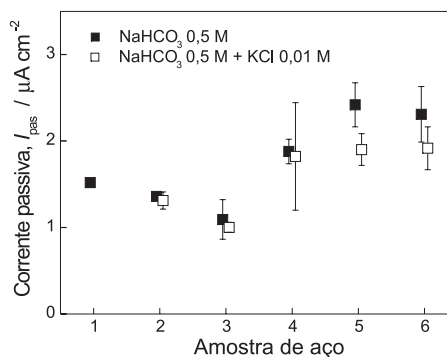
### Correlação entre a análise por XPS da composição química de filmes passivos crescidos sobre aços em meio de $\text{NaHCO}_3$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ e $\text{NaHCO}_3$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ + $\text{KCl}$ 0,01 mol $\text{L}^{-1}$ e suas propriedades eletroquímicas

O intervalo de potencial que abrange a região de formação do filme passivo dos aços carbono, cromo e rápido em meio de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  é mostrado na Figura 3. Essas regiões são de 0,0 a 0,9 V para o aço carbono, de -0,2 a 0,4 V para o aço cromo e de -0,1 a 0,3 V para o aço rápido. O estudo detalhado dessas curvas de polarização já se encontra publicado<sup>64</sup>.



**Figura 3.** Curvas de polarização de aços em  $\text{NaHCO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ; velocidade de varredura: 0,2  $\text{mV s}^{-1}$

Os valores de densidade de corrente passiva,  $I_{\text{pas}}$ , obtidos a partir das curvas de polarização em potenciais específicos para os diferentes tipos de aços são mostrados na Figura 4. Estes valores de potencial encontram-se na zona passiva dos aços: +0,7 V para o aço carbono na ausência de cloreto; +0,3 V para o aço cromo e 0,0 V para o aço rápido, na presença e ausência de cloreto. O aço carbono apresenta uma estreita região passiva na presença de cloreto<sup>64</sup>, por isso o valor de corrente passiva não pôde ser obtido neste caso.



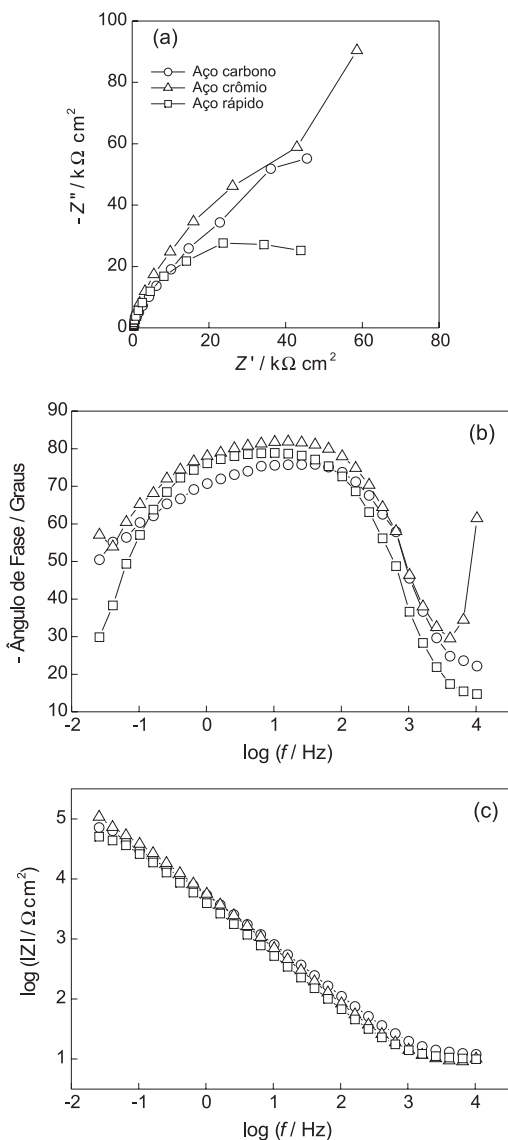
**Figura 4.** Valores de corrente passiva obtidos na região passiva das curvas de polarização do: (1) aço carbono ( $E = 0,7 \text{ V}$ ); (2) aço cromo como recebido ( $E = 0,3 \text{ V}$ ); (3) aço cromo tratado a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $E = 0,3 \text{ V}$ ); (4) aço rápido como recebido ( $E = 0,0 \text{ V}$ ); (5) aço rápido tratado a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $E = 0,0 \text{ V}$ ) e (6) aço rápido tratado a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $E = 0,0 \text{ V}$ )

Com base na análise desses resultados pode-se constatar que a natureza dos filmes passivos é função da composição do aço, o que foi confirmado pelas análises por XPS.

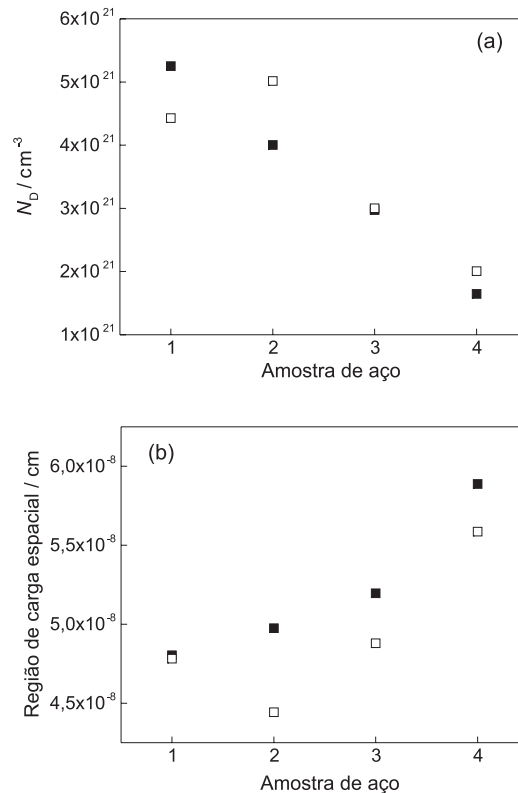
Através de medidas usando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica<sup>66</sup>, confirmou-se que os filmes passivos formados apresentam propriedades semi-condutoras do tipo-n, as quais são domi-

nadas pelo ferro. A Figura 5 apresenta os espectros de impedância representativos. No entanto, algumas diferenças foram observadas no que se refere à densidade de doadores (lacunas de oxigênio),  $N_D$ , e quanto à espessura da região de carga espacial,  $\delta_{sc}$ , dos filmes passivos. Esses resultados são apresentados nas Figuras 6 (a e b). A  $N_D$  é maior e a  $\delta_{sc}$  é mais fina para o aço crômio (que contém Cr), comparado com os mesmos parâmetros obtidos para o aço rápido (que contém Cr, Mo e W), evidenciando que o filme passivo no caso do aço crômio é menos protetor. Os elementos de liga, tais como o Mo, modificam as propriedades do filme passivo porque introduzem alterações na estrutura dos defeitos. Pode assumir-se que estes elementos (Mo) reduzem o número de doadores existentes na estrutura dos óxidos de ferro. Este efeito reflete-se também nas propriedades eletroquímicas<sup>75</sup>. A não-linearidade dos gráficos de Mott-Schottky para o aço carbono (AISI 1015) e a instabilidade na presença de íons cloreto sugeriram que o filme passivo formado sobre esse aço é o que possui propriedade protetora inferior.

Os resultados obtidos através da análise por XPS dos filmes passivos mostram que óxidos e hidróxidos de Fe, Cr, Mo e W fa-



**Figura 5.** Espectros de impedância no plano complexo (a) e na forma Bode (b,c) obtidos em potenciais localizados na região passiva do aço carbono ( $E = 0,7 \text{ V}$ ), do aço crômio tratado a  $450^\circ\text{C}$  ( $E = 0,3 \text{ V}$ ) e do aço rápido como recebido ( $E = 0,0 \text{ V}$ ), em  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$



**Figura 6.** (a) Densidade de doadores,  $N_D$  e (b) espessura da região de carga espacial,  $\delta_{sc}$ , dos filmes passivos formados sobre o (1) aço crômio como recebido; (2) aço crômio tratado a  $450^\circ\text{C}$ ; (3) aço rápido como recebido e (4) aço rápido tratado a  $550^\circ\text{C}$ , em (■)  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e (□)  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{KCl}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

zem parte da composição química do filme passivo formado sobre o aço rápido, ou seja, um maior número de elementos de liga participa na composição química do filme passivo, o que explica a sua propriedade protetora superior no tocante a resistência à corrosão por pites. O aço crômio apresenta óxidos e hidróxidos de Fe e de Cr na composição química do filme passivo, o que é coerente com o fato desse aço apresentar uma resistência intermediária à corrosão por pites. A ausência de elementos de liga na composição química do aço carbono é coerente com o fato deste aço apresentar a menor resistência à corrosão por pites, via eletroquímica. De fato, a análise por XPS mostrou que a composição química do filme passivo formado evidenciou somente a presença de óxido e hidróxido de ferro.

## CONCLUSÕES

A partir da análise por XPS dos filmes passivos formados sobre os aços de baixa liga em solução de bicarbonato, conclui-se que:

- os picos principais apresentados nos espectros foram identificados com aqueles do Fe, O e C (para os três tipos de aços), além do Cr (no caso dos aços crômio e rápido) e do Mo, W (somente no caso do aço rápido);
- três espécies de oxigênio presentes nos filmes passivos, óxido, hidróxido e água, confirmam a formação de um filme de óxido na superfície dos aços,
- os filmes são constituídos predominantemente por óxidos e hidróxidos de ferro; os outros tipos de óxidos e hidróxidos presentes na composição dos filmes passivos no caso do aço crômio (Cr) e do aço rápido (Cr, Mo, W) explicam a melhoria das

propriedades protetoras dos filmes passivos formados, como as diferenças nos valores de corrente de passivação e estabilidade desses filmes na presença de cloreto.

## AGRADECIMENTOS

V. A. Alves agradece ao CNPq, projeto 200396/99-4, pela bolsa de pós-doutorado, no exterior.

## REFERÊNCIAS

- Lacombe, P.; Baroux, B.; Beranger, G.; *Les Aciers Inoxydables*, Les Editions de Physique: Les Ulis, 1990.
- Lemaitre, C.; Moneim, A. A.; Djoudjou, R.; Baroux, B.; Beranger, G.; *Corros. Sci.* **1993**, *34*, 1913.
- Maximovitch, S.; Barral, G.; Le Cras, F.; Claudet, F.; *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 271.
- Tullmin, M. A.; Robinson, F. P. A.; *Corros. NACE* **1992**, *48*, 569.
- Olefjord, I.; Brox, B.; Jelvestam, U.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2854.
- Wanklyn, J. N.; *Corros. Sci.* **1981**, *21*, 211.
- Hashimoto, K.; Asami, K.; Teramoto, K.; *Corros. Sci.* **1979**, *19*, 3.
- Sugimoto, K.; Sawada, Y.; *Corros. Sci.* **1977**, *17*, 425.
- Brookes, H. C.; Bayles, J. W.; Graham, F. J.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 223.
- Clayton, C. R.; Lu, Y. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2465.
- Lu, Y. C.; Clayton, C. R.; Brooks, A. R.; *Corros. Sci.* **1989**, *29*, 863.
- Olefjord, I.; Elfstrom, B. O.; *Corros. NACE* **1982**, *38*, 46.
- Cunha Belo, M. da; Rondot, B.; Compere, C.; Montemor, M. F.; Simões, A. M. P.; Ferreira, M. G. S.; *Corros. Sci.* **1998**, *40*, 481.
- Uhlig, H. H.; Wulff, J.; *Trans. AIME* **1939**, *135*, 494.
- Streicher, M. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1956**, *103*, 375.
- Kolotyrkin, J. M.; *Corrosion* **1963**, *19*, 261.
- Tomashov, N.; Chernova, G.; Marcova, O.; *Corrosion* **1964**, *20*, 166t.
- Hospodaruk, V.; Petrocelli, J. V.; *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 878.
- Horvath, J.; Uhlig, H. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 791.
- Bond, A. P.; Lizlovs, E. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 1130.
- Forchhammer, P.; Engall, H. J.; *Werkst. Korros.* **1969**, *20*, 1.
- Bringham, R. J.; *Corrosion* **1972**, *28*, 177.
- Bringham, R. J.; Tozer, E. W.; *Corrosion* **1973**, *29*, 33.
- Bringham, R. J.; Tozer, E. W.; *Corrosion* **1974**, *30*, 161.
- Streicher, M. A.; *Corrosion* **1974**, *30*, 77.
- Herbsleb, G.; Schwenk, W.; *Werkst. Korros.* **1975**, *26*, 5.
- Szklarska-Smialowska, Z.; *Pitting Corrosion of Metals*, NACE, Houston: TX, 1986.
- Qvarfort, R.; *Corros. Sci.* **1998**, *40*, 215.
- Nielsen, N. A.; Rhodin, T. N.; *Z. Elektrochem.* **1958**, *62*, 707.
- Hoar, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 17c.
- Sugimoto, K.; Sawada, Y.; *Corrosion* **1976**, *32*, 347.
- Ogawa, H.; Omata, H.; Itoh, I.; Okada, H.; *Corrosion* **1986**, *34*, 52.
- Hashimoto, K.; Asami, K.; Teramoto, K.; *Corros. Sci.* **1979**, *19*, 3.
- Hashimoto, K.; Naka, M.; Asami, K.; *Corros. Sci.* **1979**, *19*, 165.
- Olefjord, I.; *Mater. Sci. Eng.* **1980**, *42*, 161.
- Olefjord, I.; Elfstrom, B.-O.; *Corrosion* **1982**, *38*, 46.
- Clark, B. E.; Thorpe, S. J.; Aust, K. T.; *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 551.
- Newman, R. C.; *Corros. Sci.* **1985**, *25*, 331.
- Schneider, A.; Kuron, D.; Hofman, S.; Kirchheim, R.; *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 191.
- Wegrelus, L.; Olefjord, I.; *Mater. Sci. Forum* **1995**, *185-188*, 347.
- Sugimoto, K.; Sawada, Y.; *Corros. Sci.* **1977**, *17*, 425.
- Lu, Y. C.; Crayton, C. R.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2465.
- Brooks, A. R.; Crayton, C. R.; Doss, K.; Lu, Y. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2459.
- Lu, Y. C.; Crayton, C. R.; *Corros. Sci.* **1989**, *29*, 863.
- Crayton, C. R.; Lu, Y. C.; *Corros. Sci.* **1989**, *29*, 881.
- Landolt, D.; Mischler, S.; Mathieu, H. J.; *Corros. Sci.* **1990**, *31*, 431.
- Yang, W.; Ni, R. C.; Hua, H. Z.; *Corros. Sci.* **1984**, *24*, 691.
- Wanklyn, J. N.; *Corros. Sci.* **1981**, *21*, 211.
- Ihrzo, A.; Segui, Y.; Bui, N.; Dabosi, F.; *Corrosion* **1986**, *42*, 141.
- Hakiki, N. E.; Cunha Belo, M. da; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3088.
- Jargelius-Pettersson, R. F. A.; Pound, B. G.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1462.
- Falkenberg, F.; Olefjord, I. Em *Proceedings of ECASIA 97*; Olefjord, I.; Nyborg, I.; Briggs, D., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1997, p. 401.
- Asami, K.; Naka, M.; Hashimoto, K.; Masumoto, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2130.
- Habazaki, H.; Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto, K.; *Mater. Sci. Eng.* **1991**, *A134*, 1033.
- Tan, M.-W.; Akiyama, E.; Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto, K.; *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 1289.
- Macdonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3434.
- Urquidi, M.; Macdonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 555.
- Urquidi, M.; Macdonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 961.
- Vignal, V.; Olive, J. M.; Desjardins, D.; *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 211.
- Sugimoto, K.; Kishi, K.; Ikeda, S.; Sawada, Y.; *J. Jpn. Inst. Met.* **1974**, *38*, 54.
- Bui, N.; Ihrzo, A.; Dabosi, F.; Limouzin-Maire, Y.; *Corrosion* **1983**, *39*, 491.
- Alves, V. A.; Cavaleiro, A.; Brett, C. M. A.; *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 65.
- Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; Cavaleiro A.; *Corrosão e Protecção de Materiais* **2001**, *20*, 17.
- Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1949.
- Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; *Key Eng. Mater.* **2002**, *230-232*, 436.
- Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2081.
- Kötz, R.; Neff, H.; Stucki S.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 72.
- Maschhoff, B. L.; Armstrong, N. R.; *Langmuir* **1991**, *7*, 693.
- Son, M.; Akao, N.; Hara, N.; Sugimoto, K.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, B-43.
- Capece, F. M.; Dicastro, V.; Furlani, C.; Mattogno, G.; Fragale, C.; Gargano, M.; Rossi, M.; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, *27*, 119.
- Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. Em *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, G. E., ed.; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie: MN, 1979.
- Briggs, D.; Seah, M. P., eds.; *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1990.
- Potgieter, J. H.; Skinner, W.; Heyns, A. M.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 11.
- Hammond, J. S.; *Corros. Sci.* **1981**, *21*, 239.
- Montemor, M. F.; Simões, A. M. P.; Ferreira, M. G. S.; Cunha Belo, M. da; *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 17.