

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das Propriedades do Filme Passivo em Ligas do Sistema Fe-Mn-Si com Efeito de Memória de Forma

¹Silvia M. Higa, ²Carlos A. D. Rovere, ³Sebastião E. Kuri, ⁴Jorge Otubo

Abstract

Since the discovery of the shape memory effect (SME) in Fe-Mn-Si alloys in the early 1980s, attention has focused strongly on this new class of shape memory alloys (SMA) because they combine low production costs, excellent workability and good weldability. Despite their unique properties, Fe-Mn-Si alloys are currently used only in a few practical applications. Their poor corrosion resistance and low recoverable strains (less than approx. 2% without treatment) are the main limiting factors for the use of Fe-Mn-Si SMAs in engineering applications. In this context, chromium (Cr), nickel (Ni), cobalt (Co) and other elements have been added successfully to Fe-Mn-Si SMAs, improving their SME and corrosion resistance. The newly developed Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMAs, called shape memory stainless steels (SMSS), have been used as an alternative choice to the welding procedure in pipe coupling in various industrial sectors such as the chemical, petrochemical and construction industries. Considering all these potential applications, the corrosion behavior is an important parameter for investigation, particularly the properties of the passive film formed on these alloys in acid media. In this work, the passive film properties of three Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMSSs were studied in a 0.5 M H₂SO₄ solution via polarization tests, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Mott-Schottky analyses. The test results were compared with those of a type 304 austenitic stainless steel. The XPS analysis revealed that a considerably high Si content (about 40 at%) is present in the anodic passive films formed on Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMSSs. The high protectiveness of anodic passive films formed on Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMSSs results from a protective film consisting of a Cr oxyhydroxide with incorporation of Si⁺⁴ in the chemical form of a silicate. The Mott-Schottky analysis suggested that Si⁺⁴ acts as a dopant in the anodic passive films formed on Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMSSs, making them less defective and thicker than the films formed on SS 304.

Keywords: shape memory effect, passive film, corrosion, XPS, Mott-Schottky plots.

Resumo

Desde a descoberta do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si no início dos anos 80, esses novos materiais com têm atraído o interesse de pesquisadores, pois combinam baixo custo de produção, excelente trabalhabilidade e boa soldabilidade. Entretanto, essas ligas Fe-Mn-Si são utilizadas apenas em algumas aplicações práticas. A baixa resistência à corrosão e a pequena recuperação de forma (menos de aproximadamente 2% sem tratamento termomecânico) são os principais fatores limitantes na utilização desses materiais em

¹Mestre-Estudante - PPGCEM - Universidade Federal de São Carlos

²Doutor-Estudante - PPGCEM - Universidade Federal de São Carlos

³Doutor-professor - PPGCEM - Universidade Federal de São Carlos

⁴Doutor-professor - Instituto Tecnológico de Aeronáutica

aplicações de engenharia. Na tentativa de melhorar o EMF de ligas com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão, novas ligas Fe-Mn-Si com adições de Cr, Ni, Co e outros elementos têm sido desenvolvidas. Esses materiais são chamados de ligas inoxidáveis com EMF e são candidatos em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda em diversos segmentos da indústria. Considerando todas essas aplicações em potencial, resistência à corrosão é um parâmetro importante para a investigação, em particular, as propriedades do filme passivo formado em meio ácido. Neste trabalho, as propriedades do filme passivo de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) foram estudadas em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol/L por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica, gráficos de Mott-Schottky e análises de XPS. Os resultados foram comparados com o de um aço inoxidável AISI 304. Os valores de densidade de corrente passiva das ligas inoxidáveis foram próximos ao do aço inoxidável AISI 304, no entanto a densidade de corrente crítica necessária para o início da passivação foi maior. As análises por XPS revelaram um filme passivo rico em Si^{4+} (na forma química de silicato). Os gráficos de Mott-schottky sugerem que a alta proteção dos filmes passivos formados anodicamente nas ligas inoxidáveis está associada à incorporação de Si^{4+} . O Si^{4+} age como um dopante nos filmes, tornando-os menos defeituosos e mais espessos do que os filmes formados no aço inoxidável AISI 304.

Palavras-chave: efeito de memória de forma, filme passivo, corrosão, XPS, gráficos de Mott-schottky.

Introdução

Desde a descoberta do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si no início dos anos 80 (1), esses novos materiais com EMF têm atraído o interesse de pesquisadores do mundo inteiro, pois combinam baixo custo de produção, excelente trabalhabilidade e boa soldabilidade. Entretanto, essas ligas Fe-Mn-Si são utilizadas apenas em algumas aplicações práticas. A baixa resistência à corrosão e a pequena recuperação de forma (aproximadamente 2% sem tratamento termomecânico) são os principais fatores limitantes na utilização desses materiais em aplicações de engenharia. Na tentativa de melhorar o EMF e a resistência à corrosão desses materiais, novas ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co) e outros elementos foram desenvolvidas (2,3). Esses novos materiais, chamados de ligas inoxidáveis com EMF, são utilizados como uma opção alternativa aos procedimentos de soldagem no acoplamento de tubulações (4). No entanto, a literatura atual contém poucos estudos detalhados sobre o comportamento de corrosão eletroquímica das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF (5,6), e nenhuma tentativa foi feita para entender os filmes passivos formados sobre estas ligas ferrosas, com teor de cromo, em geral, entre 5% e 12 % e um teor de silício considerável, em geral, entre 5% e 6%. Neste trabalho, as propriedades do filme passivo de três ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF foram estudadas em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol/L através de ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análises de Mott-Schottky. O papel dos elementos de liga na composição e nas características eletroquímicas dos filmes passivos é discutido em relação ao filme passivo correspondente em uma liga resistente à corrosão padrão.

Metodologia

As ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) foram preparadas em um forno de indução a vácuo (VIM), forjadas a quente a 1280 °C em forma de barra, solubilizadas a 1050 °C por 1 h e resfriadas (têmpera) em banho de água a temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, foram usinadas amostras cilíndricas com 8,0 mm de altura e 11,3 mm de diâmetro a partir das barras. A composição química das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das ligas (% em peso).

Material	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	C
Liga A	Bal.	14,20	5,30	8,80	4,65	-	-	0,008
Liga B	Bal.	10,34	5,30	9,92	4,87	-	-	0,006
Liga C	Bal.	8,26	5,25	12,8	5,81	11,84	-	0,009
AISI 304	Bal.	1,76	0,39	19,28	7,64	-	0,25	0,029

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com as amostras cilíndricas citadas acima. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol/L naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25 °C. As medidas de polarização potenciodinâmica foram programadas para iniciarem ou após 60 min de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180 s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr}. As curvas de polarização potenciodinâmica foram feitas com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 200 mV abaixo do E_{corr} até 1600 mV (ECS).

Antes das análises de XPS e de Mott-Schottky, um filme passivo foi crescido potencioestaticamente da seguinte forma: o eletrodo de trabalho foi polido até alumina μm , lavado com água destilada, seco em acetona e imerso em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L. Logo após a imersão, a liga foi polarizada potencioestaticamente a -800 mV (ECS) por 5 min para remoção dos óxidos formados ao ar e, a seguir, polarizado potencioestaticamente a +500 mV (ECS) por 60 min. Depois da polarização, as amostras foram lavadas com água destilada e secas com ar quente. O tempo entre o crescimento de filme e as análises por XPS foi de alguns minutos.

Foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X da Kratos Analytical, modelo XSAM HS. As análises foram feitas sob ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ Torr). Foi utilizada a radiação Mg K α (hv = 1253,6 eV) com uma corrente de emissão de 5 mA, a uma voltagem de 12 kV. Não foi realizada limpeza por bombardeamento de íons para preservar o filme crescido potencioestaticamente. O ajuste dos picos foi feito usando funções de Shirley para subtração de fundo (background), mistas gaussianas/lorentzianas e o método dos mínimos quadrados (7). Os espectros foram ajustados para o componente do pico referente a C-C e C-H-C 1 s a 284,8 eV, correspondente a carbono adventício.

Na plotagem dos gráficos de Mott-Schottky foi utilizada uma frequência de 1 kHz e a polarização foi aplicada em passos de 25 mV na direção catódica, a partir de +500 mV (ECS) até -500 mV (ECS).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L das ligas inoxidáveis com EMF e do aço inoxidável AISI 304. Observa-se que as três ligas inoxidáveis com EMF e o aço inoxidável AISI 304 apresentam um comportamento anódico muito

diferente na região de dissolução ativa, que pode ser atribuído à diferença de composição química e à microestrutura das ligas. Entretanto, as curvas de polarização de todas as ligas apresentam uma região passiva similar. Um estudo mais detalhado, realizado pelo nosso grupo de pesquisa, sobre as curvas de polarização dessas ligas inoxidáveis com EMF pode ser encontrado na literatura (8). Tendo em vista estudos prévios (6,8-10), nota-se que a proteção dos filmes passivos das ligas com EMF é bastante elevada quando se considera o baixo teor de Cr (9% - 13% em peso) nesses materiais em comparação com o aço inoxidável AISI 304 (19,28 % Cr em peso). Este fato tem sido relacionado à incorporação de Si no filme passivo (5,6). No entanto, a presença de Si no filme passivo das ligas inoxidáveis com EMF ainda não foi confirmada experimentalmente e necessita ser esclarecida. Considerando que a proteção dos filmes passivos formados sobre os aços inoxidáveis está diretamente associada à estrutura, espessura, composição e propriedades eletrônicas dos mesmos, os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF foram analisados por XPS e gráficos de Mott-Schottky.

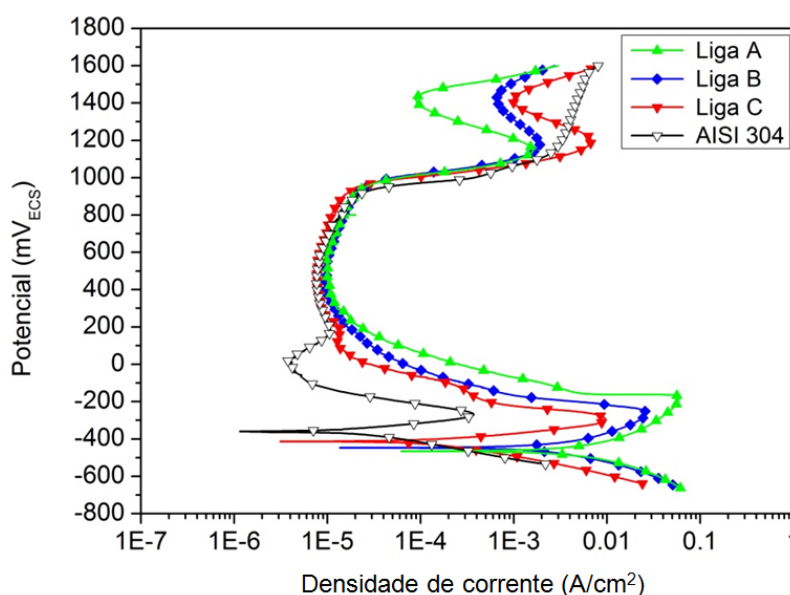


Figura 1 – Curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5 mol/L para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

A Figura 2 apresenta os espectros exploratórios de XPS das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme passivo a 500 mV (ECS) em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L. Observa-se a presença de picos fotoelétricos relacionados aos elementos Fe, Mn, Si, Cr, Ni, Co, O e C. Para elucidar a natureza do óxido formado e o papel dos elementos de liga no filme passivo, espectros de alta resolução correspondentes aos níveis de energia 1s de C e O, 2p de Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co foram obtidos. Os espectros de alta resolução de Fe 2p, Mn 2p, Si 2p, Cr 2p e Co 2p apresentaram picos relacionados aos estados metálico e oxidado, enquanto o de Ni 2p só apresentou picos relacionados ao estado metálico. A Tabela 2 apresenta as energias de ligação utilizadas na deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução.

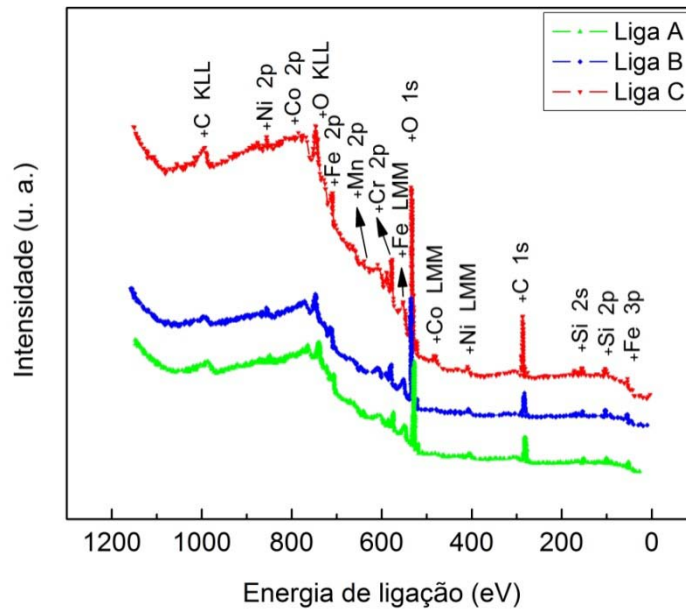


Figura 2 – Espectro exploratório de XPS das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a 500 mV (ECS) em H_2SO_4 0,5 mol/L por 1 h.

Tabela 2 – Energias de ligação utilizadas na deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução dos filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF (11-13).

Energia de ligação (eV)	Níquel $2p_{3/2}$			Cobalto $2p_{3/2}$		Ferro $2p_{3/2}$		
	Ni^0			Co^0	Co^{ox}	Fe^0	Fe^{II}	Fe^{III}
	852,8			778,2	780,5 -/781,2	706,8	709,1	711,2
Energia de ligação (eV)	Manganês $2p_{3/2}$			Cromo $2p_{3/2}$		Silício 2p		
	Mn^0	Mn^{II}	Mn^{IV}	Cr^0	Cr^{III}	Si^0	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	
	638,6	641,4	644,4	573,9	577,1	99,0	101,9	

Os elementos encontrados no estado metálico foram atribuídos ao substrato metálico e o cálculo da composição química do filme passivo foi feito considerando-se os cátions de Fe, Mn, Si, Cr e Co e calculando-se as respectivas porcentagens catiônicas. A Figura 3 apresenta a composição química dos filmes passivos crescidos sobre as ligas inoxidáveis com EMF.

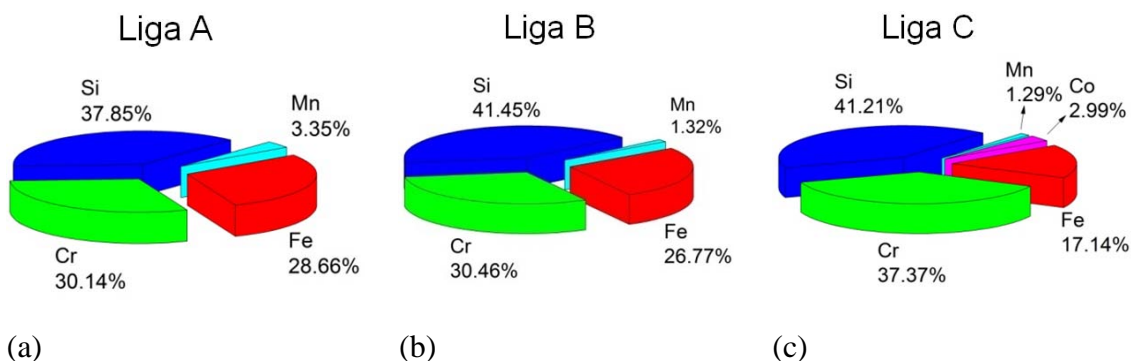


Figura 3 – Composição química (% at.) dos filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF a 500 mV (ECS) em H_2SO_4 0,5 mol/L: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C.

A análise da Figura 3 revela que os principais constituintes dos filmes passivos são Si, Cr e

Fe. Observa-se que os filmes passivos apresentam teores de Si (cerca de 40% at.) quase 4 vezes maiores que os teores de Si das matrizes metálicas (10% at.), e teores de Cr quase 3 vezes maiores do que os das matrizes, indicando um enriquecimento notável desses elementos nos filmes passivos. Por outro lado, os teores de Fe, Mn e Co nos filmes são menores do que os das matrizes, indicando uma dissolução preferencial desses elementos.

As espécies nos filmes passivos da ligas inoxidáveis com EMF apresentaram os seguintes estados oxidação: o cromo estava presente principalmente como Cr^{3+} (Cr_2O_3 ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$), o ferro estava presente como Fe^{2+} e Fe^{3+} e o manganês como Mn^{2+} e Mn^{4+} . Deve ser mencionado que a forma química do Si nos filmes passivos de aços inoxidáveis contendo Si não está bem estabelecida. Enquanto Kajimura *et al.* (14) relataram a formação de uma película constituída de um óxido binário de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Hio *et al.* (15) observaram que o Si está concentrado na região superficial do filme como SiO_2 . Por outro lado, Robin *et al.* (13) sugeriram que o Si está presente como um silicato ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) misto de (Fe, Cr) e não como SiO_2 . A Figura 4 mostra os espectros de alta resolução de Si 2p dos filmes passivos formados nas ligas. Nota-se que o Si presente nos filmes tem uma energia de ligação de aproximadamente 101,9 eV, valor que é semelhante ao observado por Robin *et al.* (13), enquanto que a energia de ligação relatada para o SiO_2 é 103,5 eV (16). Para a Liga C, os estados de oxidação do cobalto não foram claramente identificados devido à pequena diferença nas energias de ligação entre os vários óxidos de Co, como o CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4 (12).

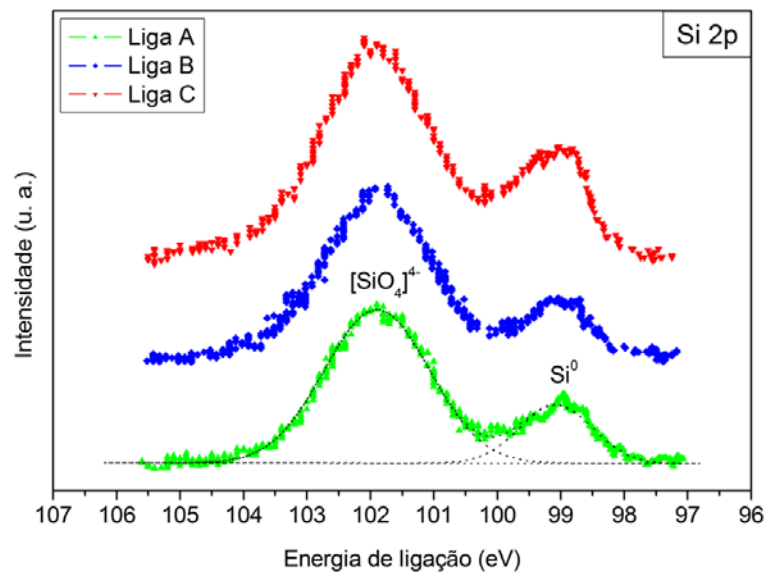


Figura 4 – Espectros de alta resolução do Si 2p dos filmes passivos formados nas ligas inoxidáveis com EMF a 500 mV (ECS) em H_2SO_4 0,5 mol/L por 1 h.

Segundo a literatura (17), a resistência à corrosão de aços inoxidáveis e ligas de alto Cr ($\text{Cr} > 12\%$ em peso) em H_2SO_4 é atribuída à formação de uma película de um oxi-hidróxido de Cr^{3+} hidratado. Por outro lado, sabe-se também que os filmes passivos formados em ligas de baixo Cr ($\text{Cr} < 10\%$ em peso) consistem principalmente de um oxi-hidróxido de Fe, e que esses filmes não possuem proteção tão elevada quanto os formados em ligas inoxidáveis com EMF (10,18). Portanto, as análises por XPS são tomadas como provas de que a elevada proteção dos filmes passivos formados anodicamente nas ligas inoxidáveis com EMF em 0,5 mol/L

H_2SO_4 resultam de um filme protetor que consiste de um oxi-hidróxido de Cr^{3+} com cátions de Si^{4+} incorporados na forma química de silicato. No entanto, análises adicionais são necessárias para determinar a natureza exata desse silicato.

As propriedades eletrônicas do filme passivo formado anodicamente nas ligas inoxidáveis com EMF foram estudadas através dos gráficos de Mott-Schottky (19,20). Nesse método, a capacitância da interface filme-eletrólito (C_T) é considerada como uma associação em série de dois capacitores: (1) a capacitância da região de carga espacial desenvolvida no filme de óxido (C_{SC}) e (2) a capacitância da camada de Helmholtz (C_H), como ilustrado pela Figura 5.

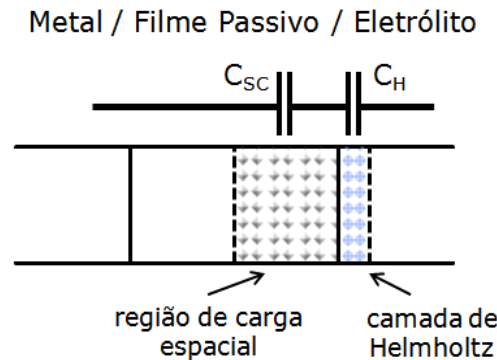


Figura 5 – Representação esquemática da região de carga espacial formada no filme passivo em contato com o eletrólito.

Dessa forma, a capacitância equivalente da interface filme-eletrólito é dada pela equação 1:

$$\left(\frac{1}{C_T}\right) = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

Assumindo que a capacitância da camada de Helmholtz é muito maior que a capacitância da região de carga espacial, a C_T medida experimentalmente é igual a C_{SC} . Por isso, a representação gráfica de $1/C_T^2$ em função do potencial (E) aplicado permite determinar o comportamento semicondutor e a densidade de dopantes do filme passivo (21).

De acordo com a relação de Mott-Schottky (21), a capacitância da região de carga espacial de um semicondutor tipo p ou tipo n é dada pela equação 2:

$$\left(\frac{1}{C_T^2}\right) = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_q} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{K_B T}{q}\right) \quad (2)$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do filme passivo [considerada igual a 15,6 (19)], ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm), q é a carga elementar ($-1,602 \times 10^{-19}$ C para um elétron e $+1,602 \times 10^{-19}$ C para um buraco), N_q é a densidade de portadores de carga em cm^{-3} (N_D para doadores e N_A para receptores), K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), E é potencial aplicado em V, E_{FB} é o potencial de banda plana (V) e T é a temperatura em K. Para um semicondutor tipo-p, a representação gráfica de $1/C_T^2$ em função do potencial aplicado (E) deve ser linear com uma inclinação negativa, que é inversamente proporcional à densidade de receptores. Por outro lado, um semicondutor tipo-n resulta em uma inclinação positiva, que é inversamente proporcional à densidade de doadores.

A Figura 6 mostra os gráficos de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L.

Como no aço inoxidável AISI 304, os gráficos dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF possuem uma inclinação positiva típica de semiconductor tipo-n acima dos respectivos potenciais de banda plana (E_{FB}). Abaixo desses potenciais, a inclinação dos gráficos é negativa, sugerindo um comportamento semiconductor tipo-p. Entretanto, o comportamento eletrônico dos filmes passivos é visivelmente diferente, tanto em termos do potencial de banda plana (E_{FB}), como da densidade de doadores (N_D), e da espessura da região de carga espacial (δ_{SC}).

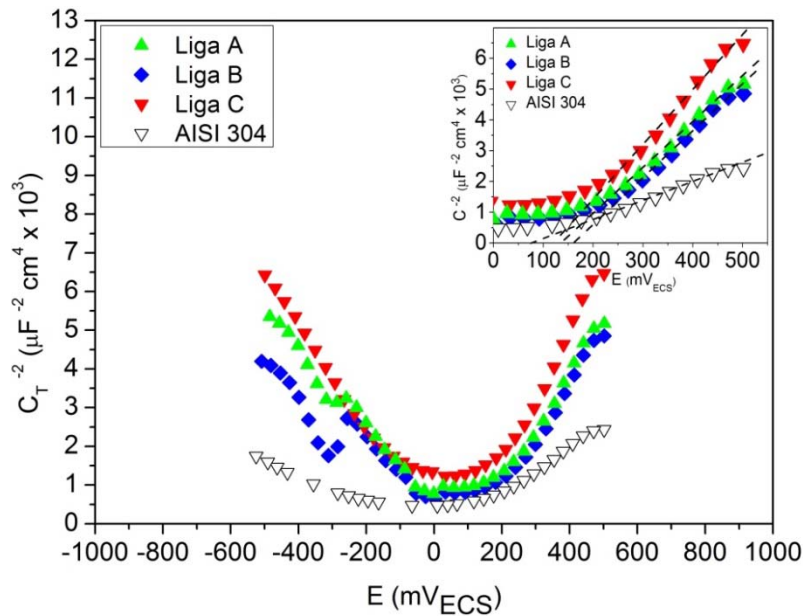


Figura 6 - Gráficos de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em H_2SO_4 0,5 mol/L a 500 mV (ECS).

A densidade de doadores (N_D) pode ser calculada utilizando-se a inclinação da parte linear do gráfico de $1/C_T^2$ em função do potencial aplicado (E) a partir da equação 3:

$$N_D = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q s} \quad (3)$$

Onde s é a inclinação do gráfico de Mott-Schottky.

O cálculo da espessura da região de carga espacial (δ_{SC}) para um semiconductor tipo-n é realizado por meio da equação 4 (22):

$$\delta_{SC} = \left[\frac{2 \epsilon \epsilon_0}{q N_D} \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

A Tabela 3 apresenta os valores do E_{FB} , N_D e δ_{SC} obtidos a partir dos gráficos de Mott-Schottky. Nota-se que a N_D das ligas com EMF é menor do que a do aço inoxidável AISI 304, indicando que a condutividade eletrônica e iônica dos filmes passivos nessas ligas é menor do que a do aço AISI 304. Além disso, δ_{SC} dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF é maior do que a do aço inoxidável AISI 304, sugerindo que a espessura do filme passivo nas ligas com EMF é maior do que a do aço inoxidável AISI 304, uma vez que a

espessura da região de carga espacial está diretamente associada à espessura do filme passivo (23).

Pela Tabela 3, também se observa que o valor de N_D encontrado para o aço inoxidável AISI 304 é de $16,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valor que é compatível e da mesma ordem do que aqueles relatados para os filmes passivos de aços inoxidáveis na literatura. Fattah-alhosseini, Alemi e Banaci (24) relataram uma N_D de $20\text{-}30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o aço inoxidável AISI 316 passivado em solução de H_2SO_4 , fato que está em bom acordo com os dados presentes.

Tabela 3 – Parâmetros de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Material	E_{FB} (mV (ECS))	N_D (10^{20} cm^{-3})	δ_{SC} (10^{-8} cm)
Liga A	105,8	6,6	9,85
Liga B	128,1	6,6	9,52
Liga C	96,6	5,4	10,97
AISI 304	47,0	16,3	6,73

De acordo com a literatura (25), o filme passivo formado sobre os aços inoxidáveis em solução de H_2SO_4 pode ser descrito como uma estrutura dúplex: uma camada externa altamente hidratada composta basicamente por oxi-hidróxidos de Fe e uma camada interna anidra de óxidos mistos de Fe-Cr, com estrutura do espinélio. Este espinélio é enriquecido em Cr porque o Fe está preferencialmente concentrado próximo à superfície externa do óxido. Além disso, é geralmente assumido que a camada interna rica em Cr tem um comportamento semicondutor do tipo-p, enquanto que a camada externa rica em Fe tem um comportamento semicondutor do tipo-n, o que explica a propriedade semicondutora dual dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF e no aço inoxidável AISI 304.

Pela Tabela 3, também nota-se que a N_D das ligas com EMF é quase três vezes menor do que a do aço inoxidável AISI 304. Considerando que os doadores de elétrons nos filmes passivos semicondutores são defeitos não-estequiométricos na região de carga espacial (como vacâncias de oxigênio e/ou intersticiais de cátions), os elevados valores de N_D são forte indicadores de que o filme passivo é altamente desordenado ou não-estequiométrico, e uma diminuição na N_D significa uma redução desses tipos de defeitos (20,24). Os resultados de XPS indicaram que uma quantidade considerável de cátions de Si^{4+} é incorporada nos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF. Essa observação somada ao fato de que a densidade de doadores diminuiu (em comparação à do aço inoxidável AISI 304) sugere que a incorporação de cátions de Si^{4+} suprime a formação de intersticiais de cátions adicionais e/ou aumenta o número de íons de oxigênio, que cancelam as vacâncias de oxigênio e tornam os filmes menos defeituosos e, conseqüentemente, mais protetores. A Figura 7 mostra uma representação esquemática da substituição de 2 cátions Fe^{3+} por 2 cátions Si^{4+} , eliminando uma vacância de oxigênio para que a eletroneutralidade seja mantida.

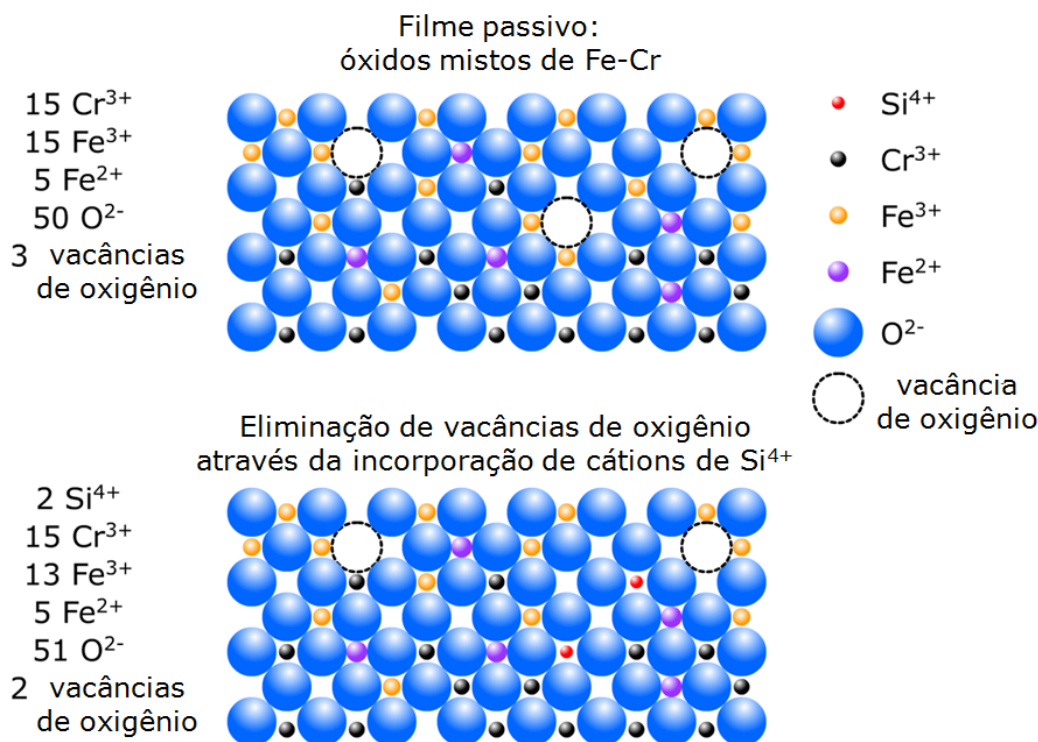


Figura 7 – Representação esquemática da substituição de dois cátions de Fe³⁺ por dois cátions de Si⁴⁺, eliminando uma vacância de oxigênio.

Até o momento, não existem relatos na literatura do efeito da incorporação de Si sobre as propriedades eletrônicas do filme passivo de aços inoxidáveis. Entretanto, alguns estudos envolvendo gráficos de Mott-Schottky e análises de XPS em ligas Ti-Si (26) e em ligas Ti-6Al-6Nb (27) foram realizados. Nessas ligas, o decréscimo na densidade de doadores do filme passivo (N_D) tem sido relacionado à incorporação de Si⁴⁺ e Nb⁵⁺ no filme passivo. O mecanismo utilizado pelos autores para explicar o decréscimo de N_D é baseado na compensação de carga e é análogo ao exposto na Figura 7.

Conclusões

1. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF apresentam uma região passiva similar a do aço inoxidável AISI 304.
2. As análises por XPS revelam que um teor elevado de Si⁴⁺ (cerca de 40% at.) está presente nos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF.
3. A elevada proteção dos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF resulta de um filme protetor que consiste de um oxi-hidróxido de Cr³⁺ com cátions de Si⁴⁺ incorporados na forma química de silicato.
4. Os gráficos de Mott-Schottky sugerem que o Si⁴⁺ age como um dopante nos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF, tornando-os menos defeituosos e mais espessos do que os filmes formados sobre o aço inoxidável AISI 304.

Referências bibliográficas

- (1) SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.
- (2) OTSUKA, H.; YAMADA, H.; MARUYAMA, T.; TANAHASHI, H.; MATSUDA, S.; MURAKAMI, M. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v.30, n.8, p.674-679, 1990.
- (3) OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- (4) LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v.40, p.1124-1126, 2000.
- (5) LIN H. C.; LIN K. M.; LIN C. S.; OUYANG T. M. The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v.44, p.2013-2026, 2002.
- (6) MAJI, B. C.; DAS, C. M.; KRISHNAN, M.; RAY, R. K. The corrosion behaviour of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p.937-949, 2006.
- (7) NASCENTE P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p.145-150, 2005.
- (8) DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5376–5380, 2011.
- (9) MORIYA, Y.; KIMURA, H.; ISHIZAKI, S.; HASHIZUME, S.; SUZUKI, S.; SUZUKI, H.; SAMPEI, T. Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. **Journal de Physique IV, Colloque C4**, v.1, p.433–437, 1991.
- (10) MODI, O. P.; MUNGOLE, M. N.; SINGH, K. P. Potentiodynamic studies of modified 9Cr-1Mo ferritic steel in sulphuric acid and seawater. **Corrosion Science**, v. 30, p.941-947, 1990.
- (11) FREDRIKSSON, W.; EDSTRÖM, K.; OLSSON, C.-O. A. XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2505-2510, 2010.
- (12) SURVILIENĖ, S.; JASULAITIENĖ, V.; ČEŠŪNIENĖ, A.; LISOWSKA-OLEKSIK, A. The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths. **Solid State Ionics**, v.179, p. 222–227, 2008.
- (13) ROBIN, R.; MISERQUE, F.; SPAGNOL, V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid. **Journal of Nuclear Materials**, v. 375, p. 65-71, 2008.
- (14) KAJIMURA, H.; USUKI, N.; NAGANO H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. In: Symposium on Passivity and its Breakdown, 1997, Paris. **Proceedings...** New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 1997. p. 332-343.
- (15) HIO, K.; ADACHI, T.; YAMADA, T.; TSUCHIDA, Y.; NAKAJIMA, K.; HOSOI, Y. Effects of Al, Si and Mo on passivation characteristics of Fe-10Cr alloys. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1723-1730, 2001.
- (16) MOSSER, A.; HUMBERT, P. *Étude par XPS de l'oxydation et de la ségrégation induite à la surface d'aciers inoxydables*. **Applied Surface Science**, v. 14, p. 260-270, 1983.

-
- (17) ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. An XPS study of the passivity of iron-chromium alloys in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 18, p. 151-160, 1978.
- (18) OSOZAWA, K.; ENGELL, H. J. **The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys**. **Corrosion Science**, v.6, p.389-393, 1966.
- (19) DI PAOLA, A. Semiconducting properties of passive films on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 203–210, 1989
- (20) FATTAH-ALHOSSEINI, A.; SOLTANI, F.; SHIRSALIMI, F.; EZADI, B.; ATTARZADEH, N. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM). **Corrosion Science**, v.53, p. 3186–3192, 2011.
- (21) TAVEIRA, L. V.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G.; DICK, L. F. P. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behavior of anodic films formed on AISI 304L. **Corrosion Science**, v.52, p.2813-2818, 2010.
- (22) ALVES, V. A.; BRETT, C. M. A. Characterisation of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2081–2091, 2002.
- (23) XU, J.; LIU, L.; LU, X.; JIANG, S. Effect of carbon doping on electrochemical behavior of nanocrystalline Ti_5Si_3 film in NaCl solution. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 102-105, 2011.
- (24) FATTAH-ALHOSSEINI, A.; ALEMI, M. H.; BANAEI, S. Diffusivity of point defects in the passive film on stainless steel. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-6, 2011. Disponível em: <<http://www.sagehindawi.com/journals/ijelc/2011/968512/cta/>>. Acesso em: 20 fev. 2011.
- (25) HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v.37, p.1809-1822, 1995.
- (26) JIANGA, Z.; DAIA, X.; MIDDLETON, H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p 79-86, 2011.
- (27) METIKOS-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p. 3765-3775, 2003.