

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, ELÉTRICAS
E DA MICROESTRUTURA DE FILMES DE ÓXIDOS
COLORIDOS CRESCIDOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL
POR PROCESSOS QUÍMICO E ELETROQUÍMICOS

ELAINE KIKUTI*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM QUÍMICA (área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi

* Bolsista CNPq / CAPES

SÃO CARLOS – SP
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

K46ep

Kikuti, Elaine.

Estudo das propriedades químicas, elétricas e da microestrutura de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre aço inoxidável por processos químico e eletroquímicos / Elaine Kikuti. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
120 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Eletroquímica. 2. Filmes de óxido. 3. Ácido inoxidável austenítico. 4. Propriedades semicondutoras. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

*Aos meus pais, Eiiti e Terezinha, pela minha vida, por serem o meu porto seguro e sempre terem acreditado nos meus sonhos e me apoiado incondicionalmente em todas as etapas de minha vida;
Aos meus avós Tsunetoki (in memoriam) e Sumiko, pela dedicação e amor.*

AGRADEÇO E OFEREÇO

Ao meu marido, Marcos, e minha filha, Sarah, por me ensinarem o verdadeiro significado da felicidade

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi pelo incentivo, confiança, compreensão, dedicação, apoio científico e profissional ao longo destes 6 anos de orientação.

Ao Prof. Dr. Romeu C. Rocha-Filho e à Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio pelas discussões científicas, incentivo e amizade.

À Profa. Dra. Ione Iga por emprestar o gerador de funções, multímetro e osciloscópio utilizados na coloração do aço por superposição de sinais ac e dc.

Ao Prof. Dr. Edson R. Leite por disponibilizar o microscópio de força atômica.

Ao Prof. Dr. Elson Longo por disponibilizar o espectrofotômetro de UV-vis para as medidas de refletância.

Ao Prof. Dr. Mário G. S. Ferreira pela orientação, hospitalidade, amizade e apoio durante o estágio que realizei em seu laboratório em Portugal (Lisboa).

Ao Dr. Manuel da Cunha Belo pela co-orientação, disponibilidade, dedicação, discussões científicas durante o estágio e pelo exemplo de vida acadêmica.

À Profa. Dra. Alda Simões e família por ter nos acolhido na noite de Natal. E também, pela amizade, apoio, incentivo e discussão científica deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria João Carmezim e família, por ter nos acolhido em sua casa durante o estágio e por sua imensa amizade e dedicação. E também, pelo auxílio na realização, análise e discussão das medidas de capacitância e fotocorrente.

À Profa. Dra. Isabel pela amizade e auxílio na realização dos ensaios preliminares de capacitância e fotocorrente.

À Dra. Fátima Montemor pelas medidas de XPS e Auger, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. João Salvador pelo apoio, discussão científica e amizade

A todos os amigos do Grupo de Efeitos Ambientais e Corrosão, especialmente ao Antônio, Profa. Dra. Teresa, Raquel, Ricardo e Alexandre, pela amizade e colaboração nas atividades desenvolvidas durante o meu estágio.

Agradeço a todos os amigos que conheci em Lisboa, pelo constante auxílio em nossa estada em Portugal tornando-a mais agradável e minimizando as saudades do Brasil.

A Graziela e Renata pelas medidas de refletância e amizade. Especialmente a Rê e toda sua família por serem a nossa família aqui em São Carlos que sempre nos apoiaram ao longo destes 10 anos.

Ao Adilson, Nilson, Deolinda, Patrícia, Alexandre pelo apoio e amizade.

Ao Edison, Fábio, Leonardo, Rogério e Rosangela pelo apoio científico e pela grande amizade que construímos ao longo dos anos.

À Kallyni pela amizade, disponibilidade, apoio e pelo desenvolvimento do tratamento dos resíduos gerados neste trabalho.

À Sheila e ao Luli pelo auxílio com o inglês, apoio científico e grande amizade.

Ao Elivelton, Laís, Adriana, Karina, Carla e Lúcio por tornarem o ambiente de trabalho um local alegre de amigos verdadeiros.

A todos os amigos do Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica pela amizade que tornou muito agradável o desenvolvimento deste trabalho.

À Rachel, Luciana, Karina Lupetti, Irineu que apesar do tempo ou da distância, sempre se fizeram presentes em todos os momentos importantes da minha vida.

Ao José Hamilton, Edna e Pietra por me mostrarem o quão importante é uma grande, verdadeira e duradoura amizade.

Aos meus irmãos, Hamilton, Lízia, e Eloísa, e meus cunhados, Ana, Luiz e Gerson por me mostrarem com muito amor que sempre tenho com quem contar.

Aos meus sobrinhos, Lílian, Bruno, Juli, Lenita, Amanda e Felipe pela alegria, esperança e inocência que somente as crianças podem trazer ao nosso coração.

Ao meu marido, Marcos por tornar nossa vida tão especial com sua compreensão, paciência, incentivo, amor e apoio incondicional.

À Sarah por ser o significado da minha existência e iluminar todos os meus dias com seu lindo sorriso, carinho e amor.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, e aquelas pessoas que fazem parte de minha vida pelo convívio e pela amizade. A todas essas pessoas fica o meu carinho e a minha homenagem.

A Capes e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, ELÉTRICAS E DA MICROESTRUTURA DE FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS CRESCIDOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL POR PROCESSOS QUÍMICO E ELETROQUÍMICOS. No presente trabalho, estudou-se a composição química, morfologia, estrutura e propriedades semicondutoras de filmes de óxidos coloridos pelos processos químico e eletroquímicos (varredura triangular de correntes - VTC, pulsos alternados de potenciais - PAP e superposição de sinais ac e dc - SPS) antes e após um tratamento de endurecimento. Filmes de óxidos com dois valores distintos de espessuras (~130 nm e ~200 nm) foram obtidos utilizando os processos de coloração QUI, VTC e PAP. O processo SPS produziu filmes de óxidos com apenas um valor de espessura (~150 nm). O tratamento de endurecimento levou a um aumento nos valores de espessura dos filmes de óxidos produzidos por todos os processos estudados (QUI, VTC, PAP e SPS). Curvas de polarização mostraram que o endurecimento também promove enriquecimento em óxido de cromo nos filmes de óxidos. Isto foi comprovado pelas análises de composição química obtidas pelas espectroscopias eletrônica de Auger (AES) e fotoeletrônica de raios X (XPS). Além disso, estas análises também mostraram que todos os filmes de óxidos antes e após o tratamento de endurecimento são constituídos essencialmente de óxidos de ferro e cromo. Por outro lado, imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que filmes de óxidos mais compactos são produzidos após o tratamento de endurecimento. Padrões de difração de elétrons revelaram que os filmes de óxidos antes e após o tratamento de endurecimento são constituídos de óxidos do tipo espinélio de ferro e cromo (FeCr_2O_4) nanocristalinos. Os gráficos de Mott-Schottky apresentaram um comportamento bastante complexo com três regiões lineares para todos os filmes de óxidos estudados. Destes gráficos foram obtidos dois distintos potenciais de banda

plana, sendo um na região passiva (-0,50 V *vs.* ECS) e outro na região transpassiva (0,50 V *vs.* ECS) do aço inoxidável. Estes potenciais de banda plana são característicos dos óxidos de ferro e cromo, respectivamente. Além disso, duas transições de semicondutividade foram observadas: transição de comportamento do tipo *p* para tipo *n* (heterojunção *p-n*) em -0,50 V *vs.* ECS e transição do comportamento do tipo *n* para tipo *p* em 0,0 V *vs.* ECS. Valores de energia do *band gap* no intervalo 2,94 eV - 3,49 eV foram calculados supondo-se transições diretas somente para os filmes de óxidos endurecidos produzidos pelos distintos processos.

ABSTRACT

STUDY OF THE CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES AND OF THE MICROSTRUCTURE OF COLOURED OXIDE FILMS GROWN ON STAINLESS STEEL BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSES. In the present work, it was studied the chemical composition, morphology, structure and semiconductor properties of oxide films coloured by the chemical - CHE and electrochemical processes (triangular current scan - TCS, alternating potential pulse - APP and superposition of ac and dc signals - SPS) before and after a hardening treatment. Oxide films with two distinct values of thickness (~ 130 nm e ~ 200 nm) were obtained using the CHE, TCS and APP colouration processes. The SPS process produced oxide films with only one value of thickness (~ 150 nm). The hardening treatment led to an increase in the thickness values of the oxide films produced by all the investigated processes (CHE, TCS, APP and SPS). Polarization curves showed that the hardening treatment also promotes enrichment in chromium oxide in the oxide films. This was supported by analyses of chemical composition obtained by Auger spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Moreover, these analyses also showed that iron and chromium oxides mainly constitute all oxide films, before and after the hardening treatment. By other hand, images obtained by electron transmission microscopy (TEM) revealed that more compact oxide films are produced after the hardening treatment. Patterns of electron diffraction revealed that the oxide films are constituted of nanocrystalline FeCr_2O_4 spinel oxide, before and after the hardening treatment. The Mott-Schottky plots presented a quite complex behavior with three straight regions for all the oxide films studied. From these plots two distinct flat band potentials were obtained, being one in the passive region ($-0,50$ V *vs.* ECS) and other in the transpassive region (0.50 V *vs.* SCE) of the stainless steel. These flat band potentials are characteristics of iron and chromium oxides, respectively.

Besides, two semiconductivity transitions were observed: transition from *p*-type to *n*-type (*p-n* heterojunction) at -0.50 V vs. ECS and transition from *n*-type to *p*-type at 0.0 V vs. SCE. Values of band gap energy in the range 2.94 eV - 3.49 eV were calculated assuming direct transitions only for the hardened oxide films produced by the distinct processes.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Resultados da coloração química de amostras de aço inoxidável AISI 304 em distintos intervalos de potenciais, ΔE a partir de 11 mV, conforme definido na Fig. 3.1.....	56
TABELA 3.2: Resultados da coloração de amostras de aço inoxidável AISI 304 por processos eletroquímicos (VTC, PAP, SPS) em diferentes tempos de eletrólise	57
TABELA 3.3: Valores médios estimados de espessura obtidos para os filmes de óxidos coloridos pelos quatro distintos processos de coloração antes e depois do tratamento de endurecimento.....	65
TABELA 3.4: Valores de d_{hkl} calculados a partir dos espectros de difração de elétrons obtidos para filmes de óxidos coloridos por distintos processos antes do tratamento de endurecimento. Para comparação também são apresentados os valores de d_{hkl} para o óxido do tipo espinélio estequiométrico de ferro e cromo (International Centre for Diffraction Data, 2001).....	74
TABELA 3.5: % atômica e energia de ligação de elementos presentes em filmes de óxidos coloridos pelos processos de varredura triangular de correntes (VTC) e pulsos alternados de potenciais (PAP) antes e depois do tratamento de endurecimento.....	83
TABELA 3.6: % atômica e energia de ligação de elementos presentes em filmes de óxidos coloridos pelos quatro processos de superposição de sinais ac e dc (SPS) e químico (QUI) antes e depois do tratamento de endurecimento.....	84
TABELA 3.7: Potencial de banda plana aparente e densidade de doadores N_d e aceptores N_a calculados para os filmes de óxidos coloridos por diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento. $\epsilon = 15,6$	95
TABELA 3.8: Valores de energia do <i>band gap</i> , E_g calculados para transição direta nos filmes de óxidos coloridos por diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Potencial de circuito aberto de um eletrodo de aço inoxidável em função do tempo de imersão numa solução de H_2SO_4 (5,0 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) a 70 °C (EVANS 1977).....	15
FIGURA 1.2: Representação esquemática da dependência da energia do elétron com a distância interatômica (DA CUNHA BELO, 1991a).....	24
FIGURA 1.3: Diagrama de bandas de energia de um semiconductor extrínseco, onde E_v e E_c são as energias de borda das bandas de valência e condução, respectivamente e e_d e e_a as energias necessárias para doar à banda de condução e aceitar da banda de valência um número limitado de elétrons, respectivamente (CARMEZIN, 2000).....	26
FIGURA 1.4: Representação esquemática da região de carga espacial de um semiconductor do tipo n em contato com eletrólito. As partes superior e inferior mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990).....	28
FIGURA 2.1: Célula utilizada na coloração do aço inoxidável pelo processo químico.....	43
FIGURA 2.2: Célula utilizada na coloração do aço inoxidável pelo processo eletroquímico	44
FIGURA 2.3: Esquema da programação de varredura triangular de correntes	46
FIGURA 2.4: Esquema da programação de pulsos alternados de potencial ...	46
FIGURA 2.5: Esquema da programação de superposição de sinais	47
FIGURA 2.6: Célula eletroquímica usada nas medidas de fotocorrente. No detalhe o eletrodo de aço parcialmente recoberto com cera de abelha próximo à janela de quartzo	51
FIGURA 2.7: Representação esquemática da montagem experimental das medidas de fotocorrente	53
FIGURA 3.1: Curva típica de potencial vs. tempo obtida para uma amostra de aço inoxidável submetida ao processo de coloração química a 70 °C na solução de H_2SO_4 5,0 mol/L + CrO_3 2,5 mol/L.....	54
FIGURA 3.2: Fotografia das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de coloração química em distintos intervalos de potencial, ΔE a partir de 11 mV, conforme definido na Fig. 3.1	56
FIGURA 3.3: Fotografia das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas aos processos de coloração eletroquímicos em diferentes tempos de eletrólise	58

FIGURA 3.4: Curva de potencial vs. tempo obtida durante o tratamento de endurecimento de uma das amostras de aço coloridas realizado em solução aquosa de H_3PO_4 0,026 mol/L e CrO_3 2,5 mol/L, aplicando-se uma densidade de corrente de 4,0 mA/cm ² durante 15 min.....	59
FIGURA 3.5: Fotografia das amostras de aço inoxidável coloridas pelos diferentes processos de coloração estudados endurecidas e não endurecidas	60
FIGURA 3.6: Espectro de refletância do aço inoxidável AISI 304 n ^o 2B da Acesita natural	61
FIGURA 3.7: Espectros de refletância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos coloridos pelos processos de varredura triangular de correntes (a) antes e (b) depois do endurecimento e químico (c) antes e (d) depois do endurecimento	62
FIGURA 3.8: Espessuras dos filmes de óxido crescidos sobre amostras de aço inoxidável pelo processo de coloração química em distintos intervalos de potencial, a partir de um valor de ΔE de 11 mV, definido na Fig. 3.1. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de valores de espessura obtidos para três ou mais amostras de aço coloridas nas mesmas condições	63
FIGURA 3.9: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a 1 mV s ⁻¹ em solução aquosa de ácido bórico/borato pH 9,2 para amostras de aço AISI 304 natural (curva 1) e recoberta com filme de óxido crescido por VTC antes (curva 2) e após (curva 3) o tratamento de endurecimento.....	67
FIGURA 3.10: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a 1 mV s ⁻¹ em solução aquosa de ácido bórico/borato pH 9,2 para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos crescidos por distintos processos e endurecidos: (a) SPS, (b) QUI, (c) PAP e (d) VTC.....	69
FIGURA 3.11: Micrografias de amostras de aço coloridas por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (b) antes e (c) após o tratamento de endurecimento	70
FIGURA 3.12: Micrografias de força atômica obtidas para amostras de aço coloridas pelo processo de varredura triangular de corrente por 40 min: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $A = 50 \mu m^2$	71
FIGURA 3.13: Imagem de campo claro obtida por TEM para um filme de óxido colorido por pulsos alternados de potenciais por 50 min antes do tratamento de endurecimento	72
FIGURA 3.14: Imagem de campo escuro obtida por TEM para um filme de óxido colorido pelo processo químico ($\Delta E = 18$ mV) antes do tratamento de endurecimento	72

FIGURA 3.15: Padrão de difração de elétrons típico de uma área selecionada do filme de óxido colorido por pulsos alternados de potenciais por 50 min antes do tratamento de endurecimento.....	73
FIGURA 3.16: Imagem de campo claro obtida por TEM para um filme de óxido colorido pelo processo químico ($\Delta E = 18$ mV) após o tratamento de endurecimento	75
FIGURA 3.17: (a) Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes antes do tratamento de endurecimento, (b) após o tratamento de endurecimento e (c) a razão Cr/Fe obtidos por AES para estes mesmos filmes antes e após o tratamento de endurecimento.....	76
FIGURA 3.18: (a) Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos pelo processo químico antes do tratamento de endurecimento, (b) após o tratamento de endurecimento e (c) a razão Cr/Fe obtidos por AES para estes mesmos filmes antes e após o tratamento de endurecimento.....	77
FIGURA 3.19: (a) Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por superposição de sinais ac e dc antes do tratamento de endurecimento, (b) após o tratamento de endurecimento e (c) a razão Cr/Fe obtidos por AES para estes mesmos filmes antes e após o tratamento de endurecimento.....	78
FIGURA 3.20: (a) Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por pulsos alternados de potenciais antes do tratamento de endurecimento, (b) após o tratamento de endurecimento e (c) a razão Cr/Fe obtidos por AES para estes mesmos filmes antes e após o tratamento de endurecimento.....	79
FIGURA 3.21: Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (a') antes e (b) e (b') após o tratamento de endurecimento	81
FIGURA 3.22: Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (a') antes e (b) e (b') após o tratamento de endurecimento	82
FIGURA 3.23: Gráficos de capacitância em função do potencial (vs. ECS) obtidos em solução de tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes sobre aço inoxidável: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $f = 1$ kHz	87
FIGURA 3.24: Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes sobre aço inoxidável: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $f = 1$ kHz	88

FIGURA 3.25: Gráficos de capacitância em função do potencial (vs. ECS) obtidos em solução de tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes; $f = 1$ kHz	93
FIGURA 3.26: Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes; $f = 1$ kHz	94
FIGURA 3.27: O quadrado da eficiência quântica, η^2 em função da energia da radiação incidente, $h\nu$ obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes.....	98
FIGURA 3.28: Gráfico do quadrado da fotocorrente em função do potencial obtido em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) pulsos alternados de potenciais e; (c) varredura triangular de correntes. $\lambda = 290$ nm	100
FIGURA 3.29: Desenho esquemático da estrutura proposta para os filmes de óxidos coloridos (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento	102
FIGURA 3.30: Modelo esquemático da estrutura de bandas dos filmes de óxidos coloridos que representa as interfaces metal/filme e filme/eletrólito e a heterojunção $p-n$. Este modelo supõe $N_a \cong N_d$. (GOODLET <i>et al.</i> , 2004).....	107
FIGURA 3.30: Representação esquemática dos gráficos de C^{r2} e I_{ph}^2 vs. potencial aplicado, U e curva de corrente-potencial obtidos em solução de tampão borato pH 9, 2 para filmes de óxidos coloridos por VTC sobre aço inoxidável após o tratamento de endurecimento	108

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. FILMES PASSIVOS	4
1.2. FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR INTERFERÊNCIA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL	10
1.2.1. PROCESSOS DE COLORAÇÃO	10
1.2.2. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES COLORIDOS	14
1.2.3. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR PROCESSO QUÍMICO	17
1.2.4. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR PROCESSOS ELETROQUÍMICO	19
1.3. ELETROQUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO: FUNDAMENTOS SOBRE SEMICONDUTORES	22
1.3.1. TEORIA DAS BANDAS E MODELO ELETRÔNICO DE ESTRUTURA DE BANDAS	23
1.3.2. INTERFACE SEMICONDUTOR/ ELETRÓLITO	27
1.3.2.1. Distribuição do potencial	31
1.3.2.2. Capacidade da região de carga espacial. Relação de Mott-Schottky	33
1.3.3. INTERAÇÃO DA LUZ COM A INTERFACE SEMICONDUTOR / ELETRÓLITO	37
1.3.3.1. Modelo de Gärtner	38
2. MATERIAL E MÉTODOS	42
2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO COLORIDAS	42
2.1.1. SOLUÇÕES UTILIZADAS	42
2.1.2. CÉLULAS UTILIZADAS	43
2.1.2.1. Coloração Química	43
2.1.2.2. Colorações Eletroquímicas	43
2.1.3. ELETRODOS UTILIZADOS	44
2.1.3.1. Coloração Química	44
2.1.3.2. Colorações Eletroquímicas	44
2.1.3.3. Tratamento de Endurecimento	44
2.1.4. COLORAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO	45

2.1.4.1. Coloração Química (QUI)	45
2.1.4.2. Coloração Eletroquímica	45
2.1.5. TRATAMENTO DE ENDURECIMENTO ELETROQUÍMICO	47
2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO COLORIDAS	47
2.2.1. REFLETÂNCIA ESPECTRAL	47
2.2.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	48
2.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	48
2.2.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE AUGER (AES) E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)	49
2.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	49
2.3.1. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS	49
2.3.2. SOLUÇÕES UTILIZADAS	50
2.3.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS	50
2.3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
2.3.4.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas	51
2.3.4.2. Medidas de Impedância	51
2.3.4.3. Medidas de Fotocorrente	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1. COLORAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304	54
3.1.1. PROCESSO QUÍMICO	54
3.1.2. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	57
3.2. TRATAMENTO DE ENDURECIMENTO	58
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS	61
3.3.1. REFLETÂNCIA ESPECTRAL	61
3.3.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO	66
3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	70
3.3.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	71
3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	72
3.3.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA AUGER (AES)	76
3.3.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)	80

3.4. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ELETROQUÍMICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS	86
3.4.1. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA	86
3.4.2. MEDIDAS DE FOTOCORRENTE	96
3.5. DISCUSSÃO FINAL	101
4. CONCLUSÕES	111
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

1. INTRODUÇÃO

Os aços coloridos têm introduzido um novo padrão estético, tanto nos projetos arquitetônicos, como na decoração de ambientes. Devido a esta demanda, processos de coloração têm sido estudados desde o início do século passado até os dias atuais. Inicialmente, os aços inoxidáveis eram coloridos por oxidação química (EVANS *et al.*, 1972) e, posteriormente, por oxidação térmica (SYGEODA, 1979).

Sabendo-se que as reações do processo químico são basicamente reações de oxi-redução, vários estudos foram realizados para desenvolver processos de coloração por oxidação eletroquímica, os quais oferecem as vantagens de melhor controle e condições experimentais mais brandas (SONE *et al.*, 1989; FUJIMOTO *et al.*, 1993; LIN & DUH, 1994; OGURA *et al.*, 1993; 1994 e 1996; WANG *et al.*, 1995; CONRRADO *et al.*, 2001; VASCONCELOS *et al.*, 2005 e JUNQUEIRA, 2006).

A cor conferida ao aço inoxidável após o processo de coloração é resultante da interferência da luz refletida nas interfaces do filme de óxido/ar e aço/filme de óxido. Assim, as diversas cores são decorrentes do crescimento de filmes de óxidos transparentes de distintas espessuras sobre o aço inoxidável durante o processo de coloração (NASSAU, 1983).

Os aços coloridos são suscetíveis a manchas e marcas de impressões digitais. Entretanto, isso pode ser minimizado submetendo o aço colorido a um tratamento catódico, chamado de endurecimento. Este tratamento de endurecimento altera pouco o brilho e a aparência do aço colorido (EVANS *et al.*, 1972).

Além do fator estético conferido aos aços inoxidáveis, os filmes de óxidos coloridos crescidos utilizando solução de ácidos crômico e sulfúrico protegem o aço inoxidável frente à corrosão (WANG *et al.*, 1996; CONRRADO *et al.*, 2003 e KIKUTI *et al.*, 2004). Ademais, os aços coloridos podem ser aplicados

em conversão fototérmica de energia solar, pois formam superfícies seletivas com aceitável estabilidade térmica e química (UMA *et al.*, 1987 e MUSA *et al.*, 1986).

WANG *et al.* (1996), CONRRADO *et al.* (2003) e KIKUTI *et al.* (2004 e 2006) estudaram a resistência à corrosão de aços inoxidáveis coloridos por diferentes processos, com e sem tratamento de endurecimento. Todos mostraram que os filmes de óxidos coloridos aumentam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Entretanto, WANG *et al.* (1996) mostraram também que o tratamento de endurecimento melhora ainda mais a resistência dos filmes de óxidos coloridos e concluíram que a resistência à corrosão por pites dos filmes coloridos é dependente do processo de coloração, sendo os mais resistentes àqueles produzidos por processo químico com tratamento de endurecimento, depois os produzidos por processo eletroquímico (pulsos alternados de correntes) e por último os produzidos por processo químico sem tratamento de endurecimento.

Por outro lado, KIKUTI *et al.* (2004) investigaram a resistência à corrosão dos filmes de óxidos crescidos por processos de oxidação química e eletroquímica (varredura triangular de correntes) e concluíram que as amostras de aço recobertas com filmes de óxidos são mais resistentes à corrosão por pites do que as de aço natural independentemente do processo de coloração usado. Em trabalho mais recente, KIKUTI *et al.* (2006) mostraram que os filmes de óxidos coloridos por diversos processos (químico, varredura triangular de correntes, pulsos alternados de potenciais e superposição de sinais ac e dc) aumentam a resistência à corrosão uniforme do aço inoxidável independentemente do processo de coloração e também que a resistência à corrosão uniforme é aumentada quando os filmes de óxidos coloridos são submetidos ao tratamento de endurecimento.

Com base nos trabalhos citados até aqui, constatou-se que filmes de óxidos coloridos produzidos por processos distintos ou em diferentes condições

experimentais de um dado processo apresentam características diferentes (composição química, propriedades elétricas e eletroquímicas), conferindo diferentes comportamentos frente à corrosão.

De acordo com CUNHA BELO *et al.* (1998a) e HAKIKI *et al.* (1998), para entender melhor o caráter protetor de filmes passivos (finos e espessos) crescidos sobre aços inoxidáveis é importante conhecer suas composições químicas e suas propriedades elétricas e eletroquímicas. Entretanto, devido ao fato dos aços inoxidáveis coloridos apresentarem importância tecnológica estes estudos fundamentais foram pouco explorados.

Assim, a carência e a importância destes estudos fundamentais para entender o comportamento destes filmes de óxidos coloridos frente à corrosão foi a principal motivação desta tese. Neste trabalho, estudou-se a composição química, microestrutura e as propriedades elétricas de filmes de óxidos coloridos. Para tal, os objetivos específicos foram:

- crescer filmes de óxidos coloridos sobre amostras de aço inoxidável ABNT 304, utilizando processos químico (EVANS *et al.*, 1973) e eletroquímicos (OGURA *et al.*, 1994 e 1996; e CONRRADO *et al.*, 2001) de forma a se obter filmes de óxidos com espessuras aproximadamente iguais;
- estimar as espessuras dos filmes de óxidos coloridos por refletância espectral;
- submeter amostras de filmes de óxidos coloridos por distintos processos ao tratamento de endurecimento;
- determinar a composição química dos filmes de óxidos coloridos (endurecidos ou não), usando as espectroscopias eletrônica Auger (AES) e fotoeletrônica de raios X (XPS);

- analisar a porosidade e estrutura dos filmes de óxidos coloridos (endurecidos ou não), usando as espectroscopias eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (TEM);
- estudar as propriedades elétricas e eletroquímicas dos filmes de óxidos coloridos (endurecidos ou não), utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica, bem como medidas de capacitância e fotoeletroquímica;

1.1. FILMES PASSIVOS

A formação de filmes passivos pode ocorrer quando reações espontâneas das superfícies metálicas com o meio resultem em um filme que funcione como uma barreira protetora entre o substrato metálico e o meio. Além disso, estes filmes passivos podem também ser obtidos utilizando diferentes métodos, como por exemplo, deposição física (filmes designados como artificiais), térmico (filmes de oxidação a baixa e alta temperatura), misto (deposição seguida de tratamento térmico), químico e eletroquímico.

A formação de filmes passivos é comumente observada em substratos metálicos de metais de transição e suas ligas. Filmes passivos de ligas Fe-Cr e em especial de aços inoxidáveis tem sido atribuído à formação de um filme de óxido rico em cromo (CARMEZIN, 2000).

A natureza dos filmes passivos tem efeito crítico na corrosão de materiais metálicos. Assim, para entender a proteção conferida aos materiais metálicos devido à presença destes filmes é importante o conhecimento das propriedades que determinam o efeito protetor. Entretanto, até o momento, a grande dificuldade encontrada nos estudos realizados destas propriedades é separar as propriedades dos filmes passivos do comportamento do substrato metálico e as diferentes condições de formação dos filmes passivos. Tais condições têm influências sobre as características dos filmes, como por exemplo, espessura, estrutura e composição química. Portanto, para realizar o estudo sobre

as propriedades intrínsecas dos filmes é conveniente desenvolver sistemas que utilizem filmes com espessura, composição química e estrutura bem definida (CARMEZIN, 2000). Visando relacionar a resistência à corrosão com a composição química e com as propriedades eletrônicas de filmes de óxidos metálicos, alguns trabalhos utilizando filmes artificiais (obtidos por técnicas de deposição essencialmente física) foram desenvolvidos com a pretensão de contribuir para o avanço dos estudos da passivação do ferro e suas ligas, modelando experimentalmente estes filmes (SUGIMOTO *et al.*, 1993; TANAKA *et al.*, 1995; SHMUKI *et al.*, 1998 e VIRTANEN *et al.*, 1995).

O estudo das propriedades eletrônicas dos filmes passivos é efetivamente importante se considerarmos a reação de corrosão como uma reação de oxi-redução do metal, na qual, além do fluxo de íons na reação de corrosão direta (dissolução), deve-se considerar também o transporte eletrônico através do filme, ou seja, as propriedades eletrônicas do mesmo. Assim, a qualidade do filme protetor deve depender fundamentalmente das propriedades de transporte dos elétrons e dos íons, da composição e estrutura do filme, as quais determinam a velocidade de dissolução do metal passivado em um dado meio específico (SHMUKI & VIRTANEN, 1997).

As propriedades semicondutoras de filmes passivos podem ser avaliadas por métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos. Os filmes passivos de óxidos de ferro formados sobre ferro exibem comportamento semicondutor do tipo *n* (WILHELM *et al.*, 1979 e WILHELM *et al.*, 1981). Entretanto, os filmes passivos de óxidos de cromo formados sobre cromo exibem tanto o comportamento semicondutor do tipo *p* (SUNSERI *et al.*, 1990), como também o comportamento semicondutor do tipo *p* e do tipo *n* dependendo do potencial aplicado (METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC, 1987).

Os filmes passivos formados sobre ligas Fe-Cr são também filmes “duplex” compostos de óxido e hidróxido de cromo. Entretanto, se os filmes forem formados em solução de tampão borato estes exibem comportamento

semicondutor do tipo *n* com energia do *band gap* (E_g) de 3,4 - 3,5 eV (óxido) e 2,4 eV (hidróxido) (TSUCHIDA *et al.*, 2004a e 2004b). Por outro lado, se forem formados em solução de ácido sulfúrico estes filmes passivos exibem comportamento semicondutor do tipo *n* e tipo *p* com E_g de 3,6 - 3,7 eV (óxido) e 2,5 eV (hidróxido) (TSUCHIDA *et al.*, 2002)

O comportamento semicondutor de filmes passivos sobre aços inoxidáveis é mais complexo. Alguns autores mostram que estes filmes apresentam comportamento semicondutor do tipo *n* (SUNSERI *et al.*, 1987; DI PAOLA, 1989; SIMÕES *et al.*, 1990 e SCHMUKI & BÖHNI, 1992).

SUNSERI *et al.* (1987) investigaram a natureza de filmes anódicos formados potenciostaticamente sobre três distintos aços inoxidáveis ferríticos em solução de NaCl 3,5 % (m/m). Mostraram que os filmes passivos apresentam comportamento de semicondutor tipo *n* e que os valores da energia do *band gap* dependem do potencial de formação dos filmes. Segundo os autores, o comportamento de semicondutor tipo *n* observado é devido à presença de um elemento de alta valência como o molibdênio. Além disso, concluíram que a natureza destes filmes passivos depende do valor do potencial do eletrodo, bem como dos procedimentos de polarização usados.

DI PAOLA (1989) estudou filmes anódicos crescidos sobre três diferentes aços inoxidáveis em soluções de H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,36), Na₂SO₄ 0,5 M (tamponada com borato a pH 6,5 e 8,4) e NaOH 1M (pH 14). A dependência dos valores de capacitância com o potencial em várias frequências indicou que os filmes passivos comportam-se como semicondutor tipo *n* altamente dopado e exibem comportamentos diferentes em função do pH da solução.

SCHMUKI & BÖHNI (1992) estudaram as propriedades semicondutoras de filmes anódicos formados potenciostaticamente sobre três distintos tipos de aços inoxidáveis [(DIN 1,4301 (ASTM 304); 1,4439 (ASTM 317LMN) e 1,4529 (sem equivalência AISI/ASTM)] em soluções de Na₂SO₄ 1M e NaCl 0,1 M. Os autores mostraram que os aços inoxidáveis formam filmes

passivos com comportamento de semicondutor tipo n com estrutura eletrônica altamente defeituosa. Concluíram que os aços mais resistentes à corrosão por pites são os que possuem menor número de estados localizados situados na região do *band gap*. Ou seja, a distribuição dos estados localizados é mais discreta para os filmes altamente resistivos. Assim, os autores encontraram uma correlação entre a distribuição dos estados localizados nos filmes passivos (defeitos estruturais) e suas estabilidades.

Por outro lado, outros autores mostraram que os filmes crescidos sobre aço inoxidável em tampão borato exibem comportamento semicondutor do tipo p e do tipo n em consequência das propriedades semicondutoras das regiões interna e externa dos óxidos de cromo e ferro que compõem os filmes passivos. Ademais, este comportamento semicondutor foi explicado utilizando o modelo de estrutura eletrônica de uma junção $p-n$ (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998 e 2000; DA CUNHA BELO *et al.*, 1998a e 1998b; MONTEMOR *et al.*, 2000 e 2003 e FERREIRA *et al.*, 2001).

HAKIKI *et al.* (1995) estudaram o comportamento semicondutor de filmes anódicos formados sobre aço inoxidável ABNT 304 e ligas Fe-Cr e encontraram que os filmes passivos comportam-se como semicondutor tipo n no intervalo de potenciais acima do potencial de banda plana e tipo p no intervalo de potenciais abaixo desse potencial. Com base nos resultados experimentais, os autores apresentaram um modelo de estrutura eletrônica para estes filmes que justifica a existência dos dois tipos distintos de semicondutividade (tipo n e tipo p) e a diferença na composição química ao longo da espessura do filme. A semicondutividade do tipo n foi associada à presença do óxido de ferro na camada mais externa e a semicondutividade do tipo p ao óxido de cromo junto ao aço. Esta interpretação foi suportada, segundo os autores, pelos perfis de composição química obtidos por AES, que permitiram estabelecer uma relação direta entre a composição química das regiões dos dois óxidos e os gráficos de Mott-Schottky. Em outro trabalho, HAKIKI *et al.* (1998) mostraram que se pode

explicar a influência dos elementos de liga nas propriedades semicondutoras dos filmes passivos pelas alterações na estrutura eletrônica de cada uma das duas camadas de óxidos. Posteriormente, HAKIKI *et al.* (2000) mostraram que ambos os filmes passivos e crescidos termicamente têm espessuras e densidades de dopantes distintas. Entretanto, nas medidas de capacitância e fotocorrente apresentaram comportamento semelhante (identificou-se os mesmos tipos de semicondutividade e encontrou-se valores próximos do valor do intervalo da energia da banda proibida, E_g). Assim, verificaram que o modelo de estrutura eletrônica proposto para explicar as propriedades semicondutoras de filmes passivos finos também pode ser usado na interpretação das propriedades semicondutoras de filmes espessos crescidos termicamente sobre aço inoxidável ABNT 304.

DA CUNHA BELO *et al.* (1998a) estudaram as propriedades elétricas e eletroquímicas de filmes crescidos no potencial de circuito aberto sobre o aço inoxidável 316L em solução de ácido nítrico e depois imersos em água do mar artificial. Os valores de capacitância e fotocorrente obtidos para intervalos de potencial abaixo e acima do potencial de banda plana foram explicados com base nas diferentes propriedades eletrônicas das camadas de óxidos interna e externa. Observaram ainda que os pites metaestáveis ocorrem acima do potencial de banda plana (-0,1 V vs. ECS), indicando que o processo de ruptura dos filmes envolve a ionização de estados profundos e/ou superficiais. Em outro trabalho, DA CUNHA BELO *et al.* (1998b) mostraram que os resultados obtidos ajustam-se a um modelo de estrutura eletrônica, no qual as propriedades semicondutoras do filme de óxido são comparáveis àquelas de uma junção *p-n*. Concluíram que esta junção *p-n* poderia ser composta de uma região interna de óxido de cromo com propriedades semicondutoras do tipo *p*, uma região externa de óxido de ferro com propriedades semicondutoras do tipo *n* e uma região intermediária formada pela mistura dos óxidos de ferro e cromo.

FERREIRA *et al.* (2001) estudaram as propriedades semicondutoras de filmes passivos formados sobre aço inoxidável ABNT 304 no intervalo de temperatura entre 50 e 450 °C e também mostraram que a estrutura eletrônica dos filmes é comparável àquela de uma junção *p-n*. Além disso, apesar destes filmes serem bem cristalizados e relativamente espessos o modelo para explicar as propriedades semicondutoras é basicamente o mesmo dos filmes passivos finos.

MONTEMOR *et al.* (2000) estudaram a composição química e a estrutura eletrônica de filmes de óxidos formados sobre aço inoxidável 316L e ligas a base de níquel em soluções aquosas de NaOH em diferentes concentrações (pH 8 e 10), mantidas em autoclave por 720 h. Descreveram a relação complexa existente entre a composição química e as propriedades semicondutoras dos óxidos formados sobre o aço inoxidável 316L, mostrando que estes filmes são “duplex” com uma região interna formada pelo óxido de cromo e uma região externa formada pelos óxidos de ferro e cromo. Além disso, mostraram também que a estrutura eletrônica dos filmes é comparável àquela de uma junção *p-n*. Posteriormente, MONTEMOR *et al.* (2003) propuseram um modelo de eletrônico de estrutura de bandas para filmes passivos formados sobre aço inoxidável AISI 316L a alta temperatura em Na₂SO₄ pH 5, 8 e 10.

Na tentativa de modelar o comportamento semicondutor de filmes passivos, VIRTANEN *et al.* (1995) estudaram as propriedades semicondutoras de filmes artificiais espessos de óxidos de ferro e cromo sobre aços inoxidáveis. Os autores verificaram que o comportamento semicondutor do óxido de ferro (Fe₂O₃) depende da presença de Fe(II) no óxido, pois a fotocorrente aumenta com a redução parcial do óxido. Além disso, o comportamento semicondutor e a estabilidade química são determinados pela estequiometria e pelos defeitos dos filmes de óxido. É importante ressaltar que em estudo anterior SUGIMOTO *et al.* (1993) mostraram que as propriedades ópticas e fotoeletroquímicas de filmes

artificiais mistos foram semelhantes aos correspondentes filmes passivos naturais.

De acordo com os trabalhos discutidos pode-se notar que as propriedades semicondutoras são muito relevantes no transporte de elétrons e íons e, conseqüentemente, devem exercer um papel importante no comportamento de filmes passivos frente à corrosão.

1.2. FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR INTERFERÊNCIA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL

Estes filmes de óxidos são mais espessos que os filmes passivos e suas cores são resultantes da interferência da luz refletida nas interfaces filme de óxido/ar e aço/filme de óxido. Assim, as diversas cores observadas são decorrentes do crescimento de filmes de óxidos transparentes de distintas espessuras sobre o aço inoxidável e, por isso, são ditos coloridos por interferência (NASSAU, 1983). Estas cores interferentes mudam de aspecto de acordo com o ângulo de observação devido ao fato de variar o percurso óptico da luz no filme. Assim, as cores dos filmes dependem da espessura, do índice de refração dos filmes de óxidos e da natureza da luz incidente.

1.2.1. PROCESSOS DE COLORAÇÃO

A coloração de aço inoxidável pode ser obtida por vários processos: químico, térmico e eletroquímicos. O processo químico para produzir comercialmente filmes de óxidos coloridos sobre aço inoxidável foi desenvolvido por EVANS *et al.* (1972). Neste processo, quando o aço inoxidável é imerso em solução concentrada de H_2SO_4 (5,0 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) mantida a 70 °C ocorrem reações espontâneas de dissolução controlada na superfície do aço, formando um filme aderente, colorido e insolúvel no meio em que foi formado. As cores desenvolvidas são dependentes do tempo de imersão,

dos componentes e da concentração da solução, de sua temperatura e do tratamento superficial do aço. A espessura do filme interferente aumenta com o tempo de imersão do aço na solução ácida.

No processo térmico, amostras de aço contendo um teor de cromo de 13 a 25% são coloridas quando submetidas a um tratamento térmico em atmosfera controlada (He, Ar, H₂ ou O₂ recém preparado) e em temperaturas entre 500 °C e 900 °C. Entretanto, as cores dos filmes de óxidos obtidos por este método são pouco intensas quando comparadas com aquelas obtidas por oxidação química (SYGGEODA, 1979).

Os processos eletroquímicos apresentam a vantagem de melhor controle dos parâmetros (WANG *et al.*, 1995; LIN & DUH 1994) e, em alguns processos, condições mais brandas, tais como, trabalhar a temperatura ambiente com a solução altamente oxidante (ácidos crômico e sulfúrico) (OGURA *et al.*, 1994 e 1996; CONRRADO *et al.*, 2001) ou trabalhar somente com solução de ácido sulfúrico (FUJIMOTO *et al.*, 1993 e VASCONCELOS *et al.*, 2005).

WANG *et al.* (1995) realizaram colorações de aços inoxidáveis pelo método de pulsos alternados de corrente. Por este processo, amostras de aço foram imersas numa solução de H₂SO₄ (5,0 mol/L) e CrO₃ (2,5 mol/L) à temperatura de 80 °C e submetidas a densidades de correntes anódica de 0,2 A dm⁻² por 6 s e catódica de 0,6 A dm⁻² por 2 s. A cor desejada foi produzida em função do tempo de eletrólise.

No processo de pulsos alternados de corrente (onda quadrada) proposto por LIN & DUH (1994) a coloração do aço inoxidável ocorre sob condições apropriadas de densidade de carga positiva/negativa em um pulso cíclico. Neste processo, o aço é submetido a pulsos de corrente em solução de H₂SO₄ (5,0 mol/L) e CrO₃ (2,5 mol/L) mantida a 75 °C. As cores são formadas após convenientes ciclos de pulsos de corrente e podem ser controladas pelo potencial catódico medido contra um eletrodo de referência apropriado durante o pulso de corrente catódica.

OGURA *et al.* (1994) desenvolveram um processo de coloração de aço inoxidável à temperatura ambiente usando pulsos alternados de potencial. Neste processo, uma amostra de aço inoxidável, previamente desengraxada em etanol, lavada e polarizada catodicamente ($i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) em HNO_3 (1 mol/L) é submetida a pulsos alternados de potenciais em solução composta de H_2SO_4 (5 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) durante um determinado tempo. Pulsos de potenciais de amplitude ($E_2 - E_1$) são escolhidos de maneira que os potenciais E_1 e E_2 correspondam àqueles da região passiva e do início da transpassiva, respectivamente. Os tempos de duração nos potenciais E_1 (τ_1) e E_2 (τ_2) podem ser iguais ou diferentes. Constatou-se que para tempos de eletrólise de até 30 minutos, $E_1 = 0,80 \text{ V}$ (vs. ECS), $1,20 \text{ V} \leq E_2 \leq 1,24 \text{ V}$ (vs. ECS) e $\tau_1 = \tau_2 = 10 \text{ s}$, a espessura do filme aumenta linearmente com o tempo. Verificou-se também que com o aumento da espessura do filme de óxido, sua cor varia de dourado, azul, verde e vermelho.

A coloração de aços inoxidáveis também foi realizada por OGURA *et al.* (1996) pelo processo de varredura triangular de correntes à temperatura ambiente. Neste processo, a varredura de correntes anódicas até a região transpassiva, I_{max} , leva a dissolução forçada do aço inoxidável. Na varredura de correntes catódicas até I_{min} , os íons Cr^{6+} são reduzidos aos íons Cr^{3+} . Os íons metálicos gerados dependem linearmente do tempo de eletrólise e do logaritmo do tempo de duração de uma onda triangular. Por este método, várias cores de filmes foram sucessivamente produzidas no aço inoxidável em solução de H_2SO_4 (5 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) à temperatura ambiente. Novamente, constatou-se que o crescimento do filme interferente depende da concentração de íons M^{z+} e Cr^{3+} gerados na dissolução do aço inoxidável e da redução dos íons Cr^{6+} durante as varreduras de correntes anódica e catódica, respectivamente. Estudando os valores ótimos de I_{max} e I_{min} os autores constataram que os filmes de óxido de espessura máxima foram obtidos para valores de I_{max} e I_{min} de 2 mA cm^{-2} e -0.81 mA cm^{-2} , respectivamente com velocidade de varredura de 9 mA s^{-1}

. A existência de uma espessura máxima sugere uma dissolução moderada do aço na região transpassiva, uma condição necessária para o espessamento dos filmes de óxidos.

Em 2001, foi desenvolvido em nosso laboratório um novo processo de coloração de aços inoxidáveis baseado na superposição de sinais ac e dc (CONRRADO *et al.*, 2001). Neste processo, a amostra de aço é mergulhada na solução formada pela mistura dos ácidos H_2SO_4 (5,0 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) e polarizada num dado potencial da região passiva do aço nesta solução e um sinal ac de uma dada frequência e amplitude é então superposto. Os filmes de óxidos produzidos por este processo apresentaram cores uniformes e espessuras comparáveis àqueles obtidos pelos métodos de varredura triangular de corrente (OGURA *et al.*, 1996) e de pulsos alternados de potencial (OGURA *et al.*, 1994). Os filmes mais espessos foram obtidos superpondo-se um sinal ac com amplitude de potencial de 0,40 V e frequência de 15 Hz a um sinal dc de 0,670 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (5,0 mol/L) e eletrolisando-se o aço por apenas 20 min.

FUJIMOTO *et al.* (1993) propuseram um processo para coloração de aços inoxidáveis em solução contendo apenas H_2SO_4 $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L a 30 °C ou 0,5 mol/L a 50 °C. Neste processo, o potencial aplicado é modulado como onda quadrada. A duração para cada potencial é de 0,1 s e a frequência de modulação é de 5 Hz. O pulso de potencial de onda quadrada é aplicado imediatamente após a imersão do aço em solução de H_2SO_4 e dura 2400 s. Estes estudos mostraram que o crescimento do filme de óxido é obtido rapidamente, modulando-se os potenciais da onda quadrada entre os potenciais da região ativa do cromo e do ferro e da região transpassiva do cromo.

Recentemente, em nosso laboratório foi investigada a coloração de aço inoxidável em solução contendo somente H_2SO_4 5,0 mol/L em diferentes temperaturas aplicando o processo de varredura triangular de correntes. Os filmes mais espessos foram formados a 50 °C aplicando uma varredura triangular de correntes entre I_{max} e I_{min} de 1,40 mA cm⁻² e -0,81 mA cm⁻²,

respectivamente. Foram obtidos filmes com espessuras de 100nm - 280nm com tempo de eletrólise de 20 min - 60min. As cores predominantes foram dourado, vermelho e azul dependendo do tempo de eletrólise (VASCONCELOS *et al.*, 2005).

1.2.2. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES COLORIDOS

O fato do filme de óxido colorido ser mais rico em cromo que o aço pode ser entendido com base na sua transpassivação (EVANS, 1977). A transpassivação do metal caracteriza-se pela dissolução intensa a potenciais superiores àqueles em que o filme passivo é estável. Um processo semelhante ocorre no processo de coloração química, pois o aço é polarizado na região transpassiva sob condições de circuito aberto quando é imerso na solução altamente oxidante (ácidos crômico e sulfúrico) a 70 °C. Uma seqüência de reações possíveis para a formação dos filmes de óxidos coloridos foi proposta por EVANS (1977): o aço dissolve preferencialmente em sítios anódicos, enquanto que os íons Cr^{6+} são reduzidos aos íons Cr^{3+} em sítios catódicos. Quando a concentração de íons M^{z+} e Cr^{3+} provenientes da dissolução do aço e da redução de íons Cr^{6+} da solução atinge um valor crítico na interface metal/solução o filme de óxido é formado pela reação de hidrólise. O mesmo autor também propôs que estas reações ocorrem em distintos estágios. A duração de cada estágio é dada pela variação do potencial de circuito aberto do aço monitorado durante o processo de coloração. A Fig. 1.1 apresenta uma curva típica de potencial de circuito aberto em função do tempo para uma amostra de aço submetida ao processo de coloração em solução de ácido sulfúrico e crômico.

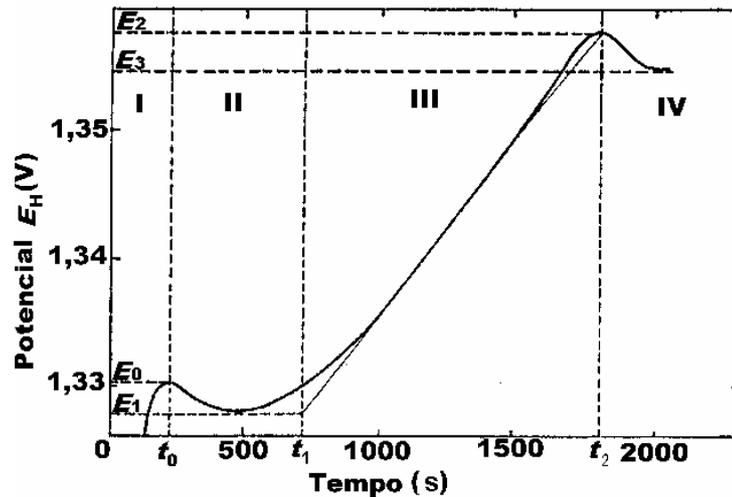
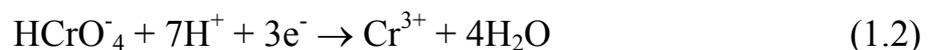
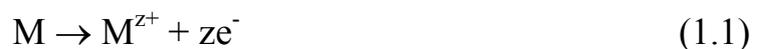


FIGURA 1.1: Potencial de circuito aberto de um eletrodo de aço inoxidável em função do tempo de imersão numa solução de H_2SO_4 (5,0 mol/L) e CrO_3 (2,5 mol/L) a 70 °C (EVANS 1977).

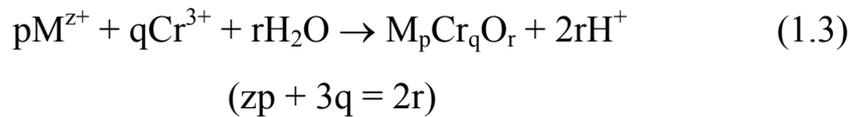
No estágio I, o potencial aumenta rapidamente de um valor instantâneo até um máximo, designado E_0 no tempo t_0 . Neste estágio, o aço é polarizado na região transpassiva quando é imerso na solução altamente oxidante e, tanto o filme de óxido originalmente presente na superfície do aço, como também o aço logo abaixo deste filme começa a se dissolver como uma consequência da reação anódica (eq. 1.1). Simultaneamente, a reação catódica ocorre produzindo íons Cr^{3+} na interface metal/solução (eq. 1.2):



Na reação anódica, M representa os constituintes da liga de aço, tais como: Fe, Cr, Ni, Mn etc. e M^{z+} os correspondentes íons formados na mesma reação, isto é, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} etc.

No estágio II, primeiramente o potencial diminui ligeiramente até um mínimo, E_1 e começa a aumentar novamente, enquanto que no estágio III o potencial aumenta quase que linearmente com o tempo até atingir um máximo, E_2 . A transição entre os estágios II e III é gradual e o final do estágio II é definido em t_1 , mostrado na Fig. 1.1 como a intersecção do valor de E_1 e a

projeção da parte linear da variação do potencial com o tempo durante o estágio III. De acordo com EVANS (1977), em t_0 a concentração de íons M^{z+} e Cr^{3+} na interface metal/solução atinge um valor crítico, a solubilidade do espinélio rico em cromo é excedida e o filme de óxido é formado pela seguinte reação de hidrólise (eq. 1.3):



No estágio III, o filme continua crescendo acompanhado por um aumento do potencial até t_2 (final do estágio III), onde o potencial do aço atinge um valor máximo, E_2 e depois diminui ligeiramente para um valor constante E_3 , que se mantém constante.

Durante o estágio IV ocorre a dissolução do filme interferente. Sua aparência muda lentamente: a cor interferente torna-se mais clara e a textura do filme mais granular. A desintegração do filme interferente ocorre devido à excessiva dissolução anódica no estágio IV. O filme continua exibindo uma cor interferente – verde-azul – por um dado tempo após o final do estágio III e, então, muda lentamente para um marrom. Portanto, para garantir a cor desejada deve-se controlar o potencial do aço com relação a um eletrodo de referência apropriado nesta curva característica de potencial-tempo.

EARWAKER *et al.* (1985) e WANG *et al.* (1996) também realizaram colorações por oxidação química, monitorando o potencial e obtiveram o mesmo comportamento da curva potencial-tempo que EVANS (1977) e observaram que é possível controlar as cores dos filmes produzidos utilizando esta medida.

O mecanismo de formação de filmes de óxidos coloridos proposto por EVANS (1977) é também para os processos de coloração eletroquímicos em solução de ácido crômico e sulfúrico.

1.2.3. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR PROCESSO QUÍMICO

A estrutura dos filmes de óxidos coloridos foi primeiramente investigada por EVANS *et al.* (1973) utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Segundo os autores, a micrografia mostrou a existência de numerosos poros em locais fixos, nos quais ocorre a dissolução do aço (sítios anódicos). Estes locais de dissolução se localizam preferencialmente nos defeitos do substrato policristalino (limites de grãos e maclas, inclusões etc.). A quantidade de poros encontrada foi em torno de 10^{15} m^{-2} e o tamanho dos poros foi cerca de 10-20 nm, levando a uma fração de poros de 20-30%. Além disso, estes valores foram invariáveis com a espessura. Com base nestes resultados um modelo de estrutura do filme foi idealizado consistindo de poros paralelos relativamente bem definidos (EVANS *et al.*, 1973 e 1977). Análises de absorção atômica do filme de óxido dissolvido, mostraram que é constituído por 19,6% de Cr, 11,7% de Fe e 2,1% de Ni. Posteriormente, FURNEAUX *et al.* (1981) mostraram por TEM em secção transversal que os filmes de óxidos coloridos parecem relativamente uniformes em espessura e textura. A mesma estrutura porosa foi observada, porém os poros paralelos bem definidos não foram encontrados. A análise mais detalhada da textura dos filmes de óxidos coloridos sugere que são compostos de cristalitos que variam de 6-14 nm de tamanho. A presença de regiões claras entre os cristalitos ao longo da espessura total do filme foi observada, indicando que há uma rede tortuosa de poros interligados dentro do filme.

No estudo da composição química dos filmes de óxidos coloridos com diferentes espessuras realizado por ANSEL *et al.* (1978) usando XPS foi mostrado que estes filmes são compostos principalmente de ferro, cromo e oxigênio e que as espécies presentes no filme são invariáveis com a espessura. Além disso, os resultados revelaram que o cromo está presente no filme em diferentes estados de valência (Cr^{3+} , $\text{Cr}^{4+/5+}$ e Cr^{6+}), os quais podem estar

hidratados. Por outro lado, JIAN XU *et al.* (1999) usaram XPS e AES e a partir dos perfis de profundidade dos elementos mostraram que a fração Cr/Fe (em porcentagem atômica) na superfície do filme é maior que no substrato. Ademais, os autores mostraram que os óxidos existem na forma de Fe₂O₃, Cr₂O₃ e Ni_xO e que os valores de espessura determinados por AES e elipsometria variam de 100 a 800 nm.

Na tentativa de melhorar a resistência à corrosão por pites dos filmes de óxidos coloridos, CARMEZIN *et al.* (1995 e 2002) investigaram filmes de óxidos coloridos e tratados termicamente (em atmosfera controlada de H₂/H₂O em pressão normal e temperaturas de 300 °C, 700 °C, 800 °C ou 950 °C). No primeiro trabalho, foi mostrado que o tratamento térmico promove a cristalização do filme e que o tipo de estrutura dominante depende da temperatura e do tempo utilizado no tratamento. Além disso, observou-se que a melhor resistência à corrosão por pites está relacionada à presença da estrutura cúbica do tipo espinélio. No segundo trabalho, o comportamento semicondutor dos filmes coloridos antes e após o tratamento térmico foi estudado por medidas de capacitância e fotoeletroquímica. Também foi realizado um estudo da composição química por AES, mostrando que ambos os filmes são compostos majoritariamente de óxido de cromo com pequenas quantidades de ferro e manganês. Antes do tratamento, o filme revelou semicondutividade do tipo *n* e densidade de dopantes alta próxima à dos metais ($\sim 10^{21}$ cm⁻³). Portanto, não foi possível obter fotocorrente mensurável para estes filmes. Por outro lado, após o tratamento térmico o filme apresentou semicondutividade do tipo *p* e tipo *n* e, concordando como os trabalhos citados anteriormente sobre filmes passivos, a estrutura eletrônica dos filmes de óxidos coloridos também foi comparável àquela de uma junção p-n. Pelas medidas de fotocorrente a energia do *band gap* foi determinada como 2,9 eV para transições indiretas e 3,5 eV ou 4,2 eV para transições diretas. Um subintervalo de transição foi observado em 2 eV e associado à presença de ferro no filme.

Segundo WANG *et al.* (1996); KIKUTI *et al.* (2004) e EVANS *et al.* (1972) a resistência à corrosão por pites do aço é aumentada quando recoberto com os filmes de óxidos coloridos. Além disso, quando ao aço colorido é submetido ao tratamento de endurecimento ocorre um ganho tanto na resistência à abrasão quanto na resistência à corrosão por pites destes aços (WANG *et al.*, 1996 e EVANS *et al.*, 1972).

1.2.4. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS POR PROCESSOS ELETROQUÍMICO

FUJIMOTO *et al.* (1995; 1999 e 2001) investigaram o crescimento e as propriedades dos filmes de óxidos coloridos sobre aço inoxidável crescidos por pulsos de potencial de onda quadrada em solução de ácido sulfúrico à temperatura de 50 - 80 °C. As micrografias de TEM mostraram que os filmes são espessos e porosos consistindo de grãos nanocristalinos com diâmetro variando de 20 - 30 nm. Os autores mostraram utilizando dados de XPS, TEM-EDX, espectroscopia de impedância eletroquímica e fotoeletroquímica que os filmes de óxidos crescidos por processo catódico (quando os potenciais mais baixo e mais alto da onda quadrada estão nas regiões passiva e transpassiva do cromo, respectivamente) são compostos de um filme passivo fino interno (óxido complexo de ferro e cromo) e um filme espesso e poroso externo que parece consistir de partículas de espinélio nanocristalino Cr_2FeO_4 recoberto com um filme isolante de hidróxido ou óxido de cromo desordenado. Além disso, FUJIMOTO *et al.* (1999) mostraram que estes filmes crescidos por processo anódico (quando os potenciais mais baixo e mais alto da onda quadrada estão nas regiões ativa e passiva do cromo, respectivamente) exibem comportamento semicondutor do tipo *p*.

A topografia de filmes de óxidos coloridos formados sobre o aço inoxidável pelo processo potencioestático foi estudado por OGURA *et al.* (1993), utilizando a microscopia de tunelamento (STM). As micrografias revelaram que

os filmes de óxidos coloridos consistiam de pequenos cristais (5 - 10nm de diâmetro) e eram porosos (poros de ~ 5 nm) e uniformes em grande extensão da superfície do filme. É importante salientar esta caracterização está em perfeita concordância com os estudos realizados por FURNEAUX *et al.* (1981) usando TEM, para filmes de óxidos coloridos pelo processo químico.

LIN & DUH (1996a e 1996b) utilizaram AES para analisar filmes de óxidos crescidos pelo processo de pulsos alternados de correntes e encontraram que a concentração de ferro nos filmes coloridos é menor que no substrato e diminui com o tempo de eletrólise empregado. Entretanto, a variação da concentração de cromo e níquel é negligenciável entre o filme e o substrato. Os perfis dos filmes de óxidos coloridos também foram analisados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Destas análises, os autores determinaram as espessuras dos filmes coloridos e verificaram que eram proporcionais à carga total aplicada por unidade de área. As espessuras dos filmes coloridos pelo processo de pulsos de correntes e pelo processo químico foram semelhantes. Além disso, verificaram que os íons CrO^+ e FeO^+ estão presentes nos filmes coloridos e que suas concentrações aumentam com o tempo de eletrólise usado. Ademais, LIN & DUH (1995 e 1996b) realizaram testes de desgaste e mostraram ruptura da adesão do filme e micro fissuras após os testes.

Vários estudos sobre a resistência a corrosão de filmes de óxidos coloridos foram realizados. WANG *et al.* (1995) estudaram a resistência à corrosão por pites de amostras de aço inoxidável recobertas com filmes de óxidos coloridos por processo de pulsos alternados de corrente em solução de ácido clorídrico 1 M. Neste trabalho, verificaram que as amostras de aço recobertas com filmes de óxidos de coloração azul eram menos suscetíveis à corrosão por pites do que as de aço 304 natural. Em outro trabalho, WANG *et al.* (1996) ampliaram o estudo anterior, comparando a resistência à corrosão por pites de filmes formados pelo processo químico (com e sem endurecimento) e por pulsos alternados de correntes. Com base em dados de polarização anódica e

de impedância eletroquímica, concluíram que a resistência à corrosão por pites dos filmes coloridos é dependente do processo de coloração, sendo os mais resistentes àqueles produzidos por processo químico com endurecimento, depois os produzidos por processo de pulsos alternados de correntes e por último os produzidos por processo químico sem endurecimento.

Trabalhos realizados em nosso laboratório por CONRRADO *et al.* (2003) demonstraram que é possível obter uma variedade de cores de filmes de óxidos crescidos sobre aço inoxidável pelo processo de pulsos alternados de potenciais. Por meio de curvas de polarização potenciodinâmica, concluiu-se que amostras de aço recobertas com filmes de óxidos são mais resistentes à corrosão uniforme em meio ácido e por pites em cloreto de sódio do que as de aço 304 natural. Observou-se maior resistência às duas formas de corrosão nos aços recobertos com filmes de óxidos mais espessos para as duas amplitudes de potenciais estudadas (0,42 V e 0,44 V). Verificou-se também que os filmes de óxidos crescidos com amplitude de potencial de 0,44 V eram mais resistentes às duas formas de corrosão do que aqueles crescidos com amplitude de potencial de 0,42 V. Em outros trabalhos (KIKUTI *et al.*, 2004 e 2006) estudaram a resistência à corrosão por pites e uniforme de filmes de óxidos coloridos formados por processos químico e eletroquímicos por curvas de polarização potenciodinâmica em cloreto de sódio e em meio ácido. Observou-se que, independente do processo de coloração utilizado, os filmes de óxidos coloridos conferem ao aço inoxidável um aumento na resistência à corrosão por pites e uniforme. Além disso, constatou-se que o tratamento de endurecimento melhora a resistência à corrosão uniforme dos filmes de óxidos coloridos independentemente do processo de coloração.

A resistência à corrosão por pites de filmes de óxidos coloridos formados por processo de pulsos de potencial de onda quadrada em solução contendo apenas ácido sulfúrico foram estudados por FUJIMOTO & SIBATA (1995). Contrariamente a todos os trabalhos citados anteriormente, os autores

verificaram que os filmes de óxidos coloridos por este processo apresentam a mesma resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis. Ou seja, os filmes de óxidos coloridos não funcionam como uma barreira para os íons cloreto por serem muito porosos.

1.3. ELETROQUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO: FUNDAMENTOS SOBRE SEMICONDUTORES

O conhecimento de alguns fundamentos sobre semicondutores e também sobre a interface semicondutor/eletrólito é essencial para compreender a relação entre a resistência à corrosão e as propriedades semicondutoras. Neste sentido, alguns conceitos sobre eletroquímica e física do estado sólido são bastante úteis e serão introduzidos a seguir.

1.3.1. TEORIA DAS BANDAS E MODELO ELETRÔNICO DE ESTRUTURA DE BANDAS

Os sólidos cristalinos são compostos por um arranjo regular de átomos numa configuração periódica denominada rede cristalina. Assim, os átomos ou moléculas não podem ser considerados isoladamente, pois suas propriedades são alteradas pela presença de seus vizinhos. Desta maneira, o sólido pode ser considerado uma grande molécula, na qual, as forças entre os átomos são devidas às interações entre seus elétrons e a estrutura do sólido é ditada pelo arranjo dos núcleos e elétrons que produz um sistema quanticamente estável. Portanto, o comportamento energético do sólido pode ser descrito pela teoria quântica e daí advém a teoria das bandas dos sólidos e o modelo para o funcionamento dos semicondutores.

A existência de um potencial periódico definido pelo arranjo ordenado dos átomos de um semicondutor cristalino conduz, através da solução da equação de Schrödinger, ao agrupamento dos níveis de energia permitidos

dos elétrons (estados quânticos) em bandas separadas por um intervalo de energias ou banda proibida (*band gap*). Concordando com a química quântica, as energias das bandas permitidas são resultantes do desdobramento dos orbitais eletrônicos de átomos individuais devido à formação do cristal. Isto ocorre porque as bandas permitidas correspondem aos orbitais de mais baixa energia.

À temperatura ideal de zero absoluto ($T = 0$) os elétrons preenchem as bandas de mais baixa energia (banda de valência - BV), deixando as bandas de mais alta energia vazias (banda de condução - BC). O processo de condutividade no sólido requer o movimento de cargas e ocorre somente quando há espaço dentro das bandas (concordando com o princípio de exclusão de Pauling), ou seja, tanto a existência de elétrons na banda de condução quanto à de buracos (estados vazios) na banda de valência contribuem para a condução elétrica no material. Portanto, a condutividade é influenciada pela distribuição de portadores de carga (elétrons ou buracos) nas bandas de condução e valência (Da Cunha Belo, 1991a).

Os materiais isolantes possuem bandas totalmente preenchidas ou vazias. Já, os materiais condutores possuem a banda de condução apenas parcialmente preenchida. Os materiais semicondutores possuem, à $T = 0$, uma estrutura de bandas como a dos isolantes, mas devido ao pequeno *band gap* entre as bandas de valência e condução possuem, a $T \neq 0$, preenchimento parcial da banda de condução, tornando-se condutor (Da Cunha Belo, 1991a).

Como já mencionado anteriormente, a magnitude do *band gap* também é importante para classificar os materiais. A Fig. 1.2. mostra a influência do espaço interatômico sobre as bandas de um dado sólido.

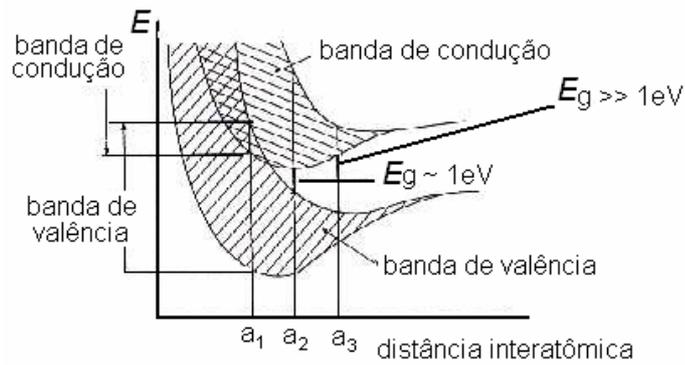


FIGURA 1.2: Representação esquemática da dependência da energia do elétron com a distância interatômica (DA CUNHA BELO, 1991A).

Se a distância interatômica é a_1 , o cristal apresentará condução metálica. A sobreposição das bandas de condução e valência permite que os elétrons se movimentem por todos os estados de energia não preenchidos na banda de valência ou não ocupados na banda de condução. Já a situação relacionada à distância interatômica a_3 , corresponde a um material que se comporta como isolante, pois a banda de valência torna-se completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia; o *band gap*, E_g é grande comparado com a energia térmica kT . Portanto, os elétrons excitados pela energia térmica não atingem energia suficiente para transição eletrônica através do *band gap*. Finalmente, a distância interatômica a_2 representa uma situação onde os elétrons na banda de valência podem ser excitados pela energia térmica e atingir energia suficiente para ocupar níveis de energia dentro da banda de condução. Estes são os chamados semicondutores intrínsecos. Neste caso, devido à agitação térmica, a probabilidade de ocupação de um nível de energia E , por um elétron é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac, $f_{FD}(E)$:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1.4)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e E_F o nível de Fermi, energia para a qual a probabilidade de ocupação de um estado por um elétron é $\frac{1}{2}$ (CARMEZIN, 2000; GERISCHER, 1961 e DA CUNHA BELO, 1991a).

Num cristal semiconductor puro, sem defeitos, o nível de Fermi localiza-se no *band gap* e a probabilidade de ocupação de um estado por um elétron é, no zero absoluto, 1 e 0 nas bandas de valência e condução, respectivamente. À medida que a temperatura aumenta ($T > 0$), os elétrons podem passar da banda de valência para banda de condução e deixam na banda de valência buracos com carga positiva com valor absoluto igual ao do elétron. Assim, neste tipo de semiconductor o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência.

Por outro lado, os semicondutores extrínsecos são materiais que apresentam características semiconductoras devido a alguns tipos de defeitos de rede (sítios intersticiais - defeito Frenkel e excesso ou deficiência de átomos na fórmula estequiométrica - defeito de Schottky) ou a substituição de átomos de um elemento por outro (dopagem) ou até mesmo impurezas. Nestes casos, como a energia necessária para formar os diferentes tipos de defeitos é usualmente um pouco menor que a magnitude do *band gap* seus respectivos níveis de energia discretos são localizados dentro do *band gap* (perturbações nas ondas de Bloch).

Impurezas e defeitos nos semicondutores são subdivididos em receptores e doadores. Os doadores fornecem elétrons para a banda de condução do semiconductor gerando condutividade elétrica; estes semicondutores são ditos do tipo n (os portadores de carga majoritários são os elétrons). Já, os receptores capturam os elétrons da banda de valência produzindo condutividade pela mobilidade dos buracos; estes são chamados semicondutores do tipo p (os portadores de carga majoritários são os buracos). Portanto, a concentração de portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade destes materiais varia com a quantidade de dopantes (Fig. 1.3).

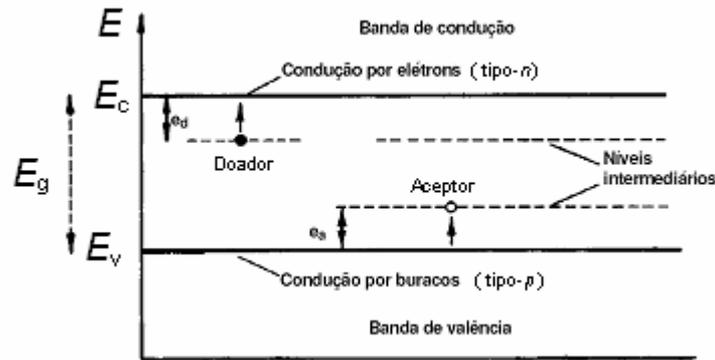


FIGURA 1.3: Diagrama de bandas de energia de um semicondutor extrínseco, onde E_v e E_c são as energias de borda das bandas de valência e condução, respectivamente e e_d e e_a as energias necessárias para doar à banda de condução e aceitar da banda de valência um número limitado de elétrons, respectivamente (CARMEZIN, 2000).

No caso de um semicondutor não degenerado, caracterizado por ter o nível de Fermi dentro do *band gap* e distante da banda de condução, tem-se $E - E_F \gg 2kT$ e a função de distribuição de Fermi-Dirac se reduz a uma simples distribuição de Boltzmann (CARMEZIN, 2000; GERISCHER, 1961 e DA CUNHA BELO, 1991a):

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1.5)$$

1.3.2. INTERFACE SEMICONDUTOR/ ELETRÓLITO

Quando um semicondutor é imerso em um eletrólito, o sistema evolui para uma situação de equilíbrio que se traduz na igualdade dos níveis de Fermi nas duas fases. Assim, ocorre a separação das cargas de sinais opostos e o aparecimento de cargas na interface. Esta interface é idealizada por duas camadas, uma situada do lado do eletrólito denominada camada de Helmholtz e outra do lado do semicondutor designada de região de carga espacial.

A camada de Helmholtz tem sido associada a um capacitor de placas paralelas, pois é constituída por duas regiões carregadas de cargas opostas, com espessura d_H de aproximadamente uma distância interatômica ($\sim 3 \text{ \AA}$). Já a região de carga espacial possui uma espessura elevada ($\sim 1000 \text{ \AA}$), levando ao aparecimento de um campo elétrico na superfície e curvaturas das bandas eletrônicas (BV e BC) junto à interface. Devido a curvatura das bandas, os desvios entre as energias das bandas de condução, E_c , e de valência, E_v e a energia de Fermi, E_F não são constantes ao longo do semicondutor. Somente no interior do semicondutor E_c e E_v se mantêm constantes em relação à E_F . A fim de descrever esta situação, eletroquímicos têm adaptado modelos desenvolvidos pelos físicos.

Na Fig. 1.4 estão esquematicamente representadas, em um diagrama de energia, três situações típicas na região de carga espacial de um eletrodo semicondutor do tipo n .

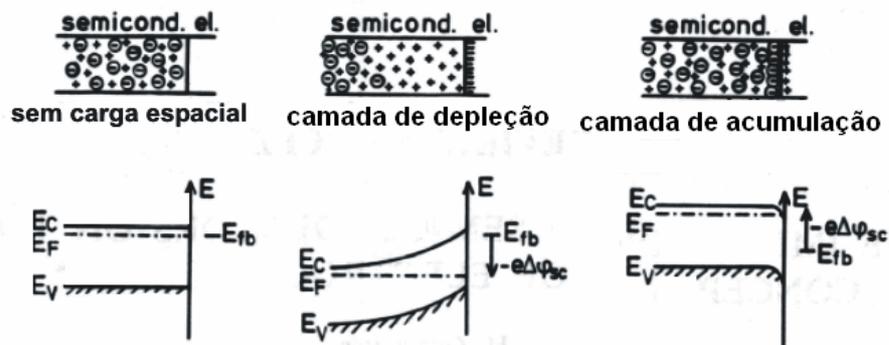


FIGURA 1.4: Representação esquemática da região de carga espacial de um semicondutor do tipo n em contato com eletrólito. As partes superior e inferior mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990).

Analisando-se primeiramente a parte superior da Fig. 1.4, observa-se as distribuições possíveis de cargas na interface. No lado esquerdo, a interface representada está sem excesso de cargas (ponto de carga zero, pcz ou condição de banda plana) no semicondutor. No meio, a interface está com excesso de

cargas positivas dos doadores no semicondutor que são compensadas por uma quantidade de cargas negativas dos íons na interface. A camada com carga positiva tem deficiência de elétrons e por isso é denominada de camada de depleção. Por outro lado, no lado direito, o semicondutor tem cargas negativas de elétrons em excesso, as quais estão acumuladas próximo a interface e são compensadas por cargas positivas dos íons na interface; a camada com elétrons em excesso é denominada camada de acumulação.

Na parte inferior da Fig. 1.4, observa-se, para os três casos, a posição das energias de borda das bandas do semicondutor. Na interface sem excesso de cargas (*pcz*), as bandas estão planas. No meio, o excesso de cargas positivas na camada de depleção se estende para o interior do semicondutor, causando a curvatura para cima da borda das bandas na interface. Por outro lado, no lado direito, a situação de excesso de cargas negativas tem extensão menor no interior do semicondutor e resulta em curvatura para baixo das bordas das bandas na interface (GERISCHER, 1990).

A partir da função de Fermi-Dirac (eq. 1.4) é possível determinar as concentrações de equilíbrio dos portadores de carga no semicondutor. Como já foi mencionado, no caso de um semicondutor não degenerado tem-se que $E - E_F \gg kT$ e a função de Fermi-Dirac se reduz a equação de Boltzmann (eq. 1.5).

Levando-se em conta que o nível de Fermi se mantém constante independentemente da curvatura, são as energias das bandas de condução e valência que variam em função da distância x da superfície. Nestas condições, as concentrações de equilíbrio dos portadores de cargas são dadas pelas seguintes relações:

$$n(x) = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c(x)}{kT}\right) \quad (1.6)$$

$$p(x) = N_v \exp\left(\frac{E_v(x) - E_F}{kT}\right) \quad (1.7)$$

onde n e p são as concentrações de equilíbrio dos portadores de carga negativa e positiva, respectivamente, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. N_c e N_v representam as densidades de estados nas bandas de condução e valência e são dadas por:

$$N_c = \frac{2}{h^3} \left(\frac{2\pi m_n^*}{kT} \right)^{3/2} \quad (1.8)$$

$$N_v = \frac{2}{h^3} \left(\frac{2\pi m_p^*}{kT} \right)^{3/2} \quad (1.9)$$

onde h é a constante de Planck e m_n^* e m_p^* as massas efetivas dos portadores de carga negativa e positiva, respectivamente.

Um semiconductor intrínseco caracteriza-se por ter igual concentração de cargas negativas e positivas ($n=p$) e, portanto, pelas eqs. 1.6 e 1.7 é possível mostrar que o nível de Fermi está localizado, a $T = 0$, no centro do *band gap*.

Considerando os semicondutores extrínsecos, objeto de estudo deste trabalho, os do tipo n caracterizam-se por ter uma densidade de doadores N_d superior à densidade de aceptores N_a . Admitindo que todos os doadores e aceptores se encontram ionizados, a condição de eletroneutralidade é dada por:

$$n + N_a = p + N_d \quad (1.10)$$

Como para semicondutores do tipo n $N_a > N_d$, pela equação anterior $n > p$ e, portanto, os portadores majoritários são os elétrons e os portadores minoritários os buracos. Desprezando os portadores minoritários da equação anterior e considerando a lei de massa, $np = n_i^2$, pode-se obter as concentrações de cargas n e p :

$$n = N_d - N_a \quad (1.11)$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \quad (1.12)$$

No caso dos semicondutores do tipo p $N_a < N_d$, os portadores majoritários e minoritários se invertem e as concentrações de cargas p e n são dadas por:

$$p = N_a - N_d \quad (1.13)$$

$$n = \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \quad (1.14)$$

Substituindo as eqs. 1.11 e 1.13 na eq. 1.6 e as eqs. 1.12 e 1.14 na eq.1.7, obtêm-se as energias de Fermi de semicondutores extrínsecos não degenerados dos tipos n e p , respectivamente (CARMEZIN, 2000 e DA CUNHA BELO, 1991a):

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{N_d - N_a}\right) \quad (1.15)$$

$$E_{Fp} = E_v - kT \ln\left(\frac{N_v}{N_a - N_d}\right) \quad (1.16)$$

1.3.2.1. Distribuição do potencial

A distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito, $U_{sc/el}$, leva em conta o potencial da região de carga espacial, U_{sc} e o potencial na camada de Helmholtz, U_H :

$$U_{sc/el} = U_{sc} + U_H \quad (1.17)$$

Para determinar a distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito em função do potencial na região de carga espacial, U_{sc} , torna-se necessário a determinação do potencial na camada de Helmholtz, U_H em função de U_{sc} . Esta relação pode ser obtida a partir da resolução unidimensional da equação de Poisson:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.18)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε a constante dielétrica e $\rho(x)$ a densidade de cargas na posição x , dada por:

$$\rho(x) = e[-n(x) + p(x) + N_d(x) - N_a(x)] \quad (1.19)$$

sendo e a carga do elétron.

Levando-se em conta que um semiconductor do tipo n se caracteriza por ter $N_d \gg N_a$ e $n(x) \gg p(x)$, a densidade de cargas torna-se unicamente função da concentração dos elétrons e da densidade de doadores $N_d(x)$. Além disso, os níveis doadores encontram-se em geral próximos das bordas da banda de condução. Desta maneira e desde que a temperatura aumente, os níveis doadores ionizam-se fornecendo elétrons para a banda de condução. Se à temperatura ambiente todos os doadores estão ionizados, N_d é igual a concentração de equilíbrio em volume do semiconductor. Nestas condições e substituindo a eq. 1.6 na eq. 1.19 com $E_F = -eU_b$ e $E_c(x) = -eU(x)$, a densidade de cargas na posição x é expressa por:

$$\rho(x) = -eN_d \left[1 - \exp\left(e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \quad (1.20)$$

e a equação de Poisson por:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[1 - \exp\left(e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \quad (1.21)$$

Integrando a equação de Poisson tem-se:

$$\left(\frac{dU(x)}{dx} \right)^2 = \frac{2eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ U_b - U(x) - \frac{kT}{e} \left[1 - \exp\left(e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \right\} \quad (1.22)$$

Admitindo que existe eletroneutralidade no volume do semiconductor obtem-se a constante de integração, isto é, na região de carga espacial $U = U_b$ e, portanto, $dU/dx = 0$. Considerando a superfície do semiconductor ($x = 0$) e a aproximação de Boltzmann, é válido admitir que:

$$\exp\left(-e \frac{U_{sc}}{kT} \right) = 1 - e \frac{U_{sc}}{kT} \quad (1.23)$$

O campo elétrico na superfície do semiconductor E_s e a carga acumulada na região de carga espacial, Q_{sc} podem ser deduzidas a partir da integração da eq. 1.22:

$$E_s = \frac{Q_{sc}}{\varepsilon\varepsilon_0} = \left[\frac{dU(x)}{dx} \right]_{x=0} = \left(\frac{2eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

$$Q_{sc} = \varepsilon\varepsilon_0 E_s = (2\varepsilon\varepsilon_0 e N_d)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

A carga acumulada na camada de Helmholtz é igual a Q_{sc} em valor absoluto:

$$|Q_H| = Q_{sc} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{dU(x)}{dx} \quad (1.26)$$

Não havendo adsorção, a variação de potencial é linear através da camada de Helmholtz, assim:

$$\frac{dU(x)}{dx} = const. = \frac{U_H}{d_H} \quad (1.27)$$

O gradiente de potencial é constante e a variação de potencial na camada de Helmholtz é dada por:

$$U_H = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} Q_{sc} = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} (2\varepsilon\varepsilon_0 e N_d)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

Esta equação mostra que a queda de potencial na camada de Helmholtz depende da queda de potencial na região de carga espacial, sendo sempre $U_H < U_{sc}$. Assim, de acordo com a eq. 1.17 a distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito obedece a seguinte relação:

$$U_{sc/el} = U_{sc} + \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} (2\varepsilon\varepsilon_0 e N_d)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

Para semicondutores moderadamente dopados, a diferença entre as quedas de potencial U_{sc} e U_H é elevada, podendo-se desprezar a contribuição da camada de Helmholtz frente à da região de carga espacial. À medida que a dopagem aumenta, a espessura da região de carga espacial diminui podendo-se atingir uma situação em que a queda de potencial se torna importante em ambos

os lados da interface semiconductor/eletrólito (CARMEZIN, 2000; DA CUNHA BELO, 1991a e 1991b).

1.3.2.2. Capacidade da região de carga espacial. Relação de Mott-Schottky

A capacidade da região de carga espacial, C_{sc} pode ser deduzida a partir da carga acumulada nesta região, Q_{sc} , considerando-se a região de carga espacial como um condensador de placas paralelas com espessura, W_{sc} . Nestas condições, $Q_{sc} = C_{sc}U_{sc}$ e diferenciando-se obtém-se a variação da carga em função do potencial U_{sc} , denominada capacidade diferencial:

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dU_{sc}} \quad (1.30)$$

Para um semiconductor do tipo n , a capacidade diferencial pode ser obtida diferenciando-se a eq. 1.25:

$$C_{sc} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_d}{2} \right)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (1.31)$$

Fazendo-se $U_{sc} = U - U_{bp}$, onde U é o potencial de polarização aplicado e U_{bp} o potencial de banda plana, obtém-se a chamada relação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} \right) \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.32)$$

A representação gráfica de $1/C^2$ em função de U aplicado resulta uma reta cujo coeficiente angular permite obter a concentração de doadores N_d , desde que sejam conhecidas a constante dielétrica e a área do eletrodo. Da intersecção da reta com o eixo dos potenciais obtém-se $U_{bp} + kT/e$ e, conseqüentemente, o potencial de banda plana, ou seja, o potencial para o qual não há acúmulo de cargas na região de carga espacial.

A espessura da região de carga espacial, W_{sc} pode ser deduzida da relação $C_{sc} = \epsilon\epsilon_0/W_{sc}$, sendo também função do potencial aplicado, U :

$$W_{sc} = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_d} \right)^{1/2} \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.33)$$

Sabendo-se a energia do *band gap*, E_g e conhecendo-se os U_{bp} , N_v e N_c , pode-se encontrar as energias do nível de Fermi, E_F , da banda de condução, E_c e da banda de valência, E_v :

$$E_F = -eU_{bp} \quad (1.34)$$

$$E_c = E_F - kT \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (1.35)$$

$$E_v = E_c - E_g \quad (1.36)$$

A energia do *band gap* pode ser determinada experimentalmente por medidas fotoeletroquímicas.

A relação de Mott-Schottky acima foi estabelecida para um semicondutor do tipo n em contato com o eletrólito. A forma geral que traduz os dois tipos de semicondutividade é dada por:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} \right) \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.37)$$

onde $q = e$ e $N_q = N_d$ para um semicondutor do tipo n e $q = -e$ e $N_q = N_a$ para um semicondutor do tipo p .

O modelo apresentado acima descreve uma junção Mott-Schottky ideal. Contudo, sua aplicação a sistemas reais deve considerar a contribuição da camada de Helmholtz e a variação da constante dielétrica em função da frequência utilizada (DA CUNHA BELO, 1991b e CARMEZIN, 2000).

O potencial aplicado se distribui nas duas regiões da interface semicondutor/eletrólito e origina uma queda de potencial na região de carga espacial para diodos de Schottky ideais. Assim, a capacidade da região de carga espacial é menos elevada que a capacidade da camada de Helmholtz e o modelo mais apropriado para representar a interface polarizada é constituído pela associação em série de dois capacitores:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{sc}} \quad (1.38)$$

Este modelo leva em consideração que a concentração do eletrólito seja alta o suficiente para que as contribuições referentes à dupla camada elétrica difusa possam ser desprezadas (GERISCHER, 1990).

Visto que em uma combinação em série de capacitores a capacidade total é determinada pelo menor valor de capacidade, para valores de potenciais positivos a capacidade total é limitada pela capacidade de carga espacial no interior do semicondutor do tipo n , já que esta é em magnitude a menor das capacidades. Para semicondutores do tipo p a situação é a mesma, porém o potencial aplicado tem o sinal invertido, ou seja, potenciais negativos.

No caso de semicondutores clássicos, caracterizados por taxas de dopagens da ordem de 10^{16} a 10^{17} cm^{-3} , a capacidade da região de carga espacial é muito menos elevada que a capacidade da camada de Helmholtz, e a capacidade total é determinada pelo valor da capacidade de carga espacial:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} \right) \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.39)$$

Para semicondutores fortemente dopados, como é o caso dos filmes passivos, a capacidade da região de carga espacial é relativamente alta, embora menor que a capacidade da camada de Helmholtz. Nestas condições, a capacidade total é determinada levando-se em conta a capacidade da camada de Helmholtz (DE GRUYSE *et al.*, 1975):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} \right) \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.40)$$

A equação acima mostra uma variação linear entre o inverso do quadrado da capacitância e o potencial aplicado, U . A determinação de N_q não é afetada pela capacidade da camada de Helmholtz desde que a linearidade se mantenha. A extrapolação da reta para $C^2 = 0$ permite determinar o valor do

potencial, U_0 (vide eq. 1.41 abaixo) o qual está deslocado do potencial de banda plana devido à contribuição da capacidade da camada de Helmholtz.

O potencial de banda plana é normalmente dependente de fatores como adsorção específica de íons provenientes do eletrólito e da estrutura cristalográfica do semicondutor. Além disso, os desvios do potencial de banda plana aumentam com a taxa de dopagem, N_q . Estes desvios ocorrem nos potenciais positivos se o semicondutor é do tipo n e nos potenciais negativos se o semicondutor é do tipo p , como pode ser observado na seguinte relação:

$$U_{bp} = U_0 - \frac{kT}{e} + \frac{\epsilon\epsilon_0 q N_q}{2C_H^2} \quad (1.41)$$

A variação da constante dielétrica em função da frequência, f implica na variação da capacidade, C , uma vez que $C = \epsilon\epsilon_0(f)/W_{sc}$. Neste caso, a determinação do valor exato de N_q só é possível se o valor da constante dielétrica para a frequência utilizada for conhecida. Se o valor for desconhecido é mais correto determinar valores de ϵN_q (SCHUMACHER *et al.*, 1986). A fim de evitar a contribuição de estados lentos e superficiais, as medidas de capacidade têm sido realizadas a altas frequências ($f = 1$ kHz).

1.3.3. INTERAÇÃO DA LUZ COM A INTERFACE SEMICONDUTOR / ELETRÓLITO

A incidência de luz sobre um semicondutor sólido em contato com o eletrólito provoca uma alteração no comportamento da interface quando comparado com a situação na ausência de luz. A interação da luz com a interface semicondutor/eletrólito gera uma corrente designada de fotocorrente, como resultado dos seguintes processos elementares que ocorrem no semicondutor:

- criação de portadores de carga (elétrons e buracos), para energias de radiação igual ou superior a energia do *band gap* ($h\nu = E_g$), que se traduz na passagem de elétrons para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência:

$$h\nu \rightarrow e^- + p^+ \quad (1.42)$$

- separação dos pares elétron-buraco provocada pelo campo elétrico existente na região de carga espacial, indo os portadores majoritários para o interior e os portadores minoritários para a superfície do semicondutor e;
- reação dos portadores minoritários com espécies da solução.

Assim, a fotocorrente, I_{ph} é dada experimentalmente pela diferença entre as correntes medidas na presença e ausência de luz. A iluminação provoca alteração na distribuição dos portadores de carga e em outros parâmetros da interface, os quais passam a ser representados acrescidos de um asterisco *.

No caso de um semicondutor do tipo n , na ausência de luz, a concentração dos portadores de carga na superfície é dada pela distribuição de Boltzmann, mas na presença de luz esta concentração de portadores aumenta. Em geral, o número de portadores de cargas negativas (elétrons) é muito superior do que o de cargas positivas (buracos). A luz modifica principalmente a concentração de buracos, mantendo-se praticamente constante a concentração de elétrons. Assim, sob iluminação tem-se as seguintes relações para as concentrações de portadores de cargas negativas e positivas.

$$n^*/n \sim 1 \quad (1.43)$$

e

$$p^*/p \gg 1 \quad (1.44)$$

onde n e p são as concentrações de portadores de carga negativa e positiva na ausência de luz, respectivamente; com asterisco, as mesmas concentrações na presença de luz.

Sob iluminação, a distribuição de Boltzmann deixa de ser válida, pois a distribuição de cargas não é mais definida por apenas um nível de Fermi como na situação de equilíbrio. Nestas condições, definem-se os chamados “quasi-níveis de Fermi”, $E^*_{Fn}(x)$ e $E^*_{Fp}(x)$, para os elétrons e os buracos,

respectivamente, os quais estão descritos pelas seguintes relações (DA CUNHA BELO 1991a):

$$E_{Fn}^*(x) = E_c(x) + kT \ln\left(\frac{n^*}{N_c}\right) \quad (1.45)$$

e

$$E_{Fp}^*(x) = E_v(x) + kT \ln\left(\frac{p^*}{N_v}\right) \quad (1.46)$$

1.3.3.1. Modelo de Gärtner

Os modelos propostos para entender a fotocorrente gerada por iluminação da interface semiconductor/eletrólito partem da hipótese da junção de Schottky (curvatura parabólica das bandas na interface) e consideram a existência dos quasi-níveis de Fermi e que a transferência de cargas ocorre na superfície do semiconductor. As correntes relacionadas aos elétrons e buracos são analisadas separadamente e considera-se que o gradiente de potencial na camada de Helmholtz é constante.

Em estudos de fotoeletroquímica o modelo mais utilizado para a determinação da fotocorrente é o modelo de GÄRTNER (1959), o qual foi originalmente estabelecido para as junções metal/semiconductor e posteriormente transposto para junções do tipo semiconductor/eletrólito (BUTLER 1977).

As hipóteses deste modelo são:

- não ocorre recombinação de cargas nem na superfície nem na região de carga espacial;
- as recombinações de cargas no interior do semiconductor são controladas por difusão;
- a transferência de carga não controla a velocidade do processo;
- a corrente na ausência de luz é desprezível;
- a curvatura das bandas na interface é superior a 1 eV.

Como condições limites admite-se que $p^*(\infty) = p_0$ e $p^*(W) = 0$, isto é, a luz não perturba a separação das cargas no interior do semicondutor e o número de cargas geradas pela luz é nula a partir do limite inferior da região de carga espacial.

A fotocorrente, I_{ph} é razoavelmente descrita pela equação de Gärtner:

$$I_{ph} = I_{luz} - I_{escuro} = -e\Phi_0 \left(1 - \frac{\exp(-\alpha_\lambda W)}{1 + \alpha_\lambda L_p} \right) \quad (1.47)$$

onde Φ_0 é o fluxo de fótons incidentes, W a espessura da região de carga espacial que varia com o potencial, α_λ o coeficiente de absorção que varia com o comprimento de onda e L_p o comprimento de difusão dos portadores minoritários.

Para uma radiação monocromática, isto é, com comprimento de onda λ_0 constante, o coeficiente de absorção é constante e a fotocorrente varia somente com a polarização, a qual é controlada pela espessura da região de carga espacial, W .

No estudo de filmes com dopagens elevadas e, conseqüentemente, com uma região de carga espacial de baixa espessura, na qual $h\nu \leq E_g$, e por isso baixo coeficiente de absorção, verificam-se as condições $\alpha_\lambda W \ll 1$ e $\alpha_\lambda L_p \ll 1$. Assim, a expressão da fotocorrente fica da seguinte forma:

$$I_{ph} = -e\Phi_0 \alpha \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_d} \right)^{1/2} \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (1.48)$$

De acordo com esta última equação a representação gráfica do quadrado da fotocorrente em função do potencial aplicado resulta uma reta, cujo coeficiente angular permite determinar o coeficiente de absorção para o comprimento de onda da medida α_{λ_0} , conhecendo-se os demais parâmetros; o coeficiente linear permite determinar o potencial de banda plana (DA CUNHA BELO 1991b).

A potencial constante e comprimento de onda variável, a fotocorrente depende da absorção caracterizada pelo coeficiente de absorção α_λ . JOHNSON, citado por DA CUNHA BELO (1991b), demonstrou que para as transições permitidas o coeficiente de absorção do material submetido à ação de fótons de energia, $h\nu$ obedece a seguinte relação:

$$\alpha_\lambda = A \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1.49)$$

onde A é uma constante, E_g a energia do *band gap* e n um parâmetro que depende do tipo de transição entre as bandas de valência e condução. Para transições diretas, n assume o valor $\frac{1}{2}$, ao passo que para transições indiretas n assume o valor de 2.

Tratando-se de semicondutores amorfos não se definem transições diretas e indiretas e a literatura refere valores de n de 1, 2, e 3 (MOTT & DAVIS citado por CARMEZIN, 2000), sendo o valor 2 o mais freqüentemente adotado.

A variação da fotocorrente em função da energia pode ser representada pela relação:

$$I_{ph} = -e\Phi_0WA \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1.50)$$

Por esta equação a representação gráfica de $(I_{ph} \cdot h\nu)^2$ em função de $(h\nu)$ permite determinar a energia do *band gap* pela extrapolação para $(I_{ph} \cdot h\nu)^2 = 0$.

A incidência da luz em um semicondutor pode provocar processos secundários além da formação de pares elétron-buraco. Assim, podem ocorrer também processos elementares que envolvem promoção de elétrons. Nos processos secundários estão envolvidos em geral estados localizados no *band gap*, que ocorrem devido a defeitos cristalinos, presença de impurezas ou adsorções de espécies carregadas na superfície (estados superficiais).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO COLORIDAS

O aço inoxidável utilizado foi o austenítico AISI 304 na forma laminada da ACESITA n^o 2B (chapa laminada a frio, recozida, decapada quimicamente e em seguida submetida a um ligeiro encruamento em laminador com cilindros brilhantes). A composição química deste aço, determinada por absorção atômica, é (CONRRADO, 2003): Cr 17,7%, Ni 7,4%, Mn 1,2%, Si 0,4%, S 0,01%, C 0,07%, e Fe em percentagem necessária para completar 100 %.

A chapa de aço de 1 mm de espessura foi cortada em tiras de 1 cm de largura e 3 cm de comprimento utilizando uma guilhotina. O único tratamento superficial realizado nas amostras de aço foi o desengraxe em acetona sob agitação ultrassônica e posterior secagem ao ar.

Somente as amostras aço utilizadas nos métodos de coloração eletroquímicos foram submetidas a uma polarização catódica ($i = 1 \text{ mA/cm}^2$) em solução aquosa de HNO_3 1 mol/L por 20 minutos, a fim de reduzir a camada de óxido existente nas suas superfícies.

2.1.1. SOLUÇÕES UTILIZADAS

Como já mencionado, a solução aquosa utilizada para o tratamento catódico foi a de HNO_3 1 mol/L preparada a partir de solução concentrada de HNO_3 p. a. (Synth, 65 %).

Para o processo de coloração utilizou-se uma solução aquosa contendo H_2SO_4 5 mol/L e CrO_3 2,5 mol/L preparada a partir de H_2SO_4 concentrado p.a. (Carlo Erba, 96%) e CrO_3 (Carlo Erba, 99%). Nesta solução o CrO_3 encontra-se no limite de saturação e, portanto, durante o preparo da solução esse componente deve ser totalmente dissolvido em quantidade

adequada de água antes da adição de ácido sulfúrico, que é realizada gota a gota e sob agitação magnética constante.

No tratamento de endurecimento eletroquímico, utilizou-se uma solução aquosa contendo H_3PO_4 0,026 mol/L (Mallinckrodt, 85%) e CrO_3 2,5 mol/L (Carlo Erba, 99%). A água empregada no preparo de todas as soluções foi sempre destilada e tratada no sistema Milli-Q Plus da Millipore.

2.1.2. CÉLULAS UTILIZADAS

2.1.2.1. Coloração Química

Uma célula convencional com uma camisa para termostatar a solução foi utilizada para a coloração das amostras de aço inoxidável. A Fig. 2.1 mostra um desenho esquemático desta célula.

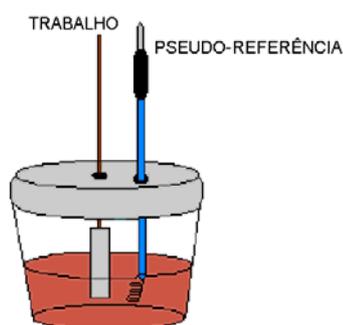


FIGURA 2.1: Célula utilizada na coloração do aço inoxidável pelo processo químico.

2.1.2.2. Colorações Eletroquímicas

Uma célula eletroquímica convencional com uma camisa para termostatar a solução foi utilizada para a coloração das amostras de aço inoxidável. A Fig. 2.2 mostra um desenho esquemático desta célula, ilustrando a posição de cada um dos eletrodos.

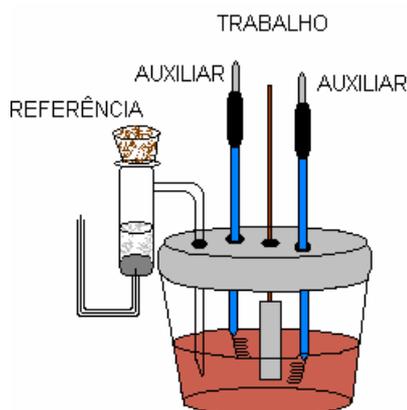


FIGURA 2.2: Célula utilizada na coloração do aço inoxidável pelo processo eletroquímico.

2.1.3. ELETRODOS UTILIZADOS

2.1.3.1. Coloração Química

Na coloração química, usou-se como eletrodo de trabalho as tiras de aço descritas anteriormente. O eletrodo utilizado para monitorar o potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi um eletrodo de platina em espiral (WANG *et al.* 1996).

2.1.3.2. Colorações Eletroquímicas

Nos processos de coloração eletroquímicos, usou-se como eletrodo de trabalho as tiras de aço descritas anteriormente. Como eletrodos auxiliar e referência foram usados dois eletrodos de platina em forma de espiral e o eletrodo de Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 5 mol/L, respectivamente.

2.1.3.3. Tratamento de Endurecimento

No tratamento de endurecimento eletroquímico, utilizou-se como eletrodo de trabalho o aço colorido e como eletrodo auxiliar dois eletrodos de platina em forma de espiral.

2.1.4. COLORAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO

2.1.4.1. Coloração Química (QUI)

Na coloração química, as amostras de aço inoxidável foram imersas na solução ácida de H_2SO_4 5 mol/L e CrO_3 2,5 mol/L e mantida a $70\text{ }^\circ\text{C}$. O potencial do eletrodo foi monitorado durante o processo de coloração, usando um eletrodo de pseudo-referência de platina. As amostras aço foram retiradas quando atingiram $\Delta E = E_{\text{ca,t}} - E_{\text{ca,min}}$ (KIKUTI, 2001). Posteriormente, eram lavadas com água destilada e deionizada e secas ao ar.

2.1.4.2. Coloração Eletroquímica

A coloração eletroquímica das amostras de aço inoxidável foi realizada por três distintos métodos: varredura triangular de correntes, pulsos alternados de potencial e superposição de sinais ac e dc. Para isto, as amostras de aço eram previamente desengraxadas e tratadas catodicamente, como descrito anteriormente (vide item 2.1). Uma área de aproximadamente 4 cm^2 da amostra de aço era imersa na solução eletrolítica de H_2SO_4 5 mol/L e CrO_3 2,5 mol/L mantida a temperatura ambiente e, em seguida, submetida a diferentes programações com um potenciostato/galvanostato PARC modelo 273^A, dependendo do método utilizado.

a) *Varredura Triangular de Correntes (VTC)*

Na coloração por varredura triangular de correntes a corrente foi variada sucessivamente entre valores máximos (8,0 mA) e mínimos (-3,24 mA) a uma velocidade de 9,0 mA/s por um dado tempo de eletrólise (OGURA *et al.* 1996), conforme ilustrado na Fig. 2.3.

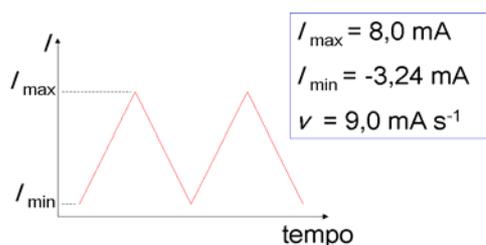


FIGURA 2.3: Esquema da programação de varredura triangular de correntes.

Depois de terminada a eletrólise, a amostra de aço era sempre lavada com água destilada e desionizada e, posteriormente, seca ao ar.

b) Pulsos Alternados de Potencial (PAP)

Na coloração por pulsos alternados de potencial, a amostra de aço foi polarizada alternadamente entre os potenciais E_1 (0,35 V vs. Hg/Hg₂SO₄/5 mol/L H₂SO₄) e E_2 (0,77 V vs. Hg/Hg₂SO₄/5 mol/L H₂SO₄) por um tempo de 10s em cada um deles até atingir um dado tempo de eletrólise (OGURA *et al.* 1994), conforme ilustrado na Fig. 2.4.

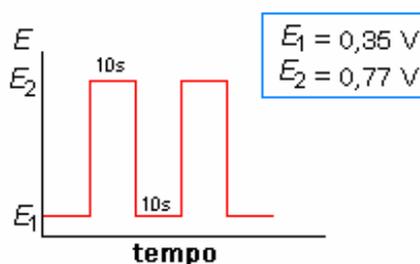


FIGURA 2.4: Esquema da programação de pulsos alternados de potencial.

c) Superposição de Sinais ac e dc (SPS)

Na coloração por superposição de sinais ac e dc, a amostra de aço era polarizada num dado potencial dc, E_{dc} com auxílio de um potenciostato/galvanostato PARC modelo 273A. Simultaneamente, um sinal ac era superposto a sinal dc, usando-se um gerador de funções TG Thandar modelo 50-3 monitorado por um osciloscópio TAS Tektronix modelo 475 e um multímetro Hewlett Packard modelo 34401A. Os parâmetros experimentais utilizados neste método (Fig. 2.5) foram selecionados segundo estudo relatado por CONRRADO *et al.*(2001). Assim, o valor de E_{dc} foi de 0,68 V vs.

Hg/Hg₂SO₄/5 mol/L H₂SO₄ e os valores de amplitude, A e frequência, f do sinal ac foram 0,40 V e 15 Hz, respectivamente. As eletrólises foram realizadas a temperatura ambiente por 20 min.

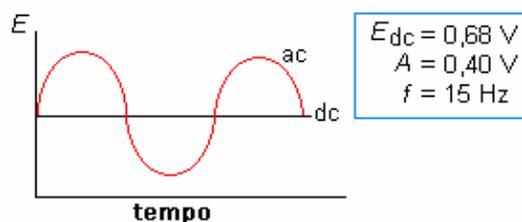


FIGURA 2.5: Esquema da programação de superposição de sinais.

2.1.5. TRATAMENTO DE ENDURECIMENTO ELETROQUÍMICO

O tratamento de endurecimento eletroquímico das amostras de aço inoxidável previamente coloridas pelos distintos métodos foi realizado em uma solução aquosa composta de H₃PO₄ 0,026 mol/L e CrO₃ 2,5 mol/L, aplicando-se uma densidade de corrente catódica constante de 4 mA/cm² por 15 min a temperatura ambiente (HART, 1971 e BLOWER & EVANS, 1974).

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO COLORIDAS

2.2.1. REFLETÂNCIA ESPECTRAL

A estimativa das espessuras bem como a quantificação das cores dos filmes de óxidos crescidos sobre as amostras de aço inoxidável foram realizadas por medidas de refletância na região do UV-vis. As medidas foram realizadas no Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - CMDMC da UFSCar em um espectrofotômetro Hitashi U-3501 com esfera de integração acoplada. O programa computacional do sistema ProPalette foi usado para calcular as coordenadas tricromáticas a partir dos valores tristímulos extraídos dos espectros de refletância.

2.2.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As imagens obtidas da superfície dos filmes de óxidos coloridos por AFM foram usadas para observar a topografia destes filmes. O microscópio de força atômica utilizado foi o Scanning Probe Microscopy Nanoscopy IIIa do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - CMDMC da UFSCar.

2.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

O estudo da morfologia da superfície dos filmes de óxidos coloridos pelos vários processos antes e após o tratamento de endurecimento por MEV foi realizado em colaboração com o Dr. Manuel da Cunha Belo no *Centre National de La Recherche Scientifique-CECM* – França. As imagens foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Gemini 1530 que operou com uma tensão de 3kV (KIKUTI *et al.*, 2006).

O estudo dos filmes de óxidos coloridos por VTC e PAP antes do endurecimento por TEM realizado em colaboração com o Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão - ELETROCORR do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (TAVEIRA *et al.*, 2006). As imagens foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JEM2010.

Por outro lado, o estudo do filme de óxidos coloridos pelo processo químico após o tratamento de endurecimento eletroquímico foi realizado em colaboração com o Dr. Manuel da Cunha Belo, que tem contato com o *Centre National de La Recherche Scientifique-CECM* – França. O microscópio utilizado foi um Tecnai FEI com canhão de emissão de campo operando em 200 kV. As imagens foram obtidas por uma câmera de filtro de imagem GATAN 2000.

2.2.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE AUGER (AES) E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)

O estudo da composição química foi realizado por medidas de AES e XPS obtidas utilizando um Microlab 310F da VG Scientific equipado com um canhão de campo de emissão de elétron e um analisador hemisférico concêntrico. Os perfis AES foram realizados usando um feixe de elétron primário de 50 nA a 10 keV. O bombardeamento iônico foi realizado a uma pressão de 10^{-7} mbar, usando argônio de alta pureza, gerando uma corrente de $\sim 1,0 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ sobre uma cratera com diâmetro de 1 mm. O feixe de elétron foi alinhado no centro da região bombardeada com uma resolução espacial de ~ 100 nm. A rugosidade da superfície aumenta com a profundidade do bombardeamento, limitando a alta resolução espacial do feixe de elétron devido à deterioração para longos tempos de bombardeamento. Os principais picos usados em AES foram analisados em OKL1 a 513 eV, FeLM4 em 647 eV, NiLM2 em 842 eV e CrLM2 em 572 eV. As concentrações de Fe, Cr, Ni e O foram normalizadas a 100%. Os espectros de XPS foram obtidos usando uma fonte de fóton não monocromática de Mg ($K\alpha$). Os espectros foram registrados em um analisador constante de energia (CAE = 30 eV). Para estas condições a resolução da energia é aproximadamente 0,9 eV. A deconvolução e quantificação dos picos foram feitas, usando o programa computacional Fisions Surface Science. Estas medidas foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.

2.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

2.3.1. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS

Nas amostras de aço coloridas pelos vários métodos de coloração, antes e após o tratamento de endurecimento eletroquímico, foram aplicadas cera

de abelha, deixando-se apenas uma pequena área de exposição, conforme mostra a fotografia da Fig. 2.6. O contato elétrico foi feito utilizando-se cola de prata.

2.3.2. SOLUÇÕES UTILIZADAS

A solução tampão de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,075 mol/L (Riedel p. a.) + H_3BO_3 0,05 mol/L (Merck p. a.) de pH 9,2, mantida a temperatura ambiente, foi utilizada em todas as medidas eletroquímicas realizadas com amostras de aço coloridas pelos vários métodos de coloração, antes e após o tratamento de endurecimento eletroquímico.

2.3.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

As curvas de polarização potenciodinâmicas e as medidas de capacitância das amostras de aço coloridas pelos vários métodos de coloração, antes e após o tratamento de endurecimento eletroquímico, foram obtidas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional com entrada e saída de nitrogênio e com três orifícios para os eletrodos de trabalho (amostra de aço), auxiliar (Pt em espiral) e referência de calomelano saturado (ECS).

As medidas de fotocorrente das amostras de aço coloridas pelos vários métodos de coloração, antes e após o tratamento de endurecimento eletroquímico, foram obtidas utilizando-se uma célula especialmente confeccionada com uma janela de quartzo. Esta foi posicionada na célula de maneira que o eletrodo de trabalho ficasse bem próximo dela para não haver interferência no caminho ótico da luz durante o experimento. Da mesma forma que as células convencionais, esta também foi confeccionada com entrada e saída de nitrogênio e com três orifícios para os eletrodos de trabalho (amostra de aço colorida), auxiliar (Pt em espiral) e referência de calomelano saturado (ECS), como ilustrado na Fig. 2.6.



FIGURA 2.6: Célula eletroquímica usada nas medidas de fotocorrente. No detalhe o eletrodo de aço parcialmente recoberto com cera de abelha próximo à janela de quartzo.

2.3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.4.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas, as amostras de aço foram imersas na solução eletrolítica, polarizadas a $-0,7$ V (*vs.* ECS) por um dado tempo até que a corrente medida ficasse quase constante e, então, submetidas à varreduras de potenciais ($v = 1\text{mV/s}$) até $1,0$ V (*vs.* ECS) para as amostras de aço como recebido e coloridas antes do tratamento de endurecimento eletroquímico e até $1,5$ V (*vs.* ECS) para as amostras de aço após o tratamento de endurecimento eletroquímico. Para tal, utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT 30 da Eco Chemie controlado pelo programa GPES.

2.3.4.2. Medidas de Impedância

Valores de capacitância foram obtidos por medidas de impedância eletroquímica realizadas em diferentes potenciais. Para tal, as amostras de aço foram imersas na solução eletrolítica e, então, polarizadas primeiramente a $0,8$ V *vs.* ECS por um dado tempo até que a corrente medida ficasse quase constante. Em seguida, um sinal alternado de amplitude 10 mV rms e frequência constante

de 1kHz era aplicado utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G 273A e um detector síncrono de duas fases, lock-in EG&G 5210. Durante as medidas o ângulo de fase permanecia relativamente constante. O potencial de medida foi variado no sentido de valores negativos em intervalos de 25 mV até um atingir $-1,5V$ vs. ECS.

2.3.4.3. Medidas de Fotocorrente

As medidas de fotocorrente consistiram na análise da resposta do sistema eletroquímico quando submetido a um feixe incidente de fótons com energia na região do visível. A fotocorrente é dada pela diferença entre as fotocorrentes geradas sob iluminação e no escuro e foi determinada experimentalmente registrando-se, ponto a ponto, curvas corrente vs. potencial do sistema sob iluminação e no escuro. A diferença entre as fotocorrentes foi obtida automaticamente utilizando-se um feixe de luz intermitente e um interruptor rotativo (chopper) acoplado a um amplificador síncrono de duas fases (lock-in EG&G 5210). O tratamento do sinal consiste essencialmente na multiplicação do sinal por um sinal de referência que é síncrono com um interruptor rotativo. A fotocorrente consiste no resultado desta multiplicação após a filtragem.

A medida do fluxo da radiação incidente foi realizada com um detector de fotodiodo de silício (Oriol 7283) acoplado a um amplificador de corrente. A razão entre o fluxo de elétrons que fluem no circuito (geradores de fotocorrente) e o fluxo de fótons incidentes é chamado de rendimento quântico da fotocorrente, η . No caso de cada fóton gerar um elétron o rendimento quântico será unitário.

A velocidade de rotação apropriada do chopper foi correspondente à frequência de 19 Hz, obtendo-se, simultaneamente, intensidade de fotocorrente apreciável e estabilidade do ângulo de fase.

Para realizar as medidas de fotocorrente, primeiramente montou-se o eletrodo de trabalho na célula eletroquímica (vide Fig. 2.6), ajustou-se o feixe eletrônico com um comprimento de onda na região do visível e a fotocorrente foi gerada focalizando-se a lente através da janela de quartzo sobre o eletrodo de trabalho. Para tal, usou-se uma lâmpada de Xenônio de 150W (Jobin Yvon H25) e uma grade monocromática de 1200/mm, um chopper com frequência de 19 Hz acoplado a um amplificador síncrono de duas fases (lock-in EG&G 5210). A montagem experimental das medidas de fotocorrente está ilustrada na Fig. 2.7.

Foram realizados dois tipos de medidas de fotocorrente: **a)** com potencial e frequência constantes (0,200 V *vs.* ECS e 19 Hz), medindo-se a fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação (de 250nm a 750 nm em intervalos de 10 nm) e; **b)** com comprimento de onda e a frequência constantes, medindo-se a fotocorrente em função do potencial aplicado (de 0,7 V a - 0,7V *vs.* ECS).

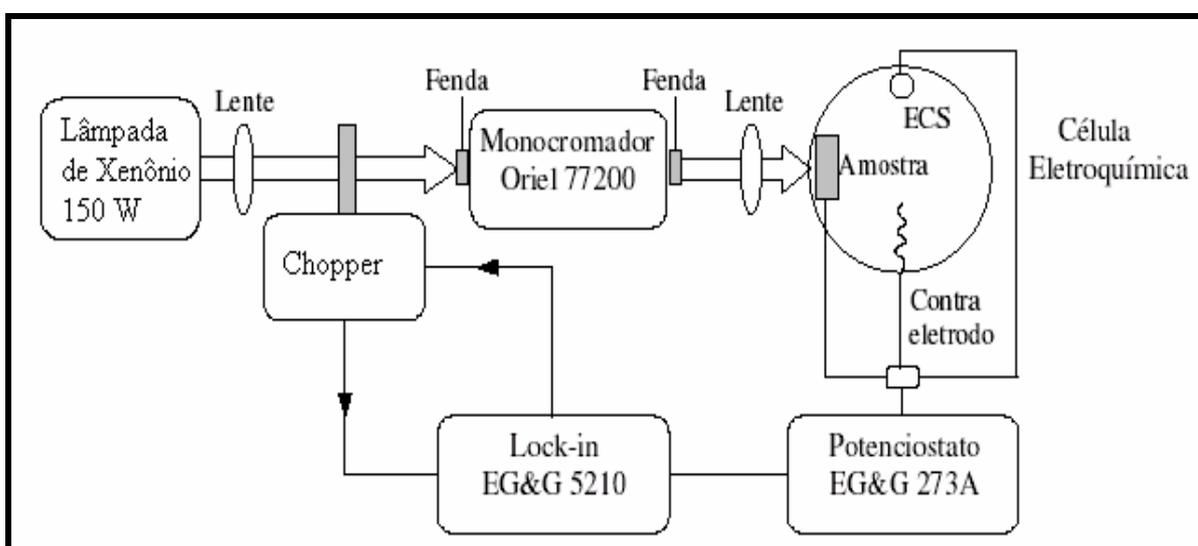


FIGURA 2.7: Representação esquemática da montagem experimental das medidas de fotocorrente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. COLORAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304

3.1.1. PROCESSO QUÍMICO

Durante a coloração das amostras de aço pelo processo químico obteve-se uma curva de potencial de circuito aberto em função do tempo semelhante àquela obtida por EVANS (1977). A Fig. 3.1 ilustra uma curva típica do potencial em função do tempo, obtida para uma dada amostra de aço submetida a um longo tempo de imersão na solução eletrolítica.

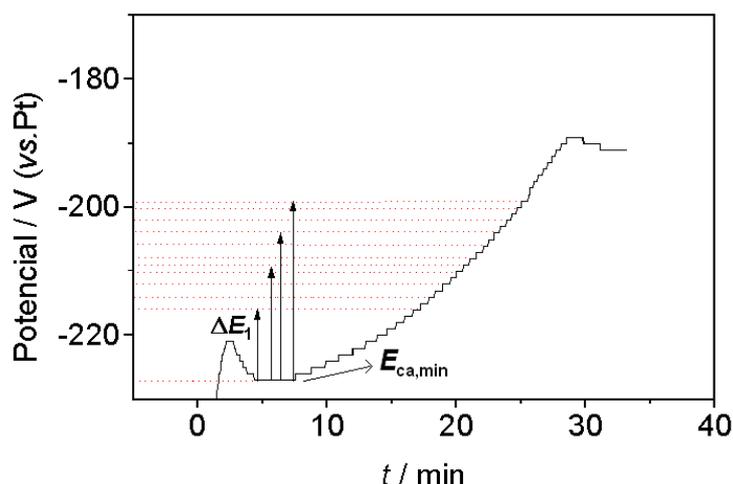


FIGURA 3.1: Curva típica de potencial vs. tempo obtida para uma amostra de aço inoxidável submetida ao processo de coloração química a 70 °C na solução de H_2SO_4 5,0 mol/L + CrO_3 2,5 mol/L.

Analisando-se o cronopotenciograma, observa-se que após cerca de 5 min o potencial aumenta quase que linearmente com o tempo, o que corresponde ao estágio de crescimento dos filmes de óxidos, conforme já relatado por EVANS (1977). É importante mencionar que para tempos maiores do que 30 min ocorre a desintegração do filme de óxido formado, observado no cronopotenciograma pela ligeira diminuição do potencial para um valor

constante que se mantém indefinidamente. Assim, escolheu-se intervalos de potencial dentro do estágio de crescimento dos filmes, alguns dos quais diferentes dos estudados anteriormente (KIKUTI, 2001). Esta escolha teve a finalidade de obter filmes de óxidos coloridos com espessuras próximas às aquelas obtidas para os filmes de óxidos produzidos pelo processo eletroquímico.

Como citado anteriormente, a coloração de amostras de aço ocorre somente para valores de potencial de circuito aberto maior que o potencial correspondente ao primeiro mínimo da curva cronopotenciométrica ($E_{ca,min}$ na Fig. 3.1). Portanto, a coloração das amostras de aço foram realizadas em distintos intervalos de potenciais, a partir do primeiro intervalo de potencial onde o aço foi efetivamente colorido ($\Delta E = E_{ca,t} - E_{ca,min} = 11 \text{ mV}$).

A Tab. 3.1 apresenta os resultados obtidos nas colorações de amostras de aço inoxidável AISI 304 em distintos intervalos de potenciais a partir do primeiro intervalo de potencial de circuito aberto que ocorreu a coloração ($\Delta E = 11 \text{ mV}$). Observaram-se, visualmente, cores com diferentes tons de marrom e violeta. É importante ressaltar que outros três conjuntos de experimentos iguais a esse foram realizados, produzindo-se sempre as mesmas cores.

TABELA 3.1: Resultados da coloração química de amostras de aço inoxidável AISI 304 em distintos intervalos de potenciais, ΔE a partir de 11 mV, conforme definido na Fig. 3.1.

INTERVALOS DE POTENCIAL / mV	COR OBSERVADA
11	MARROM-VERDE
13	MARROM
15	VIOLETA
17	VIOLETA
18	VIOLETA-VERDE
19	MARROM-VERDE
21	VERDE-MARROM
23	VERDE-MARROM
25	MARROM
27	MARROM
28	MARROM

A Fig. 3.2 ilustra um dos conjuntos de amostras de aço coloridas pelo processo químico controlado pelo potencial de circuito aberto, na qual observa-se cores próximas àquelas descritas na Tab. 3.1, visto que são cores interferentes e mudam de acordo com o ângulo de observação.

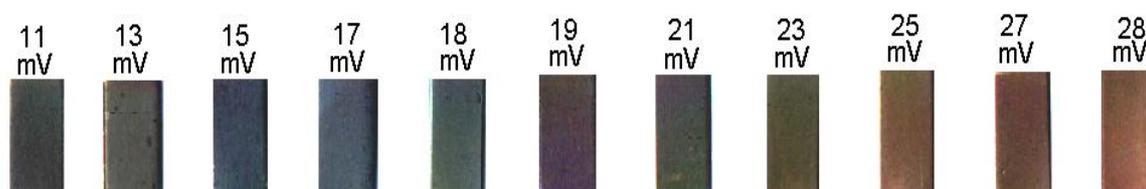


FIGURA 3.2: Fotografia das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas ao processo de coloração química em distintos intervalos de potencial, ΔE a partir de 11 mV, conforme definido na Fig. 3.1.

3.1.2. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Os filmes de óxidos produzidos pelos processos eletroquímicos foram reproduzidos a partir dos estudos realizados previamente em nosso laboratório. Os filmes obtidos por varredura triangular de correntes (VTC) e pulsos alternados de potenciais (PAP) foram produzidos segundo procedimentos descrito nos trabalhos de KIKUTI (2001) e CONRRADO (1998), respectivamente. Já os filmes obtidos por superposição de sinais ac e dc (SPS) foram produzidos segundo a descrição do trabalho de CONRRADO (2003).

As amostras de aço foram submetidas a distintos tempos de eletrólise, a fim de se obter filmes de óxidos com espessuras diferentes. Somente no caso das amostras produzidas por superposição de sinais ac e dc o filme foi obtido com tempo de eletrólise de 20 min. A Tab. 3.2 apresenta os resultados obtidos na coloração de amostras de aço inoxidável AISI 304 por diferentes processos e distintos tempos de eletrólise.

TABELA 3.2: Resultados da coloração de amostras de aço inoxidável AISI 304 por processos eletroquímicos (VTC, PAP, SPS) em diferentes tempos de eletrólise.

t / min	Inspeção Visual		
	VTC	PAP	SPS
10	Marrom		
20			Marrom
30	Verde-amarelo	Verde-amarelo	
40	Vermelho-marrom		
50		Verde-azul	

A Fig. 3.3 mostra as amostras de aço coloridas pelos processos eletroquímicos, na qual observa-se cores próximas àquelas descritas na Tab. 3.2.

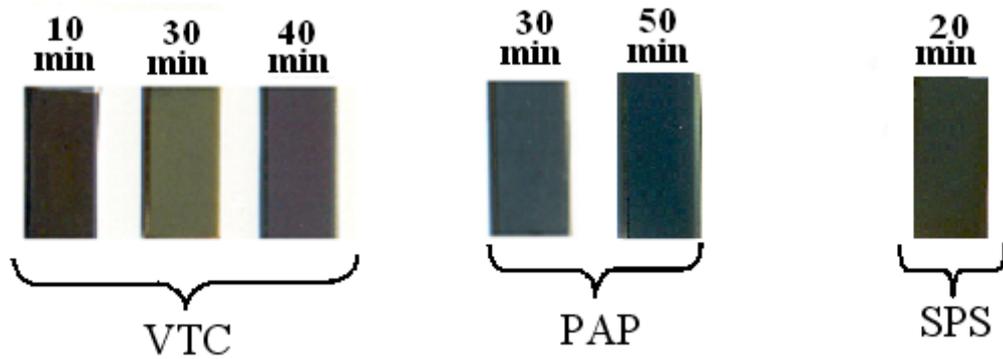


FIGURA 3.3: Fotografia das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas aos processos de coloração eletroquímicos em diferentes tempos de eletrólise.

3.2. TRATAMENTO DE ENDURECIMENTO

Após a coloração, as amostras de aço recobertas com filmes de óxidos coloridos foram submetidas ao tratamento de endurecimento. O endurecimento é realizado para tornar os filmes coloridos menos suscetível a manchas, impressões digitais e aumentar a resistência à abrasão (EVANS *et al.* 1972). A Fig. 3.4 ilustra um cronopotenciograma típico obtido para uma das amostras de aço colorida submetida ao tratamento de endurecimento.

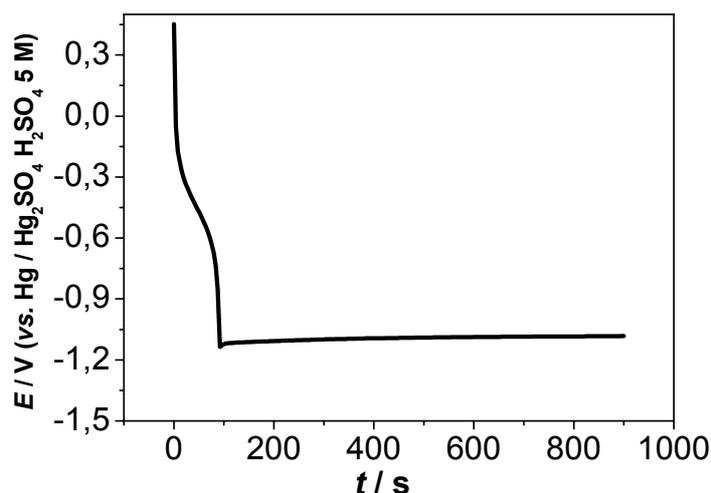
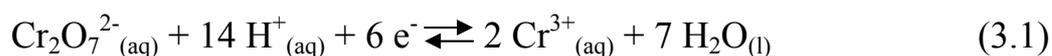


FIGURA 3.4: Curva de potencial *vs.* tempo obtida durante o tratamento de endurecimento de uma das amostras de aço coloridas realizado em solução aquosa de H_3PO_4 0,026 mol/L e CrO_3 2,5 mol/L, aplicando-se uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ durante 15 min.

Observa-se que logo no início do tratamento de endurecimento ocorre um processo próximo de $-0,40 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ($-0,28 \text{ V vs. ENH}$). Logo depois ocorre diminuição do potencial até $-1,1 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ($-0,42 \text{ V vs. ENH}$), permanecendo praticamente constante até o final do tratamento. Comparando-se os valores de potenciais observados com aqueles do diagrama de Pourbaix para o cromo, o primeiro processo observado em $-0,40 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ pode ser devido à redução de íons Cr^{6+} a íons Cr^{3+} na superfície do eletrodo, segundo a equação (3.1) (POURBAIX, 1974):



Já o segundo processo observado em $-1,1 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ deve estar relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio, aumentando o valor do pH próximo à superfície do eletrodo e possibilitando a deposição de Cr_2O_3 . Portanto, os filmes de óxido coloridos são espessados durante o processo

de endurecimento, concordando com os resultados relatados por OGURA *et al.*, (1994) e KIKUTI *et al.*, (2006).

Visto que as cores são devidas às distintas espessuras dos filmes de óxidos e que estes são espessados durante o endurecimento, após este tratamento as cores dos filmes são alteradas. A Fig. 3.5 mostra algumas amostras endurecidas e não endurecidas para comparação das cores.

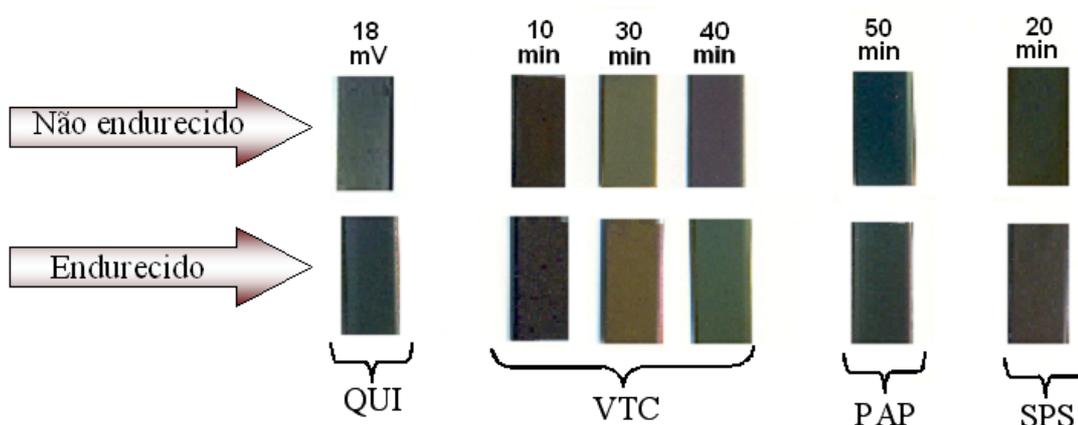


FIGURA 3.5: Fotografia das amostras de aço inoxidável coloridas pelos diferentes processos de coloração estudados endurecidas e não endurecidas.

Observando a Fig. 3.5, nota-se que a alteração de cores é bem sutil para a maioria dos filmes produzidos pelos distintos processos. Entretanto, as cores dos filmes mais espessos (30 min e 40 min) produzidos por varredura triangular de correntes apresentam cores bem distintas antes e após o endurecimento. Isto pode indicar que estes filmes sofrem maior espessamento durante o tratamento de endurecimento.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS

3.3.1. REFLETÂNCIA ESPECTRAL

Os espectros obtidos por refletância espectral mostram o comportamento da refletância das diferentes amostras com a variação do comprimento de onda da radiação incidente na região do visível (400 nm -700 nm). A partir destes espectros foi possível estimar as espessuras dos filmes de óxidos e quantificar suas cores. Estas medidas foram realizadas no Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos – CMDMC da UFSCar.

As Figs. 3.6 e 3.7 ilustram os espectros de refletância do aço inoxidável AISI 304 natural e alguns espectros típicos de filmes de óxidos coloridos crescidos pelos distintos processos de coloração antes e após o tratamento de endurecimento, respectivamente.

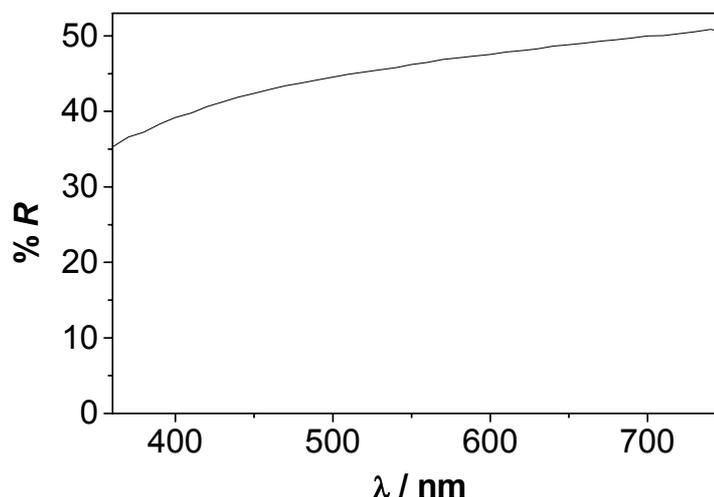


FIGURA 3.6: Espectro de refletância do aço inoxidável AISI 304 n^o 2B da Acesita natural.

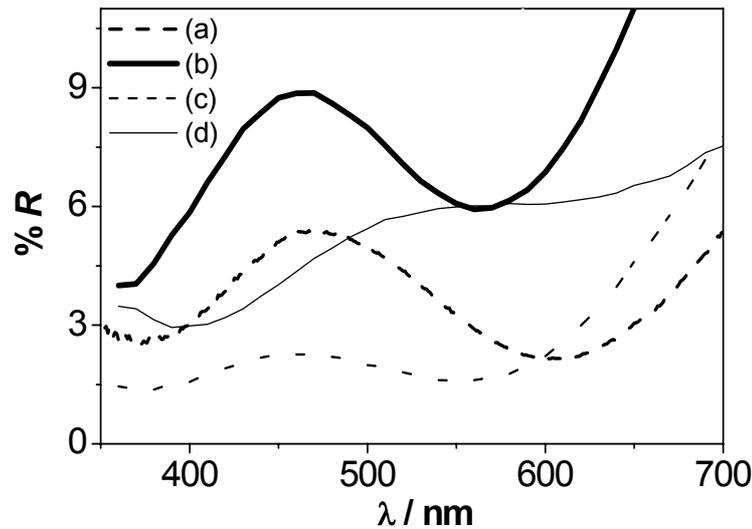


FIGURA 3.7: Espectros de refletância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos coloridos pelos processos de varredura triangular de correntes **(a)** antes e **(b)** depois do endurecimento e químico **(c)** antes e **(d)** depois do endurecimento.

Analisando-se as figuras anteriores, observa-se que o aço inoxidável natural apresenta reflexão em todo o intervalo de comprimento de onda (vide Fig. 3.6). Já nas amostras de aço recobertas com filmes de óxido (Fig. 3.7) observam-se reflexões máximas e mínimas, correspondentes a valores de comprimento de onda λ_{\max} e λ_{\min} , respectivamente. O fato dos espectros apresentarem máximos e mínimos é uma característica das cores iridescentes produzidas pelo fenômeno de interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do material (NASSAU, 1983). Em cada espectro da Fig. 3.7 observa-se pelo menos uma reflexão máxima ou uma reflexão mínima na região do visível. Assim, a estimativa da espessura do filme de óxido, d pode ser feita utilizando as seguintes equações:

$$2nd = m \lambda_{\max} \quad (3.2)$$

$$2nd = (m + \frac{1}{2}) \lambda_{\min} \quad (3.3)$$

onde λ_{\max} e λ_{\min} são os comprimentos de onda de máxima e mínima refletância, respectivamente, m um número inteiro e n o índice de refração do filme de óxido, tendo-se assumido um valor de 2,2 (OGURA *et al.*, 1994).

Quando o espectro de refletância na região do visível apresenta ambos os valores de comprimento de onda correspondentes às reflexões máxima e mínima (λ_{\max} e λ_{\min}) é possível estimar as espessuras dos filmes de óxidos coloridos d a partir combinação das equações 3.2 e 3.3:

$$d = \frac{\lambda_{\min}}{4n \left(1 - \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}} \right)} \quad \text{ou} \quad d = \frac{\lambda_{\min}}{4n \left(\frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}} - 1 \right)} \quad (3.4)$$

Utilizando-se as equações descritas acima, fez-se o cálculo estimado das espessuras dos filmes de óxidos coloridos pelos quatro processos de coloração estudados antes e depois do tratamento de endurecimento. Os resultados obtidos para os filmes de óxidos crescidos pelo processo químico estão apresentados na Fig. 3.8.

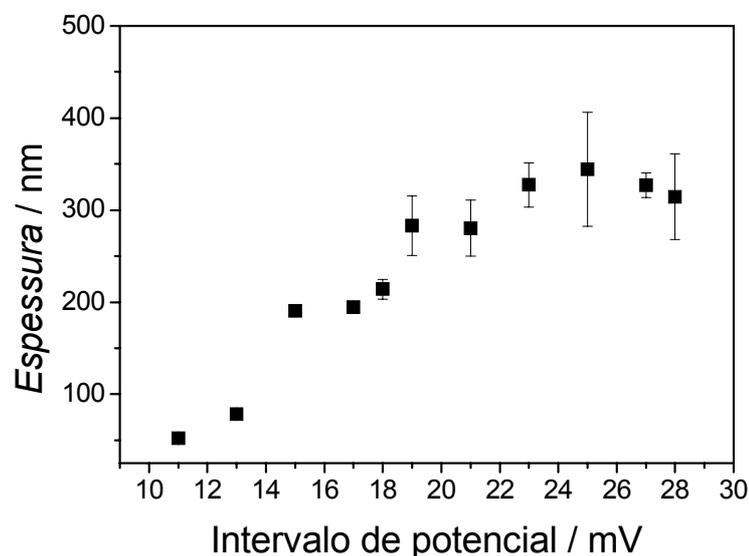


FIGURA 3.8: Espessuras dos filmes de óxido crescidos sobre amostras de aço inoxidável pelo processo de coloração química em distintos intervalos de potencial, a partir de um valor de ΔE de 11 mV, definido na Fig. 3.1. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de valores de espessura obtidos para três ou mais amostras de aço coloridas nas mesmas condições.

Como mencionado anteriormente, os estudos de coloração química em distintos valores de ΔE foram realizados com o intuito de encontrar condições experimentais que permitissem obter filmes de óxidos com espessuras semelhantes àsquelas obtidas pela coloração eletroquímica. Baseado em estudos realizados anteriormente sabe-se que os valores de espessura dos filmes de óxidos coloridos pelos processos eletroquímicos (VTC, PAP, SPS) encontram-se no intervalo entre 100 nm e 250 nm. Assim, escolheu-se usar valores de ΔE de 11 mV e 18 mV para se obter filmes de óxidos coloridos pelo processo químico com espessuras semelhantes àsquelas dos filmes de óxidos coloridos por processos eletroquímicos.

Os resultados do cálculo estimado das espessuras dos filmes de óxidos coloridos pelos quatro processos de coloração estudados antes e depois do tratamento de endurecimento estão apresentados na Tab. 3.3. É importante mencionar que os valores mostrados nesta tabela são valores médios da espessura de quatro amostras obtidas nas mesmas condições experimentais.

TABELA 3.3: Valores médios estimados de espessura obtidos para os filmes de óxidos coloridos pelos quatro distintos processos de coloração antes e depois do tratamento de endurecimento.

Processos	Amostras	Endurecimento	Espessura / nm
QUI	11 mV	não endurecido	122 ± 10
		endurecido	145 ± 19
	18 mV	não endurecido	214 ± 11
		endurecido	263 ± 5,1
VTC	10 min	não endurecido	58 ± 3,5
		endurecido	65 ± 2,2
	30 min	não endurecido	140 ± 4,5
		endurecido	164 ± 0,23
	40 min	não endurecido	207 ± 1,5
		endurecido	297 ± 49
PAP	30 min	não endurecido	130 ± 2,5
		endurecido	132 ± 1,2
	50 min	não endurecido	181 ± 0,53
		endurecido	194 ± 1,2
SPS	20 min	não endurecido	154 ± 0,16
		endurecido	169 ± 2,1

Observa-se na Tab. 3.3 que, utilizando os processos de coloração QUI, VTC e PAP, foi possível obter filmes de óxidos coloridos com espessuras semelhantes (~130 nm e 200 nm). Somente o processo de coloração SPS apresentou filmes com apenas um valor de espessura (~150 nm). Além disso, verifica-se o espessamento dos filmes de óxidos coloridos quando submetidos ao tratamento de endurecimento. O aumento nos valores de espessura é mais

pronunciado nos filmes mais espessos independentemente do processo de coloração. Entretanto, este aumento não é sistemático para os filmes de óxidos coloridos pelos diferentes processos de coloração. Analisando-se os filmes produzidos pelos quatro processos de coloração, nota-se que o aumento nos valores de espessura dos filmes após o tratamento de endurecimento decresce na seguinte ordem: VTC > QUI > PAP \cong SPS. Isto indica que os processos de coloração influenciam nas características dos filmes de óxidos coloridos (possivelmente sobre a porosidade), resultando um aumento diferenciado nos valores de suas espessuras.

Em estudos eletroquímicos preliminares verificou-se comportamento praticamente igual para os filmes de óxidos de diferentes espessuras. Por isto, optou-se em trabalhar somente com os filmes de óxidos mais espessos produzidos pelos diferentes processos de coloração, isto é, filmes de óxidos produzidos pelos processos QUI ($\Delta E = 18$ mV), VTC ($t = 40$ min), PAP ($t = 50$ min) e SPS ($t = 20$ min). Ademais, verificou-se também uma influência maior do tratamento de endurecimento no comportamento eletroquímico dos filmes de óxido. Portanto, a partir daqui serão sempre descritos o comportamento dos filmes de óxidos antes e após o tratamento de endurecimento.

3.3.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Independentemente do processo de coloração utilizado, os filmes de óxidos coloridos apresentaram comportamento potenciodinâmico semelhante antes e após o tratamento de endurecimento como mostra a Fig. 3.9.

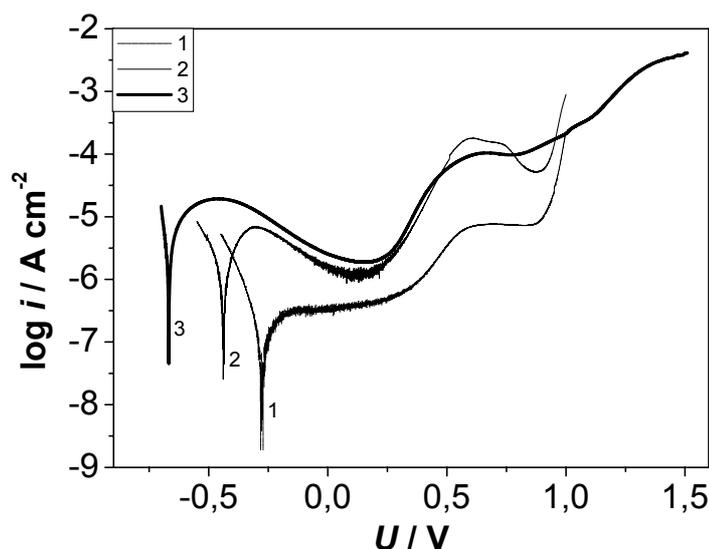


FIGURA 3.9: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a 1 mV s^{-1} em solução aquosa de ácido bórico/borato pH 9,2 para amostras de aço AISI 304 natural (curva 1) e recoberta com filme de óxido crescido por VTC antes (curva 2) e após (curva 3) o tratamento de endurecimento.

Analisando a Fig. 3.9, observa-se que os filmes natural e colorido antes do endurecimento (curvas 1 e 2) apresentam comportamento semelhante. Este comportamento é frequentemente observado para filmes contendo óxido de cromo (METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC, 1987). No início da região anódica nota-se que a transição ativa-passiva não é muito nítida. Em potenciais mais positivos, após a região de transição ativa-passiva observa-se a região passiva. Após cerca de 0,4 V a região transpassiva. Em torno de 0,6 V nota-se que a curva de polarização torna-se um patamar e depois ocorre diminuição da corrente até próximo de 1,0 V, esta região foi chamada por METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC (1987) de segunda região de passivação e é bem característica de filmes contendo óxido de cromo. Em potenciais ainda maiores que 1,0 V observa-se o aumento da corrente possivelmente devido à evolução de oxigênio. Além disso, observou-se que a densidade de corrente da curva de polarização do filme colorido é maior que a do aço natural em todo intervalo de potencial estudado, isso pode ser devido ao fato da área medida para os cálculos ser a área

geométrica e durante o espessamento do filme promovido durante o processo de coloração o filme colorido formado é bastante poroso, modificando assim a área real do filme. Por outro lado, na curva 3 do filme colorido após o endurecimento observou-se um comportamento semelhante no ramo anódico até a região transpassiva, já na região de segunda passivação nota-se que inicialmente a densidade de corrente foi menor e permaneceu com valores mais constantes que a do filme colorido antes do endurecimento até 1,0 V e em potenciais acima deste valor o aumento da densidade de corrente foi brando. Além disso, observou-se que a densidade de corrente da curva 3 são comparáveis a da curva 2, indicando que apesar do tratamento de endurecimento diminuir a porosidade (como será mostrado nas micrografias de MEV e TEM mais adiante) não é possível observar este efeito por curvas de polarização.

Nos ramos catódicos das curvas de polarização da Fig. 3.9 observa-se o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais negativos. Sendo o potencial de corrosão do filme colorido após o endurecimento (curva 3) mais negativo que o filme colorido antes do endurecimento (curva 2) e este mais negativo que o do filme natural (curva 1). Quanto mais negativo o potencial de corrosão dos filmes mais se assemelham à curva de polarização do cromo, indicando mais uma vez que a coloração do aço inoxidável promove um aumento de óxido de cromo no filme e que o endurecimento enriquece ainda mais este filme de óxido de cromo (METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC, 1987).

Para a comparação do comportamento potenciodinâmico dos filmes de óxidos coloridos e endurecidos são mostradas Fig. 3.10 as curvas de polarização obtidas para os filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos e endurecidos.

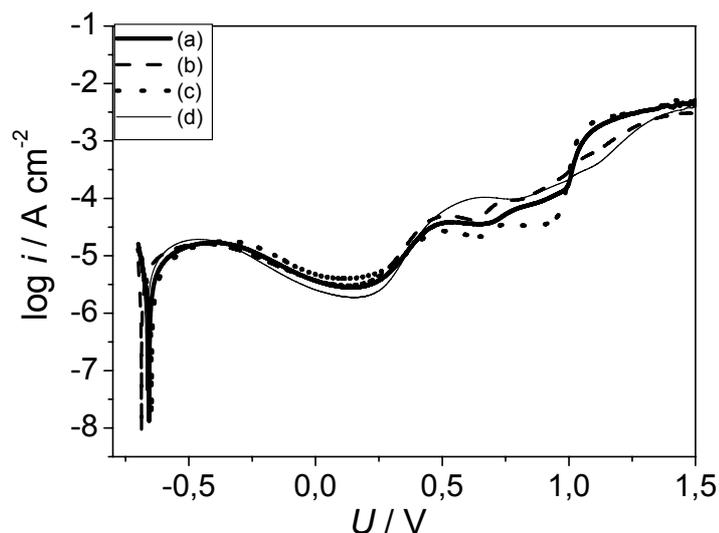


FIGURA 3.10: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a 1 mV s^{-1} em solução aquosa de ácido bórico/borato pH 9,2 para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos crescidos por distintos processos e endurecidos: (a) SPS, (b) QUI, (c) PAP e (d) VTC.

Analisando-se a Fig. 3.10, observa-se que o comportamento de todos os filmes é semelhante nos ramos catódicos, assim apresentam potenciais de corrosão bem próximos. Entretanto, algumas diferenças são observadas nos ramos anódicos, na segunda região de passivação. Nesta região os filmes de óxidos coloridos por VTC e QUI endurecidos apresentaram comportamento semelhante (discutido anteriormente na Fig. 3.9). Já os filmes de óxidos coloridos produzidos por SPS e PAP endurecidos apresentaram em potenciais maiores que 1,0 V o mesmo aumento da corrente observado para o filme de óxido colorido por VTC antes do endurecimento (Fig. 3.9), entretanto com densidades de correntes menores nesta segunda região de passivação. Parece que o tratamento de endurecimento altera mais o comportamento dos filmes de óxidos coloridos por VTC e QUI que os produzidos por SPS e PAP. Isto está em concordância com os resultados obtidos nos cálculos estimado da espessura que apontaram que o espessamento dos filmes de óxidos produzidos por SPS e PAP é menor que os produzidos por VTC e QUI.

3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Fig. 3.11 mostra micrografias típicas obtidas para amostras de aço coloridas por varredura triangular de correntes antes e após o tratamento de endurecimento. A micrografia da Fig. 3.11 (a), mostra o ataque sofrido pelo substrato de aço durante o processo de coloração. É evidente o ataque preferencial nas bordas de grãos. A micrografia da Fig. 3.11 (b) mostra que o filme colorido antes do endurecimento apresenta a estrutura bastante porosa concordando com o trabalho de FUJIMOTO *et al*, (2001). Por outro lado, na micrografia da Fig. 3.11 (c) os poros do filme não são facilmente observados, indicando a diminuição da porosidade após o tratamento de endurecimento.

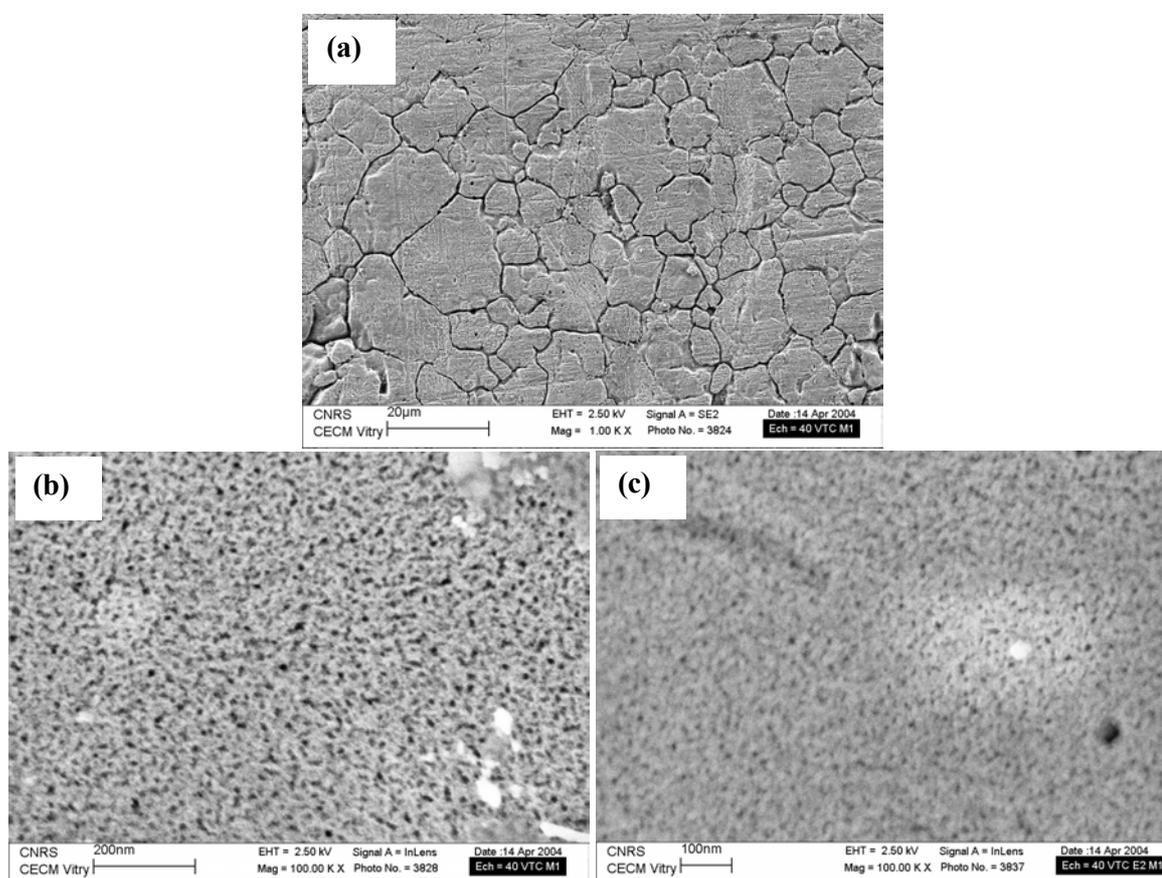


FIGURA 3.11: Micrografias de amostras de aço coloridas por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (b) antes e (c) após o tratamento de endurecimento.

3.3.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Imagens obtidas por AFM também foram feitas para amostras de aço coloridas por varredura triangular de correntes antes e após o tratamento de endurecimento [Fig. 3.12 (a) e (b)]. A partir das imagens obtidas para amostras de aço coloridas foi possível analisar suas topografias.

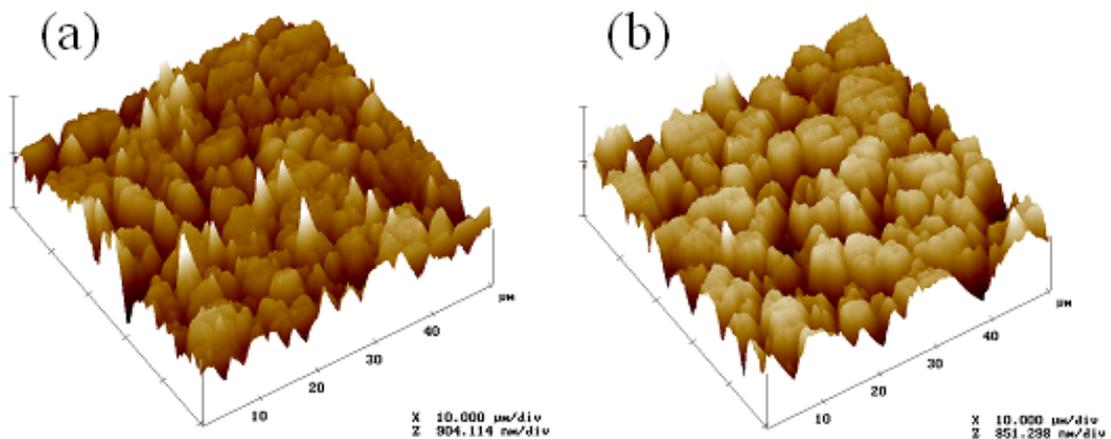


FIGURA 3.12: Micrografias de força atômica obtidas para amostras de aço coloridas pelo processo de varredura triangular de corrente por 40 min: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $A = 50 \mu\text{m}^2$.

Analisando-se as imagens da Fig. 3.12 observam-se topografias que também parecem estar associadas ao substrato de aço. Isso ocorre possivelmente porque durante os processos de coloração o espessamento do filme de óxido é promovido pela dissolução do aço em regiões preferenciais como os contornos de grãos. Além disso, observam-se espaços vazios que provavelmente correspondem aos defeitos do substrato. Assim, utilizando estas imagens não foi possível detectar diferenças de propriedades (microestrutura, porosidade etc) dos filmes de óxidos coloridos produzidos pelos diferentes processos.

3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A estrutura dos filmes de óxidos coloridos por PAP, VTC, QUI antes do endurecimento e QUI após o endurecimento foi investigada por TEM-EDS. Imagens típicas de campo claro e escuro de filmes de óxidos coloridos antes do endurecimento são mostradas nas Figs. 3.13 e 3.14, respectivamente.

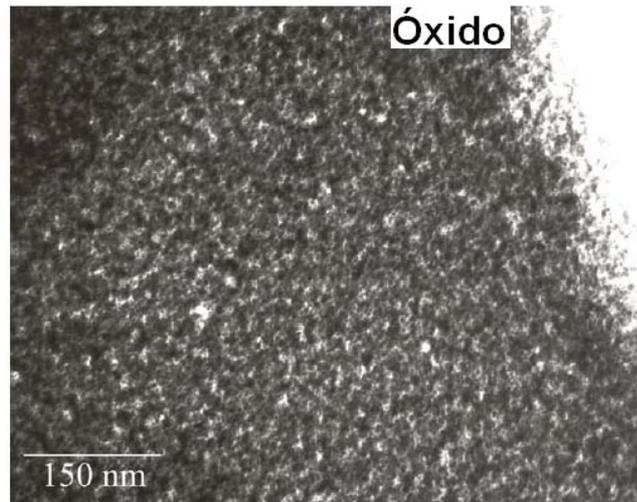


FIGURA 3.13: Imagem de campo claro obtida por TEM para um filme de óxido colorido por pulsos alternados de potenciais por 50 min antes do tratamento de endurecimento.

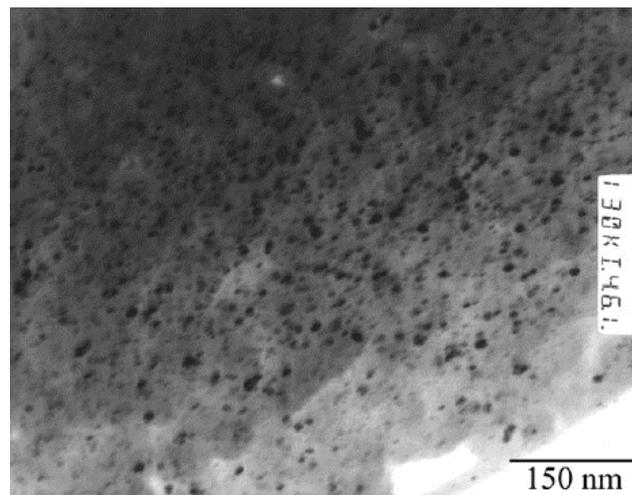


FIGURA 3.14: Imagem de campo escuro obtida por TEM para um filme de óxido colorido pelo processo químico ($\Delta E = 18$ mV) antes do tratamento de endurecimento.

A micrografia da Fig. 3.13 é representativa dos filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos e revela uma morfologia muito semelhante àquela observada anteriormente por outros autores (EVANS *et al.*, 1973; FURNEAUX *et al.*, 1981; FUJIMOTO *et al.*, 2001). Já a análise estatística dos grãos individuais visualizados na micrografia de campo escuro (Fig. 3.14) indica que os filmes de óxidos coloridos são constituídos de nanocristalitos alongados, cujas dimensões são dependentes do processo de coloração. O processo de varredura triangular de correntes produziu filmes de óxidos com dimensões médias maiores que $12,9 (\pm 3,0) \text{ nm} \times 8,0 (\pm 2,7) \text{ nm}$. Observou-se também nanocristalitos com dimensões de 2 nm e comprimento máximo de cerca de 30 nm (Fig. 3.14). Por outro lado, os filmes de óxidos produzidos pelo processo de pulsos alternados de potencial apresentaram grãos ligeiramente menores e menos alongados com dimensões médias de $10,4 (\pm 2,3) \text{ nm} \times 6,9 (\pm 1,8) \text{ nm}$. Eventualmente, cristais com dimensões de 2 nm ou superior a 100 nm também foram observados nestes filmes de óxidos coloridos.

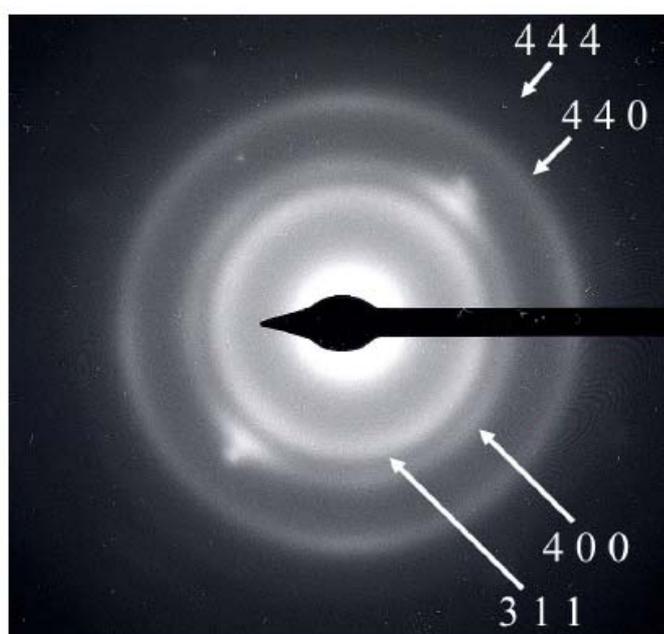


FIGURA 3.15: Padrão de difração de elétrons típico de uma área selecionada do filme de óxido colorido por pulsos alternados de potenciais por 50 min antes do tratamento de endurecimento.

A Fig. 3.15 mostra um espectro de difração de elétrons típico de uma área selecionada do filme de óxido colorido por pulsos alternados de potenciais por 50 min antes do tratamento de endurecimento. A partir deste espectro é possível calcular os valores da distância interplanar, d_{hkl} . Isto pode ser feito pela equação $d = \lambda L/r$ (Williams & Carter, 1996), conhecendo-se o comprimento, L e a constante, λ do difratômetro e medindo-se o raio, r dos anéis do difratograma (vide Tab. 3.4). De acordo com esta tabela, os valores de d_{hkl} encontrados estão em concordância com um óxido de estrutura tipo espinélio de ferro e cromo.

TABELA 3.4: Valores de d_{hkl} calculados a partir dos espectros de difração de elétrons obtidos para filmes de óxidos coloridos por distintos processos antes do tratamento de endurecimento. Para comparação também são apresentados os valores de d_{hkl} para o óxido do tipo espinélio estequiométrico de ferro e cromo (International Centre for Diffraction Data, 2001).

ANÉIS	hkl	d_{hkl}		
		FeCr ₂ O ₄	VTC	PAP
1°	311	2,54	2,51	2,60
2°	400	2,08	2,01	2,04
3°	440	1,49	1,42	1,45
4°	444	1,21	1,23	1,20
5°	731	1,08	1,10	1,05
6°	751	0,96	0,96	0,93
7°	844	0,85	0,86	0,85

É importante mencionar que espectros de difração de elétrons para filmes de óxidos coloridos pelo processo de pulsos de potencial de onda quadrada em solução contendo apenas ácido sulfúrico também foram obtidos por FUJIMOTO *et al.* (2001). O espectro apresentado por este autor é muito

semelhante ao da Fig. 3.15 e também foi indexado como um óxido do tipo espinélio de ferro e cromo (FeCr_2O_4) nanocristalino e enriquecido em cromo.

O estudo da estrutura do filme de óxido colorido após o tratamento de endurecimento foi realizado apenas para um filme de óxido produzido pelo processo químico. Este estudo foi feito em secção transversal, a fim de melhor visualizar a distribuição de poros no filme (vide Fig. 3.16). A imagem desta figura mostra a presença de uma camada contínua de óxidos situada na superfície do substrato de aço. Isto significa que a superfície do aço colorido após o endurecimento pode ser considerada praticamente homogênea, isto é, constituída por apenas uma fase de óxidos. A micrografia da Fig. 3.16 também mostra que o tratamento de endurecimento leva, possivelmente, à formação de filmes mais compactos (com menor porosidade) e cristalinos. Ademais, os espectros de difração de elétrons obtidos para filmes de óxidos coloridos antes e após o tratamento de endurecimento são muito semelhantes (vide Fig. 3.15), indicando que este tratamento mantém a estrutura do tipo espinélio de ferro e cromo para o óxido predominante sobre o substrato.

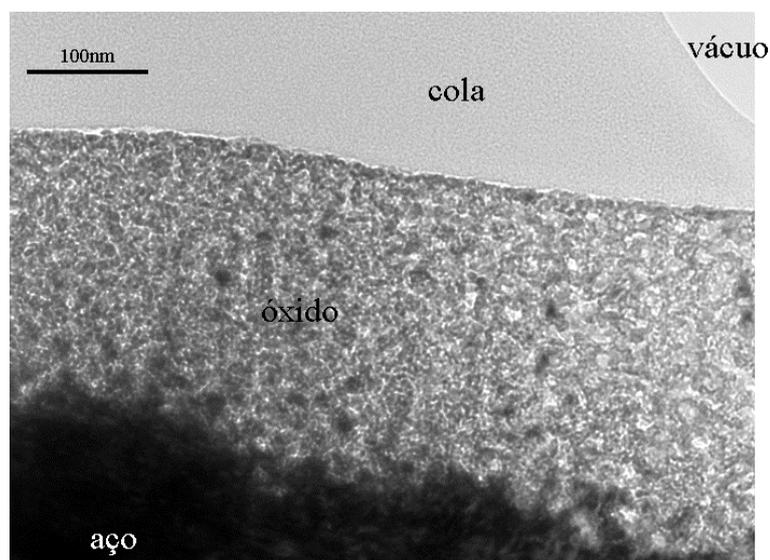


FIGURA 3.16: Imagem de campo claro obtida por TEM para um filme de óxido colorido pelo processo químico ($\Delta E = 18 \text{ mV}$) após o tratamento de endurecimento.

3.3.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA AUGER (AES)

A Fig. 3.17 mostra perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes antes e após o tratamento de endurecimento, bem como a razão entre as concentrações de cromo e ferro (Cr/Fe) nestes mesmos filmes.

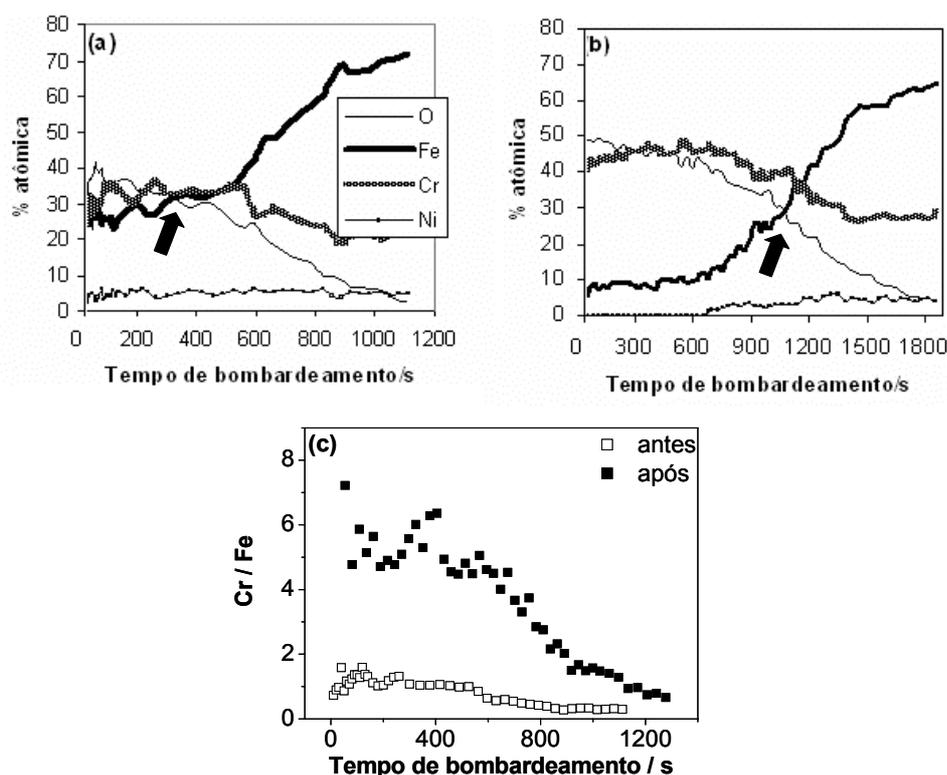


FIGURA 3.17: Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes (a) antes e após o tratamento de endurecimento; (c) razão Cr/Fe calculada das figuras (a) e (b).

Observa-se nas Fig 3.17 (a) e (b) que a espessura do filme de óxidos é aumentada com o tratamento de endurecimento, pois o tempo de bombardeamento necessário para atingir o substrato foi aumentado. Os cruzamentos das curvas de oxigênio e ferro indicam os tempos de bombardeamento nos quais os substratos são atingidos [assinalados nas Figs. 3.17(a) e (b)]. Estes resultados concordam com aqueles apresentados anteriormente mostrando um aumento de espessura. Pode-se também observar a diminuição de ferro e o aumento de cromo durante o tratamento de

endurecimento eletroquímico. Para analisar melhor a relação de ferro e cromo no filme foi feita a razão Cr/Fe. Desta forma, pode-se observar que a razão Cr/Fe é fortemente modificada após o tratamento de endurecimento. Antes do tratamento de endurecimento, o filme é composto de cromo e ferro em percentagens atômicas praticamente equivalentes ($\text{Cr/Fe} \cong 1$). Após o tratamento, o filme é enriquecido em cromo e empobrecido em ferro aumentando a razão Cr/Fe em torno de 5 vezes, como mostra a Fig. 3.17(c).

As Figs. 3.18, 3.19 e 3.20 mostram perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos pelos diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento, bem como a razão Cr/Fe destes mesmos filmes.

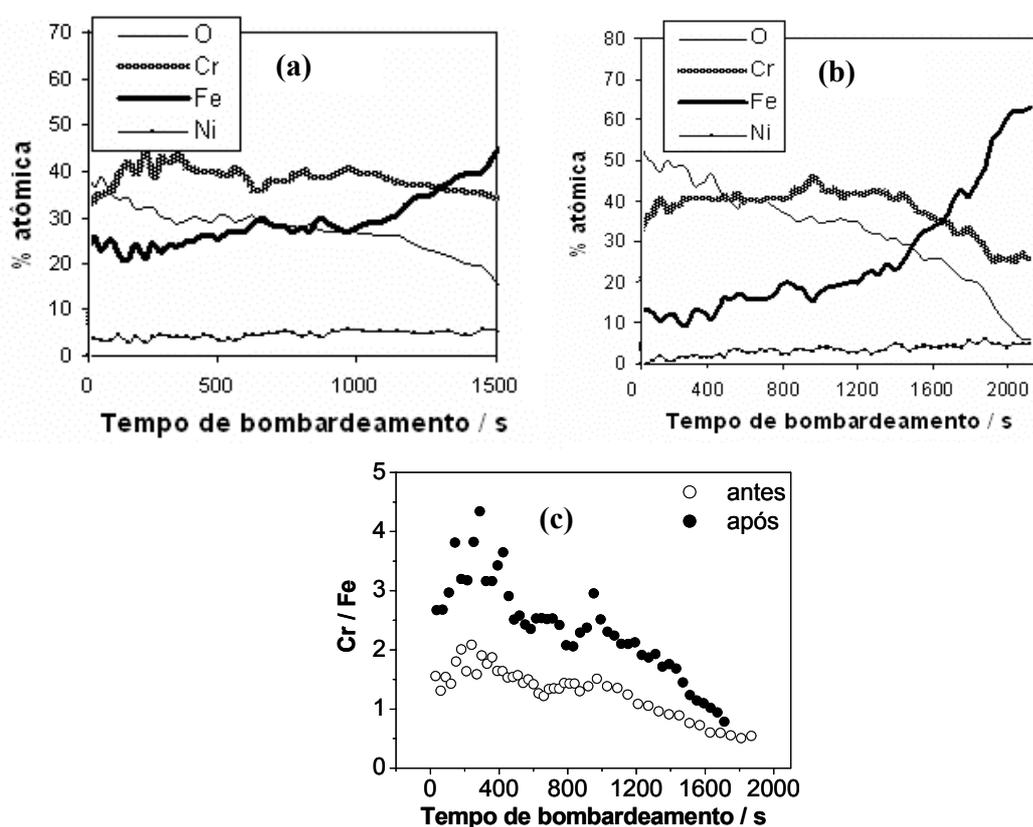


FIGURA 3.18: Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos pelo processo químico (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento; (c) razão Cr/Fe calculada das figuras (a) e (b).

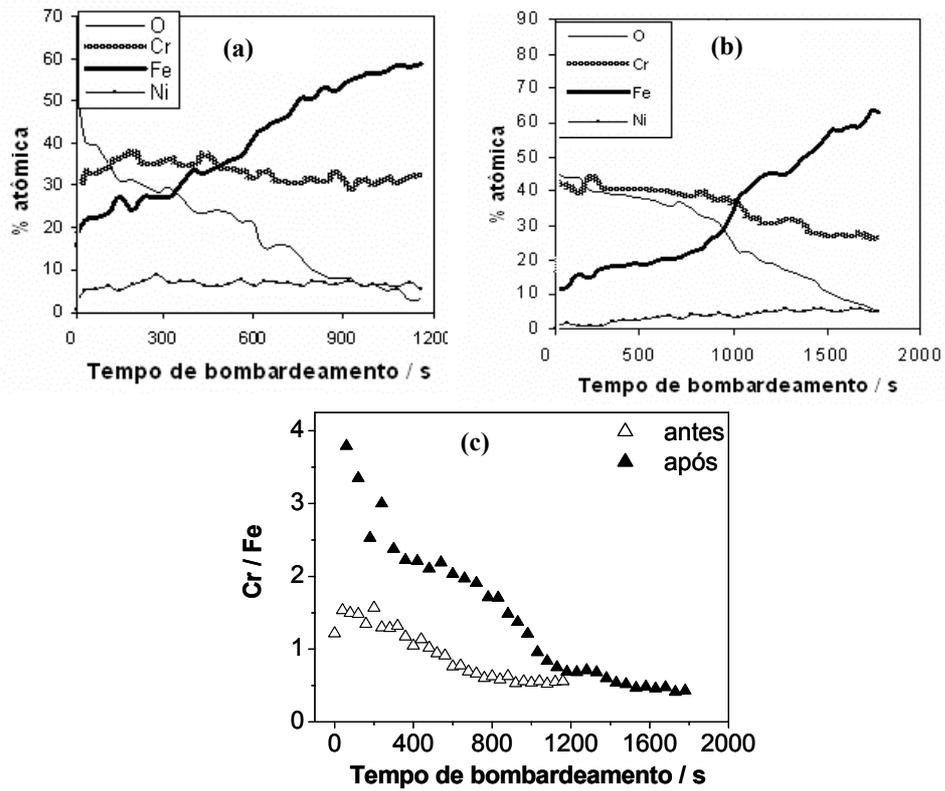


FIGURA 3.19: Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por superposição de sinais ac e dc (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento; (c) razão Cr/Fe calculada das figuras (a) e (b).

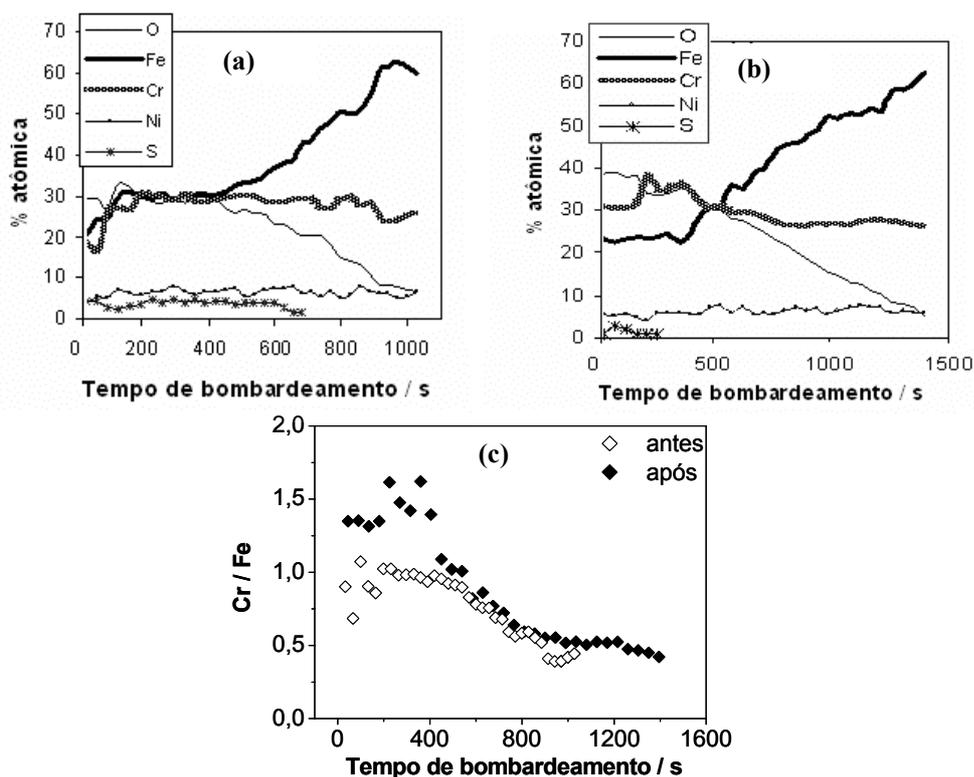


FIGURA 3.20: Perfis de composição química obtidos por AES para filmes de óxidos coloridos por pulsos alternados de potenciais (a) antes e (b) após do tratamento de endurecimento; (c) razão Cr/Fe calculada das figuras (a) e (b).

Analisando-se as Figs. 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20, nota-se que com o tratamento de endurecimento a razão Cr/Fe é aumentada para todos os filmes de óxidos coloridos independentemente do processo empregado. Entretanto, esta razão aumenta na seguinte ordem PAP < SPS \cong QUI < VTC sendo mais pronunciada nos filmes coloridos por VTC (em torno de 5 vezes) e menos nos filmes coloridos por PAP (em torno de 1 vez e meia), pois as percentagens atômicas de Cr e Fe variam de acordo com o processo de coloração utilizado. O tempo de bombardeamento necessário para atingir o substrato é dependente do processo de coloração empregado, indicando que os filmes de óxidos coloridos produzidos pelos diferentes processos apresentam características diferentes (possivelmente sobre a porosidade) resultando em diferente resistência ao bombardeamento de elétrons. Além disso, após o tratamento de endurecimento os tempos de bombardeamento nos quais os substratos são atingidos também são

diferentes para todos os filmes de óxidos coloridos estudados, ou seja, o aumento da espessura dos filmes de óxidos coloridos pelos diferentes processos durante o endurecimento é diferenciado devido às suas diferentes características.

3.3.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

Análises feitas por XPS nas superfícies dos filmes antes e após o tratamento de endurecimento revelaram principalmente a presença de Ni^0 , Ni^{3+} , Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e O^{2-} . Nas Figs. 3.21 e 3.22 estão apresentados espectros de XPS típicos obtidos para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes antes e após o tratamento de endurecimento em diferentes intervalos de energia de ligação. As Tabs. 3.5 e 3.6 apresentam os valores de energia de ligação de pico e percentagem atômica das espécies correspondentes para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento.

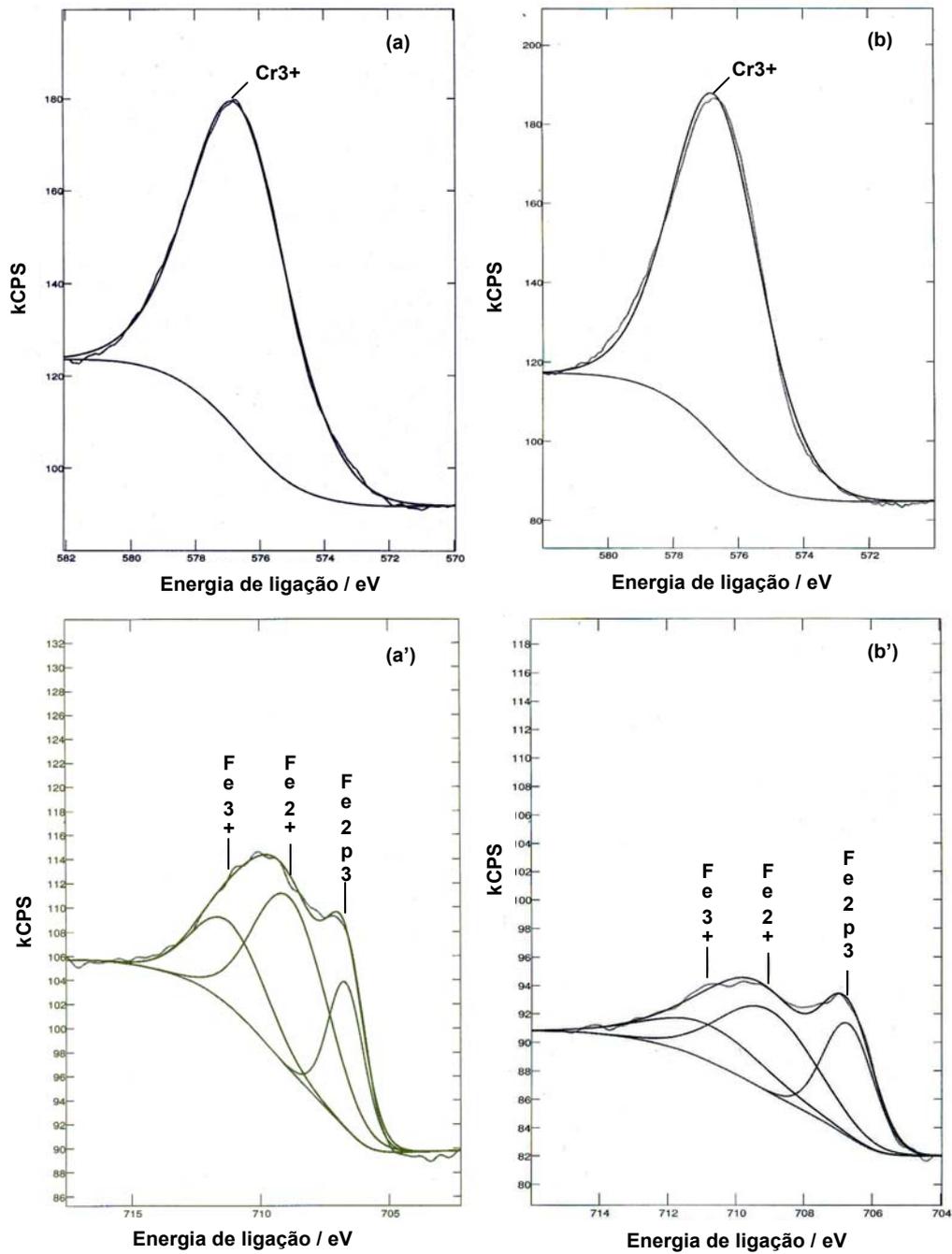


FIGURA 3.21: Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (a') antes e (b) e (b') após o tratamento de endurecimento.

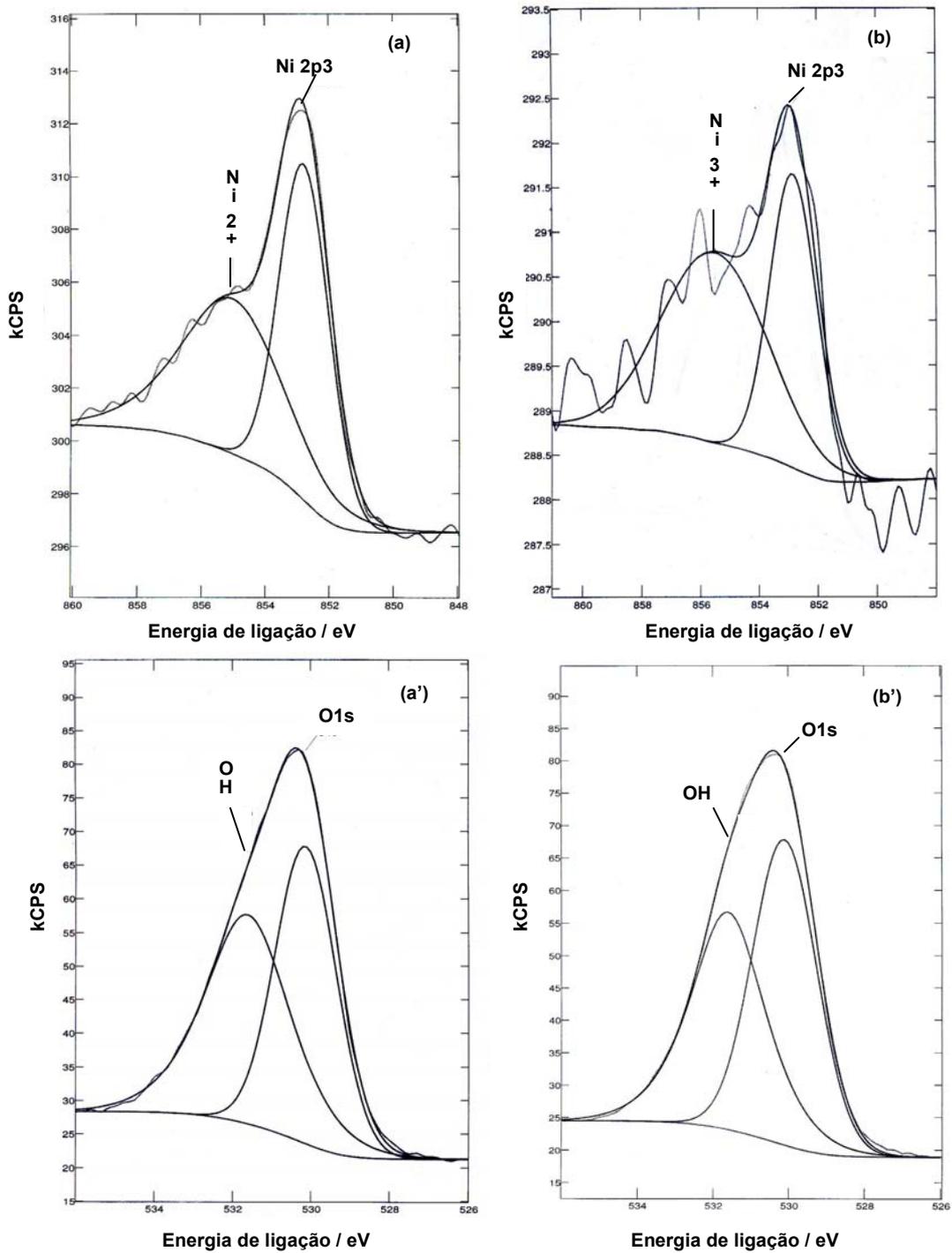


FIGURA 3.22: Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes por 40 min: (a) e (a') antes e (b) e (b') após o tratamento de endurecimento.

TABELA 3.5: % atômica e energia de ligação de elementos presentes em filmes de óxidos coloridos pelos processos de varredura triangular de correntes (VTC) e pulsos alternados de potenciais (PAP) antes e depois do tratamento de endurecimento.

Pico	Processos							
	VTC				PAP			
	Energia / eV		% Atômica		Energia / eV		% Atômica	
	antes	após	antes	após	antes	após	antes	após
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$	855,01	855,50	0,764	0,146	---	854,97	---	0,305
Ni^0	852,77	852,83	1,821	0,485	---	853,06	---	0,881
Fe^{3+}	711,21	710,80	2,060	0,600	711,00	710,93	3,933	1,756
Fe^{2+}	708,83	709,00	2,966	0,962	709,50	708,87	3,200	2,118
Fe^0	706,67	706,7	3,235	1,500	---	706,86	---	1,941
Cr^{3+}	576,65	576,66	34,384	37,600	576,69	576,98	17,381	26,218
H_2O	---	---	---	---	532,98	532,67	12,382	13,349
OH^-	531,61	531,6	27,748	24,900	531,44	531,56	28,557	24,531
O^{2-}	530,13	530,1	27,022	33,800	529,95	530,30	32,474	28,901
SO_4^{2-}	---	---	---	---	168,57	---	2,072	---

(---) não detectado

TABELA 3.6: % atômica e energia de ligação de elementos presentes em filmes de óxidos coloridos pelos quatro processos de superposição de sinais ac e dc (SPS) e químico (QUI) antes e depois do tratamento de endurecimento.

Pico	Processos							
	SPS				QUI			
	Energia / eV		% Atômica		Energia / eV		% Atômica	
	antes	após	antes	após	antes	após	antes	após
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$	---	---	---	---	855,15	---	0,987	---
Ni^0	853,44	853,65	2,136	1,116	---	853,27	---	0,809
Fe^{3+}	711,09	711,12	1,994	0,858	711,12	710,90	4,221	0,758
Fe^{2+}	708,97	709,45	2,370	1,116	---	709,02	---	1,067
Fe^0	707,25	707,47	4,114	1,514	---	707,24	---	1,432
Cr^{3+}	577,17	577,37	23,673	30,310	577,43	577,36	15,367	31,247
OH^-	532,85	532,80	22,450	13,165	532,73	532,34	35,738	29,425
O^{2-}	531,03	531,22	43,263	51,921	530,80	530,81	43,687	35,262

(---) não detectado

Analisando-se os dados das Tabs. 3.5 e 3.6 nota-se, de maneira geral, que há cromo na superfície dos filmes de óxidos coloridos antes do endurecimento e que esta porcentagem é aumentada após o tratamento de endurecimento. Entretanto, o aumento de cromo é diferenciado indicando a dependência do processo de coloração. Além disso, estes resultados concordam com as análises de AES e XPS obtidos por FUJIMOTO *et al.* (2001) e reforçam a idéia de que as mudanças nos filmes de óxidos causadas pelo tratamento de endurecimento decorrem da redução dos íons Cr^{6+} presentes na solução. Apesar

de ANSELL *et al.* (1978) terem relatado a presença de cromo em estados de oxidação 3+, 6+ e intermediários em filmes de óxidos coloridos pelo processo químico, neste trabalho foi encontrado somente o estado de oxidação 3+ para o cromo o que está de acordo com resultados obtidos anteriormente por FUJIMOTO *et al.* (2001) para filmes de óxidos coloridos por pulsos de onda quadrada. Por outro lado, o ferro é incorporado nos filmes de óxido nos estados de oxidação 2+ e 3+. É provável que o pico de energia correspondente ao estado de oxidação 3+ resulta de uma mistura de Fe_2O_3 e FeOOH . Este pico desloca-se ligeiramente para valores mais baixos de energia de ligação após o tratamento de endurecimento, indicando perda de hidratação que é confirmada pelo decréscimo da razão $\text{OH}^- / \text{O}^{2-}$. Também é evidente o decréscimo substancial da quantidade total de ferro nos filmes óxidos após o tratamento de endurecimento. Também se verifica o enriquecimento de cromo e o empobrecimento de ferro nos filmes de óxido após o tratamento de endurecimento, concordando com os resultados de AES. Além disso, pequenas quantidades de níquel e sulfato também foram detectadas somente no filme de óxido colorido por pulsos alternados de potencial antes do endurecimento.

Tanto os resultados de AES como os de XPS mostram que a composição química dos filmes de óxidos é dependente do processo de coloração. Este resultado é concordante com aqueles descritos na literatura, pois filmes de óxidos coloridos por diferentes processos também apresentaram composições químicas distintas (ANSELL *et al.*, 1978; LIN & DUH, 1996 e FUJIMOTO *et al.*, 2001).

3.4. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ELETROQUÍMICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS COLORIDOS

3.4.1. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA

Os resultados de capacitância foram obtidos por medidas de impedância eletroquímica realizadas a uma dada frequência e potencial variável. Nas medidas de impedância um sinal alternado de pequena amplitude é imposto a um eletrodo de trabalho polarizado num potencial dc, U . A resposta do sistema é comparada à variação do potencial ΔU , defasada de $\Delta\phi$ e $\Delta\phi + \pi/2$, onde ϕ é a diferença de fase entre os sinais. Os valores de capacitância, C são calculados a partir da componente imaginária da impedância, Z'' , usando a equação $C = -1/(2\pi f Z'')$ supondo-se um circuito RC em paralelo.

Para interpretação, os resultados de capacitância foram, na maioria das vezes, representados de acordo com a relação de Mott-Schottky, a qual estabelece a seguinte dependência entre os valores de capacitância e potencial aplicado:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_q} \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (3.5)$$

onde, ε é a constante dielétrica do filme de óxido, ε_0 a permissividade no vácuo, N_q a concentração de portadores de carga, q a carga elementar ($+e$ para elétrons e $-e$ para buracos), k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e U_{fb} o potencial de banda plana (DE GRUYSE *et al.*, 1975).

Nas Figs. 3.23 e 3.24 estão apresentadas representações típicas de capacitância em função do potencial e representações típicas e de Mott-Schottky, respectivamente, obtidas para filmes de óxidos coloridos antes e após o tratamento de endurecimento.

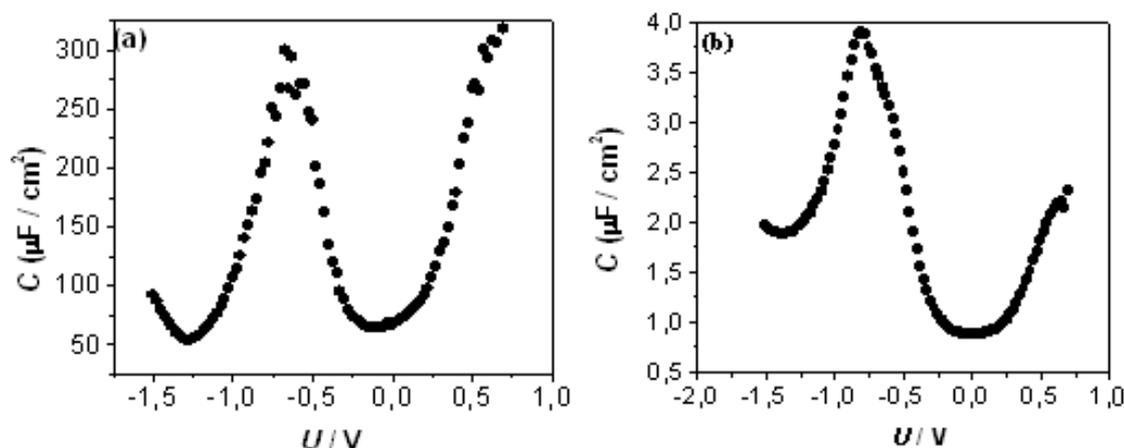


FIGURA 3.23: Gráficos de capacitância em função do potencial (vs. ECS) obtidos em solução de tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes sobre aço inoxidável: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $f = 1$ kHz.

Analisando a Fig. 3.23 (a) e (b) nota-se que os valores de capacitância do filme de óxido colorido antes do endurecimento são sempre maiores que $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e atingem um valor máximo em torno de $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Estes valores elevados de capacitância em relação aos valores dos semicondutores tradicionais podem ser devido ao fato do filme ser poroso e, conseqüentemente, ter uma área real muito maior que a geométrica. Após o tratamento de endurecimento, os valores de capacitância são sempre maiores que $0,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e atingem um máximo em torno de $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Estes valores de capacitância são bem menores que o valor da capacitância da camada de Helmholtz e comparáveis àqueles observados para filmes de óxidos semicondutores (CARMEZIN, 2002). Portanto, o tratamento de endurecimento das amostras de aço coloridas leva a um decréscimo dos valores de capacitância de cerca de duas ordens de magnitude, o que está coerente com a diminuição de porosidade dos filmes de óxidos observada nas imagens de TEM e MEV. Este comportamento da capacitância é o esperado para filmes de óxidos semicondutores.

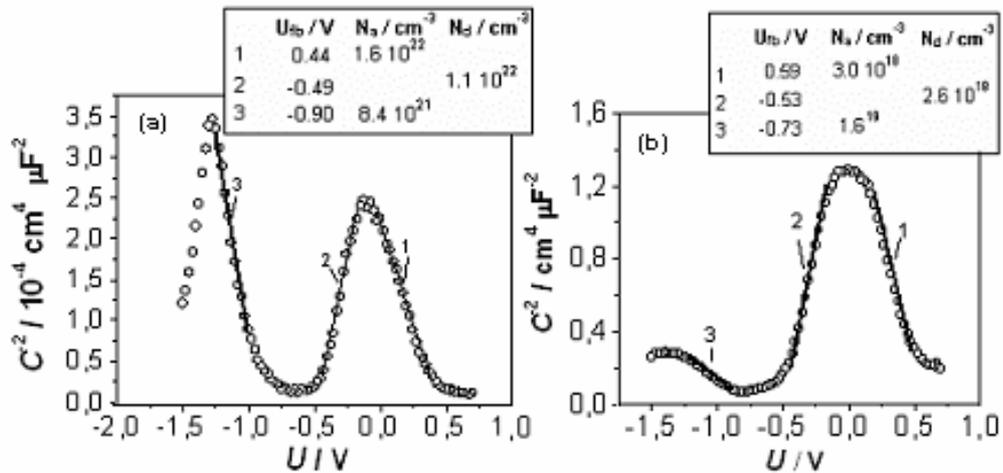


FIGURA 3.24: Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por varredura triangular de correntes sobre aço inoxidável: (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento. $f = 1$ kHz.

Na Fig. 3.24 (a) e (b) observam-se claramente dois intervalos de potenciais, para os quais a dependência do inverso do quadrado da capacitância com o potencial são lineares (retas 2 e 3). Enquanto um destes intervalos apresenta coeficiente angular negativo (reta 3) o outro apresenta coeficiente angular positivo (reta 2), indicando que o filme de óxidos apresenta propriedades semicondutoras do tipo p e tipo n , respectivamente (HAKIKI *et al.*, 1995). Em potenciais mais positivos que 0,0 V (*vs.* ECS), observa-se outro intervalo de potenciais para o qual a dependência do inverso do quadrado da capacitância com o potencial também é linear com coeficiente angular negativo (reta 1). Segundo GOODLET *et al.* (2004), as duas transições entre tipos de semicondutividade estão relacionadas predominantemente a defeitos eletrônicos na transição $p-n$ (-0,50 V *vs.* ECS) e a defeitos iônicos na transição $n-p$ (0,0 V *vs.* ECS), como será melhor discutido mais adiante.

De acordo com eq. 3.5, o potencial de banda plana pode ser obtido extrapolando-se a reta do gráfico do inverso do quadrado da capacitância com o potencial (gráficos de Mott-Schottky) para $C^{-2} = 0$. Além do potencial de banda

plana, a eq. 3.5 também permite obter o produto εN_q a partir dos coeficientes angulares das retas Mott-Schottky. Entretanto, para o cálculo das densidades de doadores, N_d e aceptores, N_a é necessário conhecer a constante dielétrica do filme de óxidos. Baseado em trabalhos realizados anteriormente por HAKIKI *et al.* (1995), SIMÕES *et al.* (1990), YANG *et al.* (1999) e CARMEZIN, (2002), assumiu-se o valor de 15,6 para a constante dielétrica do filme de óxidos coloridos. Apesar da eq. 3.5 ser válida apenas para semicondutores em situação de depleção, alguns trabalhos aplicam esta equação para filmes em diferentes situações (CARMEZIN, 2000 e 2002). Assim, optou-se em aplicar a eq. 3.5 para todos os filmes de óxidos coloridos investigados no presente trabalho.

Na Fig. 3.24 observam-se três potenciais de banda plana, sendo dois próximos de -0,50 V *vs.* ECS (retas 2 e 3), que está próximo ao potencial de banda plana característico do óxido de ferro e um próximo de 0,5 V *vs.* ECS (reta 1), característico do óxido de cromo em soluções de mesmo pH daquele usado no presente estudo. Os valores de densidade de portadores de carga calculados para o filme de óxido colorido por varredura triangular de correntes antes do tratamento de endurecimento foram da ordem de 10^{22} cm⁻³ (vide inserção da Fig. 3.24 a). Já para o filme de óxido colorido por varredura triangular de correntes após o tratamento de endurecimento, os valores de densidade de portadores de carga resultaram da ordem de 10^{19} cm⁻³ (vide inserção da Fig. 3.24 b), que são comparáveis aos dos óxidos semicondutores tradicionais. Portanto, espera-se que somente os filme de óxidos coloridos e endurecidos apresentem propriedades semicondutoras e gerem fotocorrente mensurável quando submetidos à incidência de luz, possibilitando a obtenção da energia do *band gap* (CARMEZIN, 2002).

Para entender melhor as transições entre tipos de semicondutividade dos filmes de óxidos coloridos, primeiramente analisar-se-á a transição *p-n* (-0,50 *vs.* ECS) e, em seguida, a transição *n-p* (0,0 *vs.* ECS). Neste último caso, considerar-se-á também a possível contribuição dos processos de

dissolução, o que será descrito mais detalhadamente na discussão final desta tese.

O comportamento típico apresentado pelos filmes de óxidos coloridos nos gráficos de Mott-Schottky com duas regiões lineares separadas por um intervalo de potenciais que contem o potencial de banda plana do óxido de ferro também foi observado anteriormente para filmes passivos crescidos sobre aço inoxidável (SIMÕES *et al.*, 1990; DI PAOLA, 1989; HAKIKI *et al.*, 1995). Portanto, a mesma interpretação descrita por estes autores será usada para entender os valores encontrados para capacitância dos filmes de óxidos coloridos (Figs. 3.23 e 3.24).

Segundo HAKIKI *et al.* (1995), os resultados de capacitância indicam que os filmes passivos formados sobre aço inoxidável são do tipo duplex com uma parte interna formada predominantemente por óxido de cromo e outra mais externa formada por óxido de ferro. Deve-se ressaltar que o filme passivo formado sobre cromo apresenta semicondutividade do tipo *p*, enquanto que os óxidos de ferro formados sobre ferro apresentam, geralmente, semicondutividade do tipo *n* (HAKIKI *et al.*, 1995). Assim, as duas regiões lineares no gráfico de C^2 vs. U estariam associadas às propriedades semicondutoras dos óxidos de cromo (Cr_2O_3) e ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), respectivamente. A estrutura eletrônica dos filmes passivos seria comparada àquela de uma heterojunção em que as regiões de carga espacial não estão em contato uma com a outra, mas localizadas nas interfaces metal-filme e filme-eletrólito. Um excesso de buracos seria esperado na região de carga espacial desenvolvida na interface metal- Cr_2O_3 tipo *p*. Da mesma forma, uma deficiência de elétrons poderia ser formada na região de carga espacial da interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tipo *n*-eletrólito.

Geralmente, a heterojunção é formada entre um semicondutor do tipo *p* de pequeno *gap* e um semicondutor do tipo *n* de grande *gap*. As regiões de carga espacial desenvolvidas são do tipo depleção e atuam como uma barreira

de Schottky. Em condições de potencial aplicado, as regiões de carga espacial podem ser descritas pela relação de Mott-Schottky e o coeficiente angular está relacionado com as densidades de portadores de cargas e as constantes dielétricas dos semicondutores. A presença de coeficientes angulares de sinais opostos no gráfico de C^{-2} vs. U mostra que, ao contrário de uma heterojunção clássica, as regiões de carga espacial desenvolvidas no semicondutor comportam-se como regiões de depleção ou acumulação pelo deslocamento do potencial. Conseqüentemente, o semicondutor funciona como uma barreira Schottky para potenciais menores e maiores que o potencial de banda plana. Baseado nestas considerações, HAKIKI *et al.*, (1995) propuseram um modelo de estrutura eletrônica que descreve as propriedades semicondutoras dos filmes passivos sobre aço inoxidável. Por este modelo, o óxido de cromo atua como uma barreira de Schottky no intervalo de potencial onde o ferro se comporta como condutor e vice-versa. Quando o filme passivo está polarizado em potenciais maiores que o potencial de banda plana, ocorre uma possível acumulação de buracos na interface metal- Cr_2O_3 tipo p devido a grande diferença entre as concentrações de elétrons no substrato metálico e na região semicondutora do Cr_2O_3 . Assim, a interface metal- Cr_2O_3 tipo p é condutora e as medidas de capacitância representam somente as cargas espaciais na interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tipo n -eletrólito, onde ocorre uma depleção de elétrons devido a diferença entre as cargas do doador ionizado do óxido e da camada de Helmholtz. Como conseqüência, a interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tipo n -eletrólito aparece como uma barreira de contato de Schottky. A natureza da interface Cr_2O_3 tipo p - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tipo- n é determinada pelos processos de migração iônica entre as regiões externa do óxido de cromo e interna do óxido de ferro. Para potenciais menores que o potencial de banda plana, as bandas entortam para baixo e a situação descrita anteriormente se inverte. Na interface $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tipo n -eletrólito filme-eletrólito ocorre acumulação de elétrons. Esta interface comporta-se como condutora e, se a polarização é alta, ocorre degenerescência das propriedades

semicondutoras da região do óxido de ferro. Assim, as medidas de capacidade realizadas neste intervalo de potenciais podem estar relacionadas com a região de carga espacial da interface Cr_2O_3 tipo p - γ - Fe_2O_3 tipo n .

O comportamento tipo n observado para potenciais maiores que o potencial de banda plana é somente dependente da parte externa do filme passivo (região do óxido de ferro). A contribuição do óxido de cromo é desprezível visto que a região de carga espacial desenvolvida nesta parte do filme está numa condição de acumulação (interface metal-filme comporta-se como condutora). Portanto, o comportamento da capacitância do filme passivo é devido somente ao óxido de ferro. Contrariamente, para potenciais menores que o potencial de banda plana, o comportamento tipo p observado é praticamente dependente do óxido de cromo situado na parte interna do filme passivo. A contribuição parte externa do filme (óxido de ferro) é desprezível, pois a região de carga espacial desenvolvida na interface óxido de ferro-eletrólito está agora numa condição de acumulação e comporta-se como condutora (HAKIKI *et al.*, 1995).

Nas Figs. 3.25 e 3.26 estão apresentados os gráficos de capacitância vs. potencial aplicado e de Mott-Schottky, respectivamente, para filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos após o tratamento de endurecimento.

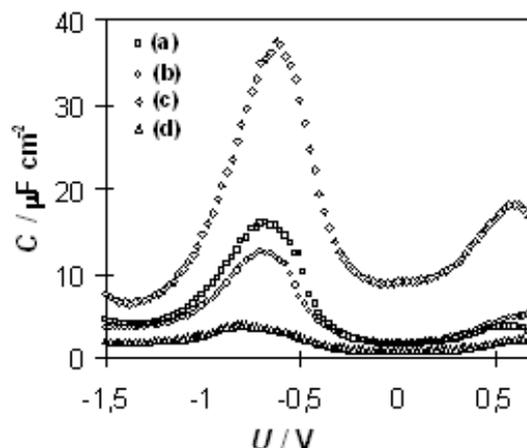


FIGURA 3.25: Gráficos de capacitância em função do potencial (vs. ECS) obtidos em solução de tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes; $f = 1$ kHz.

Os valores da capacitância de todos os filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos após o tratamento de endurecimento foi sempre inferior a $40 \mu\text{F}$ com patamar igual ou inferior a $10 \mu\text{F}$ (Fig. 3.25). Estes valores são comparáveis aos valores encontrados na literatura para filmes anódicos crescidos sobre aço inoxidável ferrítico (HAKIKI *et al.*, 1995 e CARMEZIN, 2002). Além disso, observou-se que a capacitância é dependente do processo de coloração, sendo que os valores de capacitância decrescem na seguinte ordem: PAP>SPS>QUI>VTC.

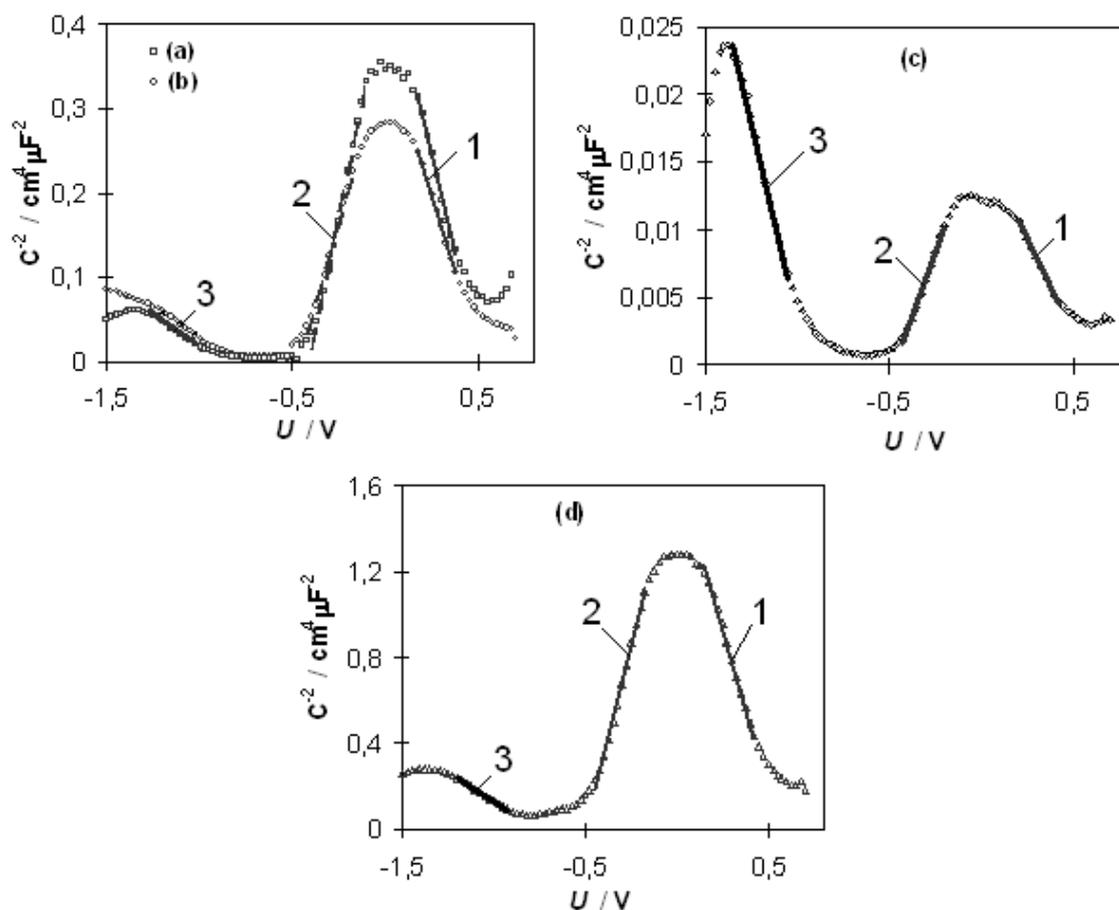


FIGURA 3.26: Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes; $f = 1 \text{ kHz}$.

Analisando a Fig. 3.26 observa-se o mesmo comportamento descrito para aços inoxidáveis coloridos por VTC. Além disso, evidencia-se que os valores de capacitância dependem do processo de coloração, como já mostrado na Fig. 3.25. Devido a isto, os gráficos foram elaborados em escalas diferentes para melhor visualização. O filme de óxido colorido por PAP e endurecido (Fig. 3.26 c) apresenta comportamento um pouco diferente dos demais, apresentando também valores de densidade de dopantes maiores tanto antes como após o tratamento de endurecimento como mostrado na Tab. 3.7. Isso indica que este filme de óxido colorido por PAP pode ser mais poroso e os

resultados refletem o efeito de área e/ou que estes possuem maior concentração de dopantes.

TABELA 3.7: Potencial de banda plana aparente e densidade de doadores N_d e aceptores N_a calculados para os filmes de óxidos coloridos por diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento. $\varepsilon = 15,6$.

Processos	retas	U_{fb} / V		N_a / cm^{-3}		N_d / cm^{-3}	
		antes	após	antes	após	antes	após
(a) SPS	1	----	0,53	----	$9,4 \cdot 10^{18}$	----	----
	2	-0,52	-0,44	----	----	$2,1 \cdot 10^{22}$	$8,4 \cdot 10^{18}$
	3	-0,86	-0,86	$1,6 \cdot 10^{22}$	$5,8 \cdot 10^{19}$	----	----
(b) QUI	1	----	0,55	----	$1,2 \cdot 10^{19}$	----	----
	2	-0,50	-0,49	----	----	$3,2 \cdot 10^{22}$	$1,1 \cdot 10^{19}$
	3	-0,90	-0,81	$2,5 \cdot 10^{22}$	$5,2 \cdot 10^{19}$	----	----
(c) PAP	1	0,55	0,62	$3,4 \cdot 10^{23}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	----	----
	2	-0,53	-0,49	----	----	$2,2 \cdot 10^{23}$	$2,3 \cdot 10^{20}$
	3	-0,91	-0,91	$7,1 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{20}$	----	----
(d) VTC	1	0,44	0,59	$1,6 \cdot 10^{22}$	$3,0 \cdot 10^{18}$	----	----
	2	-0,49	-0,53	----	----	$1,1 \cdot 10^{22}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
	3	-0,90	-0,73	$8,4 \cdot 10^{21}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	----	----

(---) não observado ou calculado

Comparando os valores de densidade de portadores de carga da Tabela 3.7 com as percentagens atômicas de Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidas por XPS nas superfícies dos filmes de óxidos coloridos por PAP e VTC e endurecidos (Tabs. 3.5 e 3.6), nota-se que quanto maior as percentagens atômicas de Fe^{2+} e Fe^{3+} maiores são os valores de densidade de portadores de carga, indicando a influência da composição química nas propriedades semicondutoras destes filmes. Esta mesma correlação não é observada para os filmes de óxido coloridos por SPS e QUI e endurecidos possivelmente devido à proximidade dos valores de densidade de portadores de carga.

Outra correlação importante observada refere-se aos valores de potencial de banda plana e potencial de corrosão. Os valores de potencial de banda plana determinados para os filmes de óxidos coloridos por VTC antes do endurecimento foram: -0,49 V relacionado ao óxido de ferro e -0,90 V relacionado ao óxido de cromo (Tab. 3.7). Após o endurecimento, estes valores foram: -0,53 V relacionado ao óxido de ferro e -0,73 V relacionado ao óxido de cromo. Já os valores de potencial de corrosão medidos para estes mesmos filmes antes e após o endurecimento foram cerca de -0,5 V e -0,7 V, respectivamente (Fig. 3.9). Portanto, antes do tratamento de endurecimento os valores de potencial de banda plana e potencial de corrosão são coincidentes para o óxido de ferro. Após o tratamento de endurecimento, a coincidência de valores ocorre para o o óxido de cromo. Isto concorda com o fato de que o tratamento de endurecimento enriquece o filme colorido em óxido de cromo.

Além disso, os valores de densidade de portadores de carga obtidos para todos os filmes de óxido coloridos e endurecidos apresentaram valores de densidade de portadores de carga da ordem de 10^{19} cm^{-3} (Tab. 3.7). Portanto, espera-se que estes filmes gerem fotocorrente mensurável quando submetidos à incidência de luz.

3.4.2. MEDIDAS DE FOTOCORRENTE

Primeiramente, o comportamento fotoeletroquímico dos filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos foi avaliado pela variação da corrente induzida pela luz, denominada fotocorrente, em função do comprimento de onda da radiação incidente. Sempre que a energia de luz incidente excede a energia do *band gap*, pares elétron-buraco são gerados no filme de óxido. Se o número de pares elétron-buraco gerados pela luz pode ser considerado desprezível a partir do limite inferior da região de carga espacial, a eficiência quântica, η , definida

como a razão entre a fotocorrente, I_{ph} e o fluxo fótons incidente, ϕ_0 , pode ser obtida pela seguinte relação:

$$\eta = \frac{I_{ph}}{\Phi_0} = eWA \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.6)$$

onde e é a carga elementar, W a espessura da camada de carga espacial, A uma constante e E_g a energia do *band gap*. O expoente n depende do tipo de transição entre as bandas de valência e condução, sendo $\frac{1}{2}$ para transições diretas e 2 para transições indiretas.

É importante ressaltar que os filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos antes do tratamento de endurecimento não apresentaram valores mensuráveis de fotocorrente, como já previsto anteriormente, assim, serão apresentados somente os resultados das medidas de fotocorrente para os filmes de óxido coloridos pelos distintos processos após o tratamento de endurecimento. Isto deve ter ocorrido porque os filmes endurecidos são possivelmente menos porosos.

A Fig. 3.27 mostra os gráficos de eficiência quântica em função da variação da energia da luz incidente, os quais foram utilizados para determinação da energia do *band gap*, E_g , a partir do modelo de Gärtner aos filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos e endurecidos (eq. 3.6). Como observado, utilizou-se nas representações desta figura um valor de $n = \frac{1}{2}$, que corresponde às transições diretas em sólidos cristalinos. Esta escolha pode ser justificada pelo fato destes filmes de óxido coloridos serem nanocristalinos como também já observado por FUJIMOTO *et al.* (2001).

Os valores de energia do *band gap*, E_g calculados para transição direta nos filmes de óxidos coloridos por SPS, QUI, PAP e VTC e endurecidos estão apresentados na Tab. 3.8.

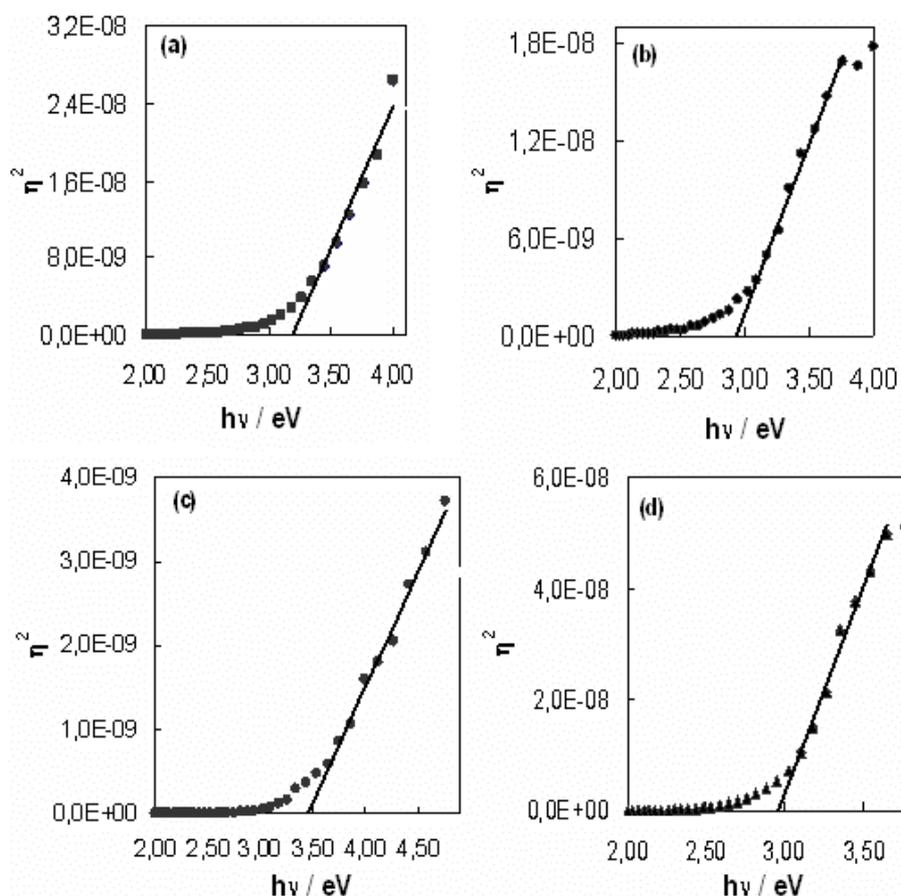


FIGURA 3.27: O quadrado da eficiência quântica, η^2 em função da energia da radiação incidente, $h\nu$ obtidos em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) químico; (c) pulsos alternados de potenciais e; (d) varredura triangular de correntes.

TABELA 3.8: Valores de energia do *band gap*, E_g calculados para transição direta nos filmes de óxidos coloridos por diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento.

Processos	SPS	QUI	PAP	VTC
E_g /eV	3,20	2,95	3,49	2,94

Os valores de E_g mostrados na Tab. 3.8 concordam razoavelmente com valores encontrados por outros autores. SUNSERI *et al.* (1990) estudaram

comportamento de filmes passivos crescidos potenciodinamicamente sobre cromo em soluções de sulfato e obtiveram valores de E_g entre 2,40 e 2,95 eV, dependendo do pH. Neste mesmo trabalho, um valor E_g de 3,55 eV foi determinado para um filme passivo formado ao ar. Os menores valores de E_g dos filmes crescidos em solução quando comparado ao do filme crescido foram atribuídos à hidratação do óxido. Valores de E_g também foram obtidos para filmes artificiais de Cr_3O_2 na ausência e na presença de O_2 , encontrando-se 2,4 e 2,7 eV, respectivamente (VIRTANEN *et al.* 1990). A diferença nos valores de E_g foi atribuído a não estequiometria dos óxidos e aos seus defeitos estruturais. Valores de E_g relatados para filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis estão no intervalo de 2,0 a 3,6 eV (SIMÕES *et al.*, 1990; SUNSERI *et al.*, 1990; HAKIKI *et al.*, 1998 e CARMEZIM *et al.*, 2005). Os valores limites deste intervalo foram atribuídos ao Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , respectivamente. Em outro trabalho, CARMEZIM *et al.* (2002) obtiveram um valor de E_g de 3,5 eV para filmes coloridos pelo processo químico e tratados termicamente a 700 e 800 °C; os filmes tratados termicamente a 900 °C apresentaram um valor de E_g de 4,2 eV.

Assim, os valores de E_g calculados para os filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos e endurecidos concordam bem com aqueles atribuídos ao Cr_3O_2 praticamente não hidratado. Isto está de acordo com os dados obtidos por XPS, nos quais não se observa a presença de hidróxidos. Entretanto, os valores de E_g variam dependendo do processo de coloração utilizado, decrescendo na seguinte ordem: PAP > SPS > QUI \cong VTC. Esta diminuição nos valores de E_g pode estar associada à óxidos de diferentes estequiometrias e/ou defeitos estruturais.

A fim de estimar o potencial de banda plana ótico, também foram realizadas medidas variando-se o potencial para um dado comprimento de onda fixo (vide eq. 1.48). Sabendo-se que a fotocorrente depende da curvatura das bandas provocadas pela polarização, a resposta obtida reflete o comportamento

da região de carga espacial criada na interface do filme-eletrólito, podendo também ser observado o tipo de semicondutividade do material sob iluminação.

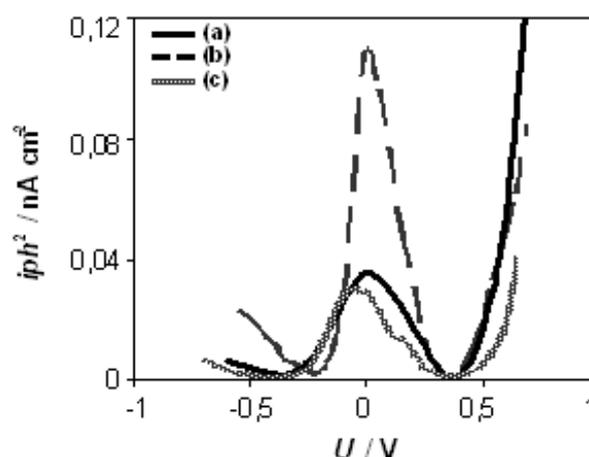


FIGURA 3.28: Gráfico do quadrado da fotocorrente em função do potencial obtido em solução tampão borato pH 9,2 para filmes de óxidos coloridos por diferentes processos após o tratamento de endurecimento: (a) superposição de sinais ac e dc; (b) pulsos alternados de potenciais e; (c) varredura triangular de correntes. $\lambda = 290 \text{ nm}$.

Como se observa na Fig. 3.28, o comportamento do quadrado da fotocorrente é muito parecido com o comportamento do inverso do quadrado da capacitância em função do potencial (gráficos de Mott-Schottky da Fig. 3.26). Isto indica que a fotocorrente pode ser descrita pelo modelo de Gärtner, podendo-se obter os mesmos dois tipos de semicondutividade (tipo p e tipo n) e valores de potencial de banda plana ótico muito próximos dos valores de U_{fb} obtidos nos gráficos de Mott-Schottky. As pequenas diferenças entre os valores de potencial de banda plana ótico e de U_{fb} eram previstas, pois as medidas de fotocorrente são influenciadas pelos estados superficiais ao contrário das medidas de capacitância.

Além disso, nota-se na Fig. 3.28 que os valores de fotocorrente obtidos para o filme de óxido colorido por PAP e endurecido são maiores que os obtidos para os demais filmes. Analisando estes resultados juntamente com o

comportamento capacitivo parece que estes resultados estão em discordância, uma vez que filmes mais condutores tendem a gerar regiões de carga espacial menos espessas e, portanto, apresentar menores valores de fotocorrente. Esta discordância sugere a recombinação através de estados localizados.

Novamente, os valores de fotocorrente para potenciais maiores que $-0,5$ V vs. ECS também serão explicados mais adiante juntamente com os valores de capacidade obtidos nesta mesma região de potenciais. Neste caso, os potenciais estão situados na região transpassiva do cromo onde uma complexa dissolução do óxido ocorre e a possível contribuição da região rica em óxido de ferro não pode ser excluída.

3.5. DISCUSSÃO FINAL

As micrografias de TEM mostraram que os filmes de óxidos coloridos tornam-se mais compactos quando submetidos ao tratamento de endurecimento. Além disso, os difratogramas de elétrons obtidos por TEM-EDS mostraram que a estrutura dos filmes de óxidos coloridos é do tipo espinélio de ferro e cromo tanto antes como após o endurecimento, concordando com resultados relatados por FUJIMOTO *et al.* (2001) para filmes de óxidos coloridos por pulsos de onda quadrada em solução contendo apenas ácido sulfúrico.

Os valores de capacitância obtidos para os filmes de óxidos coloridos antes do endurecimento foram cerca de duas ordens de magnitude maiores que aqueles obtidos para filmes endurecidos. Apesar disto, a dependência dos valores de capacitância em função do potencial foi similar para ambos os filmes de óxidos coloridos (endurecidos ou não). Isto demonstra que, em ambos os casos, os valores de capacitância podem estar relacionados com o desenvolvimento de uma região de carga espacial, porém em diferentes interfaces: filme-eletrólito de cada grão para os filmes de óxidos coloridos e não

endurecidos (Fig. 3.29 a), como sugerido por FUJIMOTO *et al.* (2001) e; filme-eletrólito (Fig. 3.29 b) para os filmes de óxidos coloridos e endurecidos. Os desenhos esquemáticos apresentados na Fig. 3.29 (a) e (b) também mostram que os caminhos nos quais as espécies iônicas e a água devem percorrer nos filmes de óxidos coloridos diminuem quando os filmes são submetidos ao tratamento de endurecimento. Conseqüentemente, a superfície real, que é relevante nos estudos eletroquímicos, também muda fortemente, explicando a variação dos valores de capacitância observada entre os filmes de óxidos coloridos endurecidos e não endurecidos.

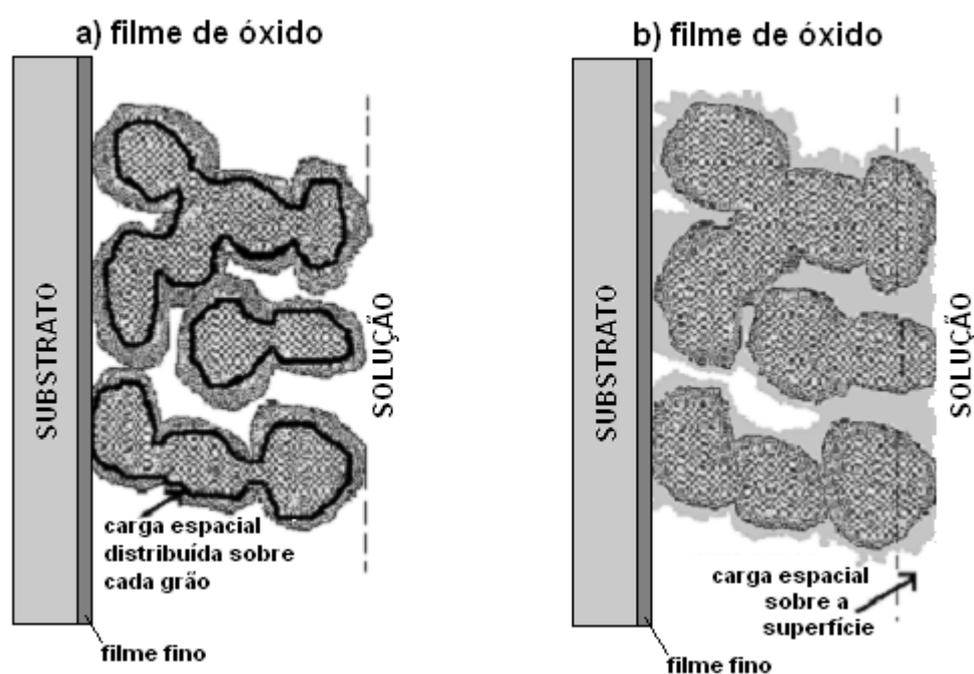


FIGURA 3.29: Desenho esquemático da estrutura proposta para os filmes de óxidos coloridos (a) antes e (b) após o tratamento de endurecimento.

Os resultados de XPS e AES mostraram que os filmes de óxidos coloridos pelos diferentes processos antes e após o tratamento de endurecimento são constituídos principalmente de cromo, ferro e oxigênio, concordando com os resultados relatados por ANSELL *et al.* (1978), LIN & DUH (1996) e FUJIMOTO *et*

al. (2001), que estudaram filmes de óxidos coloridos pelos processos químico, pulsos de corrente e pulsos alternados de onda quadrada, respectivamente.

É conhecido que as propriedades semicondutoras de óxidos puros ajudam a entender o complexo comportamento semicondutor de óxidos mistos ou misturas de óxidos de cromo e ferro. Óxido de ferro (Fe_2O_3) apresenta geralmente semicondutividade do tipo *n* e o óxido de cromo (Cr_2O_3) é um semicondutor do tipo *p*. Entretanto, os filmes passivos formados por estes óxidos podem revelar comportamento tipo *n* na maioria dos potenciais da região passiva. O óxido de cromo (Cr_2O_3) tipo *p* também pode estar recoberto de CrO_2 ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que são semicondutores do tipo *n* (FUJIMOTO *et al.*, 1998). Ademais, nos óxidos de cromo as espécies dopantes possíveis são vacâncias catiônicas e aniônicas ou cátions intersticiais. Quando os íons cromo intersticiais ou vacâncias de oxigênio são os defeitos majoritários, o óxido de cromo se comporta como um semicondutor do tipo *n*; por outro lado, quando as vacâncias de íons cromo são os defeitos majoritários o óxido de cromo se comporta como semicondutor tipo *p* (GOODLET *et al.*, 2004).

O comportamento capacitivo típico dos filmes de óxidos coloridos em função do potencial aplicado (vide Fig. 3.26) é similar ao dos filmes passivos e filmes artificiais e pode ser entendido, segundo FERREIRA *et al.* (2001) e GOODLET *et al.* (2004), assumindo-se que o potencial do eletrodo estudado depende da composição química das camadas atômicas mais externas do filme na interface óxido/eletrólito. Isto explica o fato de ter sido observado em -0,5 V *vs.* ECS um valor de potencial de banda plana característico do óxido de ferro no pH usado no presente estudo. Além deste, observou-se outro valor importante de potencial em 0,0 V *vs.* ECS e que deve ser considerado. O primeiro estabelece a transição *p-n* e está relacionado predominantemente a defeitos eletrônicos, enquanto o segundo estabelece a transição *n-p* e está relacionado predominantemente a defeitos iônicos (GOODLET *et al.*, 2004).

Para entender o comportamento dos gráficos de Mott-Schottky, faz-se necessário considerar, além dos conceitos de eletroquímica de semicondutores, aspectos termodinâmicos do equilíbrio de defeitos na interface óxido/eletrólito. Ademais, quando aplica-se uma varredura de potencial, a resposta da capacitância é controlada por duas situações diferentes. Na primeira, a região de carga espacial resulta das bandas de condução e valência na interface filme-solução. Assim, o campo elétrico, E nesta interface varia de acordo com a aproximação teórica de Mott-Schottky e é dada por (FERREIRA *et al.*, 2001 e GOODLET *et al.*, 2004):

$$E = \left[\frac{2eN_q}{\varepsilon\varepsilon_0} \right]^{1/2} = \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

onde ε é a constante dielétrica do filme, ε_0 a permissividade no vácuo, N_q a concentração de portadores de carga, q a carga elementar (+e para elétrons e -e para buracos), k a constante de Boltzmann, T é a temperatura, U_{fb} o potencial de banda plana e U o potencial aplicado.

Nesta análise supõe-se que a concentração de espécies dopantes não são dependentes do potencial. Somente a concentração de portadores eletrônicos (elétrons ou buracos) é dependente do potencial. Tal situação é ilustrada pelas retas com coeficiente angular negativo e positivo separadas pelo potencial de banda plana do óxido de ferro (-0,5 V *vs.* ECS) nos gráficos de Mott-Schottky.

A segunda situação ocorre na região de potencial de transição de comportamento tipo n para tipo p (ou vice versa) em potencial de cerca de 0,0 V *vs.* ECS. Esta transição não pode ser explicada somente com base em considerações eletrônicas, devendo ser considerada a possível contribuição dos processos de dissolução do filme. De fato, se a variação de entalpia necessária para a formação de uma vacância catiônica é menor que aquela necessária para a formação de uma vacância aniônica, então deveria haver, em um dado potencial, um excesso de vacâncias catiônicas na camada superficial do filme em contato

com o eletrólito. Este fenômeno corresponde ao desenvolvimento de uma carga espacial que controla o comportamento da capacitância do filme na região de potencial onde a transição de semicondutividade tipo n para tipo p foi observada. Assim, uma transição pode estar relacionada com a evolução da concentração relativa de dois tipos predominantes de defeitos iônicos (vacâncias de cromo, V_{Cr} e vacâncias de oxigênio, V_O) na interface filme-eletrólito. Neste caso, a distribuição da concentração iônica é dada por:

$$[V_{Cr}]_s = [V_{Cr}]_b \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (3.8)$$

e

$$[V_O]_s = [V_O]_b \exp\left(\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (3.9)$$

onde os subíndices s e b são as concentrações na superfície e no interior do filme, respectivamente.

Dentro do filme, $[V_{Cr}]_b = [V_O]_b$ e, assim, como consequência do equilíbrio de Schottky, a concentração dos dois tipos de vacâncias variam de forma simétrica (GOODLET *et al.*, 2004).

O comportamento eletrônico de filmes passivos constituídos por óxidos de ferro e cromo com diferentes estruturas eletrônicas é semelhante a uma heterojunção $p-n$. Sabendo-se que as propriedades de uma heterojunção clássica depende do *band gap*, da densidade de portadores de carga das regiões tipo- n e tipo- p , entre outros fatores e assumindo que o nível de Fermi é mantido constante através do filme, o equilíbrio eletrônico é alcançado quando as densidades de dopantes do lado n e p da heterojunção tornam-se equivalentes ($N_a \cong N_d$). Se os níveis N_a e N_d forem igualados em equilíbrio tem-se:

$$N_a + W_p = N_d + W_n \quad (3.10)$$

onde, W_n e W_p são as espessuras das regiões de depleção nos lados n e p , respectivamente.

O modelo de estrutura de bandas proposto por HAKIKI *et al.* (1998) para filmes passivos e apresentado na Fig. 3.29 supõe a presença de uma heterojunção desenvolvida dentro do filme e situada entre a camada interna de óxido de cromo e a camada externa de óxido de ferro, além de densidades de dopantes (aceptores e doadores) praticamente iguais e também potenciais de banda plana dos óxidos de cromo e ferro em aproximadamente 0,5 V e -0,5 V *vs.* ECS, respectivamente. Este modelo foi considerado adequado por CARMEZIM *et al.* (2002) para filmes constituídos de misturas de óxidos sem camadas bem definidas. No presente trabalho, este modelo também foi considerado mais adequado, pois com base nas medidas de capacitância, observou-se que, de modo geral, os valores de densidades de dopantes (aceptores e doadores) são praticamente iguais para filmes de óxidos coloridos por um dado processo e endurecidos (vide Tab. 3.7) e, apesar de não apresentarem camadas distintas, são constituídos essencialmente de óxido de cromo e ferro (vide Figs. 3.18 e 3.19). A Fig. 3.30 mostra o modelo de estrutura de bandas que representa a heterojunção $p-n$ no interior do filme em situação de depleção em potenciais menores que 0,5 V *vs.* ECS.

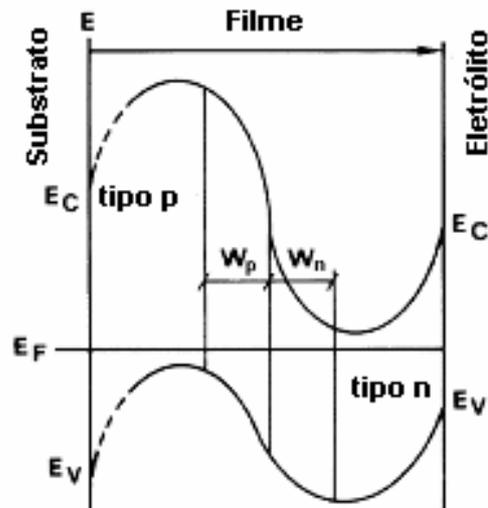


FIGURA 3.30: Modelo esquemático da estrutura de bandas dos filmes de óxidos coloridos que representa as interfaces metal/filme e filme/eletrolito e a heterojunção $p-n$. Este modelo supõe $N_a \cong N_d$. (GOODLET *et al.*, 2004)

Para entender como o potencial e a estrutura de bandas da interface filme-eletrolito estão inter-relacionados fez-se uma representação esquemática superpondo-se os valores de C^2 e I_{ph}^2 em função do potencial aplicado e a curva de corrente-potencial (Fig. 3.31).

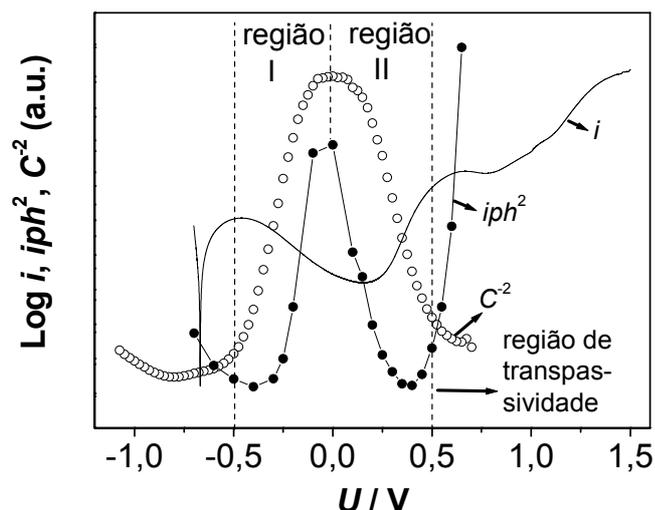


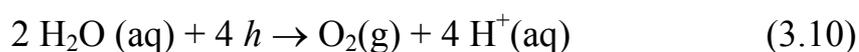
FIGURA 3.31: Representação esquemática dos gráficos de C^{-2} e I_{ph}^2 vs. potencial aplicado, U e curva de corrente-potencial obtidos em solução de tampão borato pH 9, 2 para filmes de óxidos coloridos por VTC sobre aço inoxidável após o tratamento de endurecimento.

Analisando-se a Fig. 3.31 na região de transpassividade do cromo (potenciais maiores que o potencial de banda plana do óxido de cromo, isto é, 0,5 V vs. ECS), observa-se que a corrente passiva do filme de óxido colorido e endurecido aumenta rapidamente com o aumento do potencial aplicado. Além disso, observa-se também o aumento da fotocorrente. Isto ocorre quando a interface filme-eletrólito está em situação de acumulação, isto é, o nível de Fermi alcança a banda de valência (do ponto de vista da estrutura de bandas).

Para o intervalo de potenciais da região I da Fig. 3.31 a polarização na direção catódica promove o desenvolvimento de uma região de depleção (carga negativa) na interface filme-eletrólito. Esta é uma situação onde a dissolução do filme de óxido colorido e endurecido é controlada pela transferência de carga pelos buracos. De fato, em toda esta região I, a queda de potencial total diminui na interface filme/eletrólito e é a soma da queda de potencial no filme de óxido e da queda de potencial na camada de Helmholtz.

Na região de passividade, onde os filmes de óxidos coloridos revelam semicondutividade do tipo n (Região II da Fig. 3.31), a carga espacial criada na interface filme/eletrólito é positiva e decresce com o aumento da polarização catódica. O sinal do campo elétrico na região de carga espacial muda e, assim, a transferência eletrônica de cargas ocorre com a banda de condução. Há ainda uma região de potenciais mais baixos onde o filme de óxido colorido e endurecido revela semicondutividade do tipo p . Esta região está situada em potenciais mais negativos que o potencial de banda plana do óxido de ferro (-0,5V). Este mesmo comportamento foi observado para filmes passivos finos formados sobre aço e foi atribuído ao caráter duplex destes filmes por HAKIKI *et al.* (1995). Esta análise concorda com o modelo de estrutura de bandas mostrado anteriormente (Fig. 3.30).

Como mostrado na Fig. 3.31, a influência do potencial aplicado nos valores de capacitância e fotocorrente é semelhante nas distintas regiões. De fato, os dois tipos de resposta estão inter-relacionados e a eficiência quântica da fotocorrente reflete a influência da carga espacial criada pela polarização em diferentes regiões de potenciais. Assim, a fotocorrente aumenta com a polarização anódica na região de potenciais de comportamento semicondutor do tipo n (entre -0,5 e 0,0 V *vs.* ECS) e diminui com aumento do potencial na região onde o filme colorido revela comportamento tipo p . Na região de potencial situada acima de 0,5 V *vs.* ECS ou abaixo de -0,5 V *vs.* ECS, o aumento da fotocorrente observada pode estar relacionado ao fato da região de carga espacial estar em condição de acumulação, o que aumenta a velocidade de transferência anódica de buracos fotoexcitados para a reação de desprendimento de oxigênio:



e, similarmente, a velocidade de transferência de elétrons fotoexcitados para a reação de desprendimento de hidrogênio:



A eficiência quântica também depende da velocidade de recombinação elétron-buraco na superfície quando o potencial aplicado é maior que o potencial de banda plana, U_{fb} do óxido de cromo ($\sim 0.5\text{V vs. ECS}$), isto é, o filme de óxido colorido na região transpassiva dissolve-se de acordo com a equação:



Nesta reação de dissolução cada íon Cr^{3+} dissolvido deixa três elétrons na superfície do filme que entram na banda de valência e preenchem três buracos. Este processo corresponde à extração de buracos da banda de valência, diminuindo a velocidade de recombinação de pares elétron-buraco. Tal fenômeno pode explicar porque a fotocorrente aumenta fortemente na região de transpassividade. Uma situação equivalente é criada na região de potenciais mais negativo que o potencial de banda plana do óxido de ferro ($-0,5 \text{ vs. ECS}$) nas camadas mais externas dos filmes de óxidos coloridos, embora a fotoresposta esteja, neste caso, relacionada a um processo de redução.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que os objetivos foram alcançados. A seguir, estão descritas as principais conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho.

Todos os processos utilizados no presente trabalho (químico – QUI, varredura triangular de correntes – VTC, pulsos alternados de potencial - PAP e superposição de sinais ac. e dc. – SPS) foram bem sucedidos para a coloração de aços inoxidáveis. Utilizando os processos de coloração QUI, VTC e PAP foram obtidos filmes de óxidos coloridos com dois valores distintos de espessuras (~130 nm e ~200 nm). O processo de coloração SPS produziu filmes de óxidos coloridos com apenas um valor de espessura (~150 nm).

O tratamento de endurecimento utilizado para os filmes de óxidos coloridos promoveu um espessamento destes filmes. O aumento nos valores de espessura dos filmes de óxidos coloridos foi mais pronunciado nos filmes mais espessos, independentemente do processo de coloração utilizado. Entretanto, este aumento não foi sistemático para os filmes de óxidos coloridos pelos diferentes processos. O aumento de espessura dos filmes mais espessos durante o tratamento de endurecimento decresceu na seguinte ordem: VTC > QUI > PAP \cong SPS.

Com base em curvas de polarização realizadas em solução aquosa de ácido bórico/borato (pH 9,2) para amostras de aço natural e coloridas por diferentes processos (antes e após o tratamento de endurecimento), verificou-se que tanto os processos de coloração como o de endurecimento eletroquímico promovem um aumento do teor de óxido de cromo nos filmes de óxidos coloridos. Entretanto, o aumento foi maior após o tratamento de endurecimento. Isto foi comprovado por análises feitas pelas espectroscopias eletrônica de Auger (AES) e fotoeletrônica de raios X (XPS). Dentre os processos de coloração utilizados, verificou-se que o enriquecimento em óxido de cromo foi maior após o tratamento de endurecimento para os filmes de óxidos coloridos

por VTC e QUI do que os produzidos por SPS e PAP. Os valores de espessura dos filmes de óxidos coloridos (endurecidos ou não), calculados a partir de espectros de refletância na região do visível, também mostraram que o espessamento é maior para os filmes de óxidos produzidos por VTC e QUI do que os crescidos por SPS e PAP.

A partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) concluiu-se que o tratamento de endurecimento diminui a porosidade dos filmes de óxidos coloridos.

Das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), observou-se que os filmes de óxidos coloridos tornam-se mais compactos após o tratamento de endurecimento. Além disso, os espectros de difração de elétrons mostraram que os filmes de óxidos coloridos antes e após o tratamento de endurecimento são constituídos de óxidos do tipo espinélio de ferro e cromo (FeCr_2O_4) nanocristalinos.

Pelas análises de composição química realizadas por AES e XPS, verificou-se que os filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos antes e após o tratamento de endurecimento são constituídos essencialmente de óxidos de ferro e cromo e não são separados em camadas. Entretanto, o teor atômico relativo dos elementos analisados é dependente do processo de coloração utilizado.

As propriedades semicondutoras dos filmes de óxido coloridos pelos distintos processos antes e após o endurecimento foram avaliadas por medidas de capacidade e fotocorrente, a partir das quais foram extraídas informações a respeito das características da interface filme/eletrólito. Os gráficos de Mott-Schottky, construídos a partir das medidas de capacitância, mostraram um comportamento bastante complexo com três regiões lineares. Destes gráficos foram obtidos dois distintos potenciais de banda plana, um na região de passividade (-0,50 V vs. ECS) e outro na região de transpassividade

(0,50 V vs. ECS) do aço inoxidável. Estes potenciais de banda plana são característicos dos óxidos de ferro e cromo, respectivamente. Além disso, duas transições de semicondutividade foram observadas: transição de comportamento do tipo *p* para tipo *n* (heterojunção *p-n*) em -0,50 V vs. ECS e transição do comportamento do tipo *n* para tipo *p* em 0,0 V vs. ECS.

A energia do *band gap*, calculada a partir de gráficos de eficiência quântica em função da energia da radiação incidente para transição direta nos filmes de óxidos coloridos pelos distintos processos e endurecidos, resultaram valores no intervalo entre 2,94 eV e 3,49 eV.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANSELL, R. O.; DICKINSON, T.; POVEY, A. F. "An X-ray photo-electron spectroscopic study of the films on coloured stainless steel and coloured 'nilomag' alloy 771". *Corros. Sci.*, **18**: 245, 1978.
- BLOWER, R. & EVANS, T. E. "Introducing coloured stainless steel" *Sheet. Met. Indust.*, **51**: 230, 1974.
- BUTLER, M. A., "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 " *J. Appl. Phys.*, **48**: 1914, 1977.
- CARMEZIM, M. J.; CARVALHO, F. G.; FIGUEIREDO, M. O. "Improving the passivating efficiency of conversion films on stainless steel by thermal treatment" *Thin Solid Films*, **258**: 194, 1995.
- CARMEZIM, M. J. *Filmes de Passivação: Estrutura e Comportamento*. Lisboa, UNL, 2000. Tese de Doutorado.
- CARMEZIM, M. J.; SIMÕES, A. M.; FIGUEIREDO, M. O.; DA CUNHA BELO, M. "Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel" *Corros. Sci.*, **44**: 451, 2002.
- CARMEZIM, M. J.; SIMÕES, A. M.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M. "Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel" *Corros. Sci.*, **47**: 581, 2005.
- CONRRADO, R. *Estudos da Coloração de Aço Inoxidável à Temperatura Ambiente e da sua Resistência à Corrosão*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado.
- CONRRADO, R. *Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Coloridos por Processos Eletroquímicos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Tese de Doutorado.
- CONRRADO, R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N., CD – Room do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado (RS), 2001. p.804.
- CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. "Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method". *Electrochim. Acta*, **48**: 2417, 2003.
- DA CUNHA BELO, M., "Photoelectrochemistry: theoretical basis". IN: *Electrochemical and optical techniques for study and monitoring of*

metallic corrosion. FERREIRA, M. G. S. & MELENDRES, C. A. (Eds). Netherlands, Kluwer Academic Publisher, 1991a. p. 191.

- DA CUNHA BELO, M., "Photoelectrochemistry: application to the study of passive films". IN: *Electrochemical and optical techniques for study and monitoring of metallic corrosion*. FERREIRA, M. G. S. & MELENDRES, C. A. (Eds). Netherlands, Kluwer Academic Publisher, 1991b. p. 219.
- DA CUNHA BELO, M.; RONDOT, B.; COMPERE, C.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. "Chemical Composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater". *Corros. Sci.*, **40**: 481, 1998a.
- DA CUNHA BELO, M.; WALLS, M.; HAKIKI, N. E.; CORSET, J.; PICQUENARD, E.; SAGON, G.; NOEL, D "Composition, structure and properties of the oxide films formed on stainless steel 316L in a primary type PWR environment". *Corros. Sci.*, **40**: 447, 1998b.
- DE GRUYSE, R.; GOMES, W. P.; CARDON, F.; VENNIK, J. "On the interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor/electrolyte systems". *J. Electrochem. Soc.*, **122**: 711, 1975.
- DI PAOLA, A. "Semiconducting properties of passive films on stainless steels". *Electrochim. Acta*, **34**: 203, 1989.
- EARWAKER, L. G.; PIDDOCK, V.; COLE, J. M.; SIMPSON, J. B. C. "An investigation of films formed on stainless steel on immersion in hot chromic/sulfuric acid". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. sect. B*, **15**: 367, 1985.
- EVANS, T. E.; HART, A. C.; JAMES, H.; SMITH, V. A. "A new process for colouring stainless steel". *Trans. Inst. Met. Finish*, **50**: 77, 1972.
- EVANS, T. E.; HART, A. C.; SKEDGELL, A. E. "The nature of the film on coloured stainless steel". *Trans. Inst. Met. Finish*, **51**: 108, 1973.
- EVANS, T. E. "Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids". *Corros. Sci.*, **17**: 105, 1977.
- FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; GOODLET, G.; FATY, S.; SIMÕES, A. M. P.; DA CUNHA BELO, M. "Influence of the temperature of formation on the electronic structure of passive films formed on 304 stainless steel". *Electrochim. Acta.*, **46**: 3767, 2001.
- FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T.; WADA, K.; TSUTAE, T. "The electrochemical conditions for coloured film formation on type 304 stainless steel with square wave polarization". *Corros. Sci.*, **35**: 147, 1993.

- FUJIMOTO, S. & SHIBATA, T. "The formation and properties of a thick passive film on Fe-Cr alloys with square wave potential pulse polarization". *Mater. Sci Forum.*, **185-188**: 741, 1995.
- FUJIMOTO, S.; KAWACHI, S.; NISHIO, T; SHIBATA, T. "Impedance and photoelectrochemical properties of porous oxide film on type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarization". *J. Electroanal. Chem.*, **473**: 265, 1999.
- FUJIMOTO, S.; TSUJINO, K.; SHIBATA, T. "Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide film on type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarization". *Electrochim. Acta.*, **47**: 543, 2001.
- FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. "The coloured film formed on stainless steel in hot chromic/sulfuric acid solution". *Corros. Sci.*, **21**: 23, 1981.
- GÄRTNER, W., "Depletion-layer photoeffects in semiconductors" *Phys. Rev.*, **116**: 84, 1959.
- GERISCHER, H., "Semiconductor Electrode Reactions". IN: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. DELAHAY, P & TOBIAS, C. W. (Eds). Nova Iorque, John Wiley & sons, 1961. p. 139
- GERISCHER, H., "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry". *Electrochim. Acta.*, **35**: 1677, 1990.
- GOODLET, G.; FATY, S.; CARDOSO, S.; FREITAS, P. P.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M. "The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films". *Corros. Sci.*, **46**: 1479, 2004.
- HAKIKI, N. E.; BOUDIN, B.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. "The electronic structure of passive films formed on stainless steels". *Corros. Sci.*, **37**: 1809, 1995.
- HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. "Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels". *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 3821, 1998.
- 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". *Corros. Sci.*, **42**: 687, 2000.
- HART, A. C., "Treatment of a corrosion-resistant chromium-containing alloy" U.K. Pat Appl Nos 25215/70 e 1245/71.
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data. *Reference Database* 2000.

- JIAN XU; XINDE BAI; FEI HE; YUDIAN FAN “The growth mechanism of the colored film on the stainless steel studied by ^{18}O tracing and nuclear reaction analysis”. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. sect. B*, **149**: 147, 1999.
- JUNQUEIRA, R. M. R.; MARQUES, R. G. “Processo de coloração de aços inoxidáveis via eletroquímica”. *Braz. Pat. PI 9703991-8*, 1997.
- KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. “Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**: 472, 2004.
- KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C; BIAGGIO, S. R. “Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by diferent methods with and without hardenig treatment”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006 submetido.
- KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M.; CARMEZIM, M. J. “Colouration of stainless steel”. *Ciência e tecnologia dos materiais*, **17**: 23, 2005.
- KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; PASTOL, J. L.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.; SIMÕES, A. M. “Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment”. *Corros. Sci.*, 2006a in press.
- LIN, C. J. & DUH, J. G., “The predominant operation parameters and alternative controllability in the square-wave current pulse process for colouring SUS 304 stainless steel”. *Surf. Coat. Technol.*, **70**: 79, 1994.
- LIN, C. J. & DUH, J. G., “Fretting and scratch wear characteristics of coloured films on stainless steel obtained by the current pulse method”. *Surf. Coat. Technol.*, **73**: 52, 1995.
- LIN, C. J. & DUH, J. G., “Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method”. *Surf. Coat. Technol.*, **85**: 175, 1996a.
- LIN, C. J. & DUH, J. G., “Mechanical characteristics of colored film on stainless steel by the current pulse method”. *Thin Sol. Films.*, **287**: 80, 1996b.
- METIKOS-HUKOVIC, M. & CERAJ-CERIC, M. “p-type and n-type behavior of chromium oxide as a function of the applied potential”. *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2193, 1987.
- MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M. “Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on

- 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments". *Corros. Sci.*, **42**: 1635, 2000.
- MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; WALLS, M.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. "Influence of pH on properties of oxide films formed on type 316L stainless steel, Alloy 600 and alloy 690 in high temperature aqueous environments". *Corros. Sci.*, **59**: 11, 2003.
- MUSA, A. H.; AL-NAIMI, A. A.; AL-KUBIASI, A. S. "Preparation and evaluation of selectively absorbing coloured stainless steel surfaces" *Surf. Coat. Techn.*, **29**: 13, 1986.
- NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1983.
- OGURA, K.; TSUJIGO, M.; SAKURAI, K.; YANO, J. "Electrochemical coloration of stainless steel and scanning tunneling microscopic study". *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 1311, 1993.
- OGURA, K.; SAKURAI, K.; UIARA, S. "Room temperature-coloration of stainless steel by alternating potential pulse method". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 648, 1994.
- OGURA, K.; LOU, W.; NAKAYAMA, M. "Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method". *Electrochim. Acta*, **41**: 18, 1996.
- POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- SATO, N. "An overview on the passivity of metals" *Corros. Sci.*, **31**: 1, 1990.
- SCHUMACHER, L. C.; MAMICHE-AFARA, S.; DIGNAM, M. J.; VENNIK, J. "Novel, Colloidally Rough, In₂O₃ films displaying high quantum efficiencies" *J. Electrochem. Soc.*, **133**: 716, 1986.
- SCHMUKI, P. & BÖHNI, H. "Metastable pitting and semiconductive properties of passive films". *J. Electrochem. Soc.*, **139**: 1908, 1992.
- SCHMUKI, P. & VIRTANEN, S. "Experimental Modeling of passivity" *J. Electrochem. Soc. Interface*. Summer, 38, 1997.
- SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. "Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 82, 1990.

- SONE, Y.; WADA, H.; KURAHASHI; NAKAI, Y; NARUTANI, T; SUZUKI, S. U.S. Pat. 4 859 287, 1989.
- SUGIMOTO, K.; SETO, M.; TANAKA, S.; HARA, N. "Corrosion resistance of artificial passivation films of Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO formed by metalorganic chemical vapor deposition" *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 1586, 1993.
- SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; DI PAOLA, A.; DI QUARTO, F. "A photocurrent spectroscopic investigation of passive films on ferritic stainless steel". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2410, 1987.
- SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; DI QUARTO F. "Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 2411, 1990.
- SYGEODA, S. A. "Procédé de coloration d'alliages à base de chrome". *Belg. Pat.* 869885, 1979.
- TAVEIRA, L. V.; KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; DICK, L. F. P. "Microcharacterization of colored films formed on AISI 304 by different electrochemical methods" *J. Electrochem. Soc.*, 2006, submetido.
- TSUCHIDA, H.; FUJIMOTO, S.; CHIHARA, O.; SHIBATA, T. "Semiconductive behaviour of passive films on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution". *Electrochim. Acta.*, **47**: 4357, 2002.
- TSUCHIDA, H.; FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T. "Semiconductive properties of passive films formed on Fe-18Cr in borate buffer solution". *J. Electrochem. Soc.*, **151**: B39, 2004a.
- TSUCHIDA, H. & FUJIMOTO, S.; "Semiconductor properties of passive films formed on sputter-deposited Fe-18Cr alloy thin films with various additive elements". *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**: 195, 2004b.
- UMA, C. S.; MALHOTRA, L. K.; CHOPRA, K. L. "Spectrally selective surfaces on stainless steel produced by chemical conversion" *Thin Solid Films*, **147**: 243, 1987.
- VASCONCELOS, K. O.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R.; "An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference". *J. Electrochem. Soc.*, **152**: B491, 2005.
- VIRTANEN, S.; SHMUKI, P.; BÖHNI, H.; VUORISTO, P.; MÄNTYLÄ, T. "Artificial Cr and Fe oxide passive layers prepared by sputter deposition" *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 3067, 1995.

- VIRTANEN, S.; SHMUKI, P.; DAVENPORT, A. J.; VITUS, C. M. "Dissolution of thin iron oxide films used as models for iron passive films studied by in situ X-ray absorption near edge spectroscopy" *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 198, 1997.
- WANG, J. H. & DUH, J. G. "Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method". *Surf. Coat. Technol.*, **73**: 46, 1995.
- WANG, J. H.; DUH, J. G.; SHIH, H. C. "Corrosion characteristics of coloured on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes". *Surf. Coat. Technol.*, **78**: 248, 1996.
- WILHELM, S. M.; YUN, K. S.; BALLENGER, L. W.; HACKERMAN, N. "Semiconductor properties of iron electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **126**: 419, 1979.
- WILHELM, S. M., & HACKERMAN, N. "Photoelectrochemical characterization of the passive films on iron and nickel". *J. Electrochem. Soc.*, **128**: 1668, 1981.
- YANG, M. Z.; LUO, J. L.; YANG, Q.; QIAO, L.J.; QUIN, Z.Q.; NORTON, P.R. "Effects of hydrogen on semiconductivity of passive films and corrosion behavior of 310 stainless steel". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 2107, 1999.