

ESTUDO DA POROSIDADE DE FILMES DE INTERFERÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS COLORIDOS¹

Rosa Maria Rabelo Junqueira²

Marta Ribeiro dos Santos³

Ana Paula de Andrade Manfridini⁴

Célia Regina de Oliveira Loureiro⁵

Resumo

Filmes coloridos por interferência foram crescidos na superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 utilizando processo eletroquímico de corrente pulsada com variação do tempo de duração dos pulsos, para obtenção de diferentes níveis de porosidade. A caracterização morfológica das amostras foi realizada a partir de imagens adquiridas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, as quais foram quantificadas a partir de um programa aplicativo específico de análise de imagens, para determinação da porosidade. Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% para se investigar a resistência à corrosão das amostras de aço inoxidável colorido comparativamente ao substrato. Foi observado que a morfologia dos filmes coloridos por interferência na superfície de aços inoxidáveis é constituída de descontinuidades e poros, no entanto para a amostra colorida com pulso de mais longa duração, foi encontrado um maior diâmetro médio. Independentemente do nível de porosidade, os filmes coloridos por interferência mostraram um efeito protetor frente à corrosão. Não foi possível observar diferenças significativas, nos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização para as amostras obtidas em diferentes níveis de porosidade.

Palavras-chave: Aço inoxidável colorido; Filme colorido por interferência; Corrosão; Curva de polarização; Porosidade.

STUDY OF POROSITY OF INTERFERENCE FILMS ON CORROSION RESISTENCE OF COLORED STAINLESS STEEL

Abstracts

Interference films were grown on AISI 304 stainless steel by alternating pulse current process with pulse duration of 5 and 10 seconds in order to have two levels of porosity. Morphological characterization was performed by image quantification of high resolution scanning electron microscopy images, using an image analysis software. Corrosion resistance of colored samples and uncolored substrate was evaluated using potentiodynamic polarization curves in 3% NaCl solution. It was observed a porous morphology for the interference films. The highest pore diameter was observed for the colored sample with the highest pulse duration. Interference films showed a protective effect against corrosion, independent of the porosity level. No significant difference on electrochemical parameters of colored samples with porosity levels was observed.

Key words: Colored stainless steel; Colored interference films; Corrosion; Potentiodynamic polarization curve; Porosity.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Doutor, Pesquisador em Ciência e Tecnologia da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC – Setor de Tecnologia Metalúrgica

³ Aluno de Doutorado e Pesquisador em Ciência e Tecnologia da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC – Setor de Tecnologia Metalúrgica

⁴ Químico, bolsista do Setor de Tecnologia Metalúrgica da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

⁵ Mestre, bolsista do Setor de Tecnologia Metalúrgica da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

1 INTRODUÇÃO

A modificação de superfícies pela deposição de filmes tem sido utilizada para as mais diversas aplicações tais como o aumento da resistência à corrosão, melhoria de propriedades tribológicas, óticas, eletrônicas e estéticas. Entre as várias tecnologias de modificação de superfícies encontra-se a de coloração de aços inoxidáveis por diferentes processos químicos e eletroquímicos para fins decorativos.⁽¹⁾

As cores obtidas pelos processos mencionados resultam do crescimento de um filme transparente na superfície da chapa de aço inoxidável que, ao ser iluminado com a luz ambiente, provoca interferências construtivas e destrutivas, dando origem ao aparecimento de cores espectrais. Este fenômeno é o mesmo que colore bolhas de sabão, películas de óleo ou de ar. Uma seqüência básica de cores - bronze, marrom, azul, dourado, vermelho e verde, pode assim ser produzida, à medida que se aumenta a espessura da camada de óxidos. Uma vez que este processo não envolve pintura, pigmentos ou tintas, as cores não são alteradas pela radiação ultravioleta, o que lhes confere permanência da aparência original.⁽²⁾ Além disso, o crescimento dos filmes de interferência na superfície dos aços inoxidáveis aumenta a resistência à corrosão dos mesmos, o que confere a estes filmes um caráter protetor.⁽³⁾

O acabamento proporcionado pela coloração dos aços inoxidáveis em uma ampla faixa de cores, combinado com as diferentes texturas que podem ser produzidas na superfície do aço, transformam este metal em um produto arquitetônico de elevado conteúdo artístico. Assim, o aço inoxidável colorido tem sido muito utilizado em monumentos de praças públicas, mobiliário urbano e revestimentos de elegantes edifícios, possibilitando uma atmosfera moderna e um clima futurístico no meio urbano.⁽¹⁾

O desempenho de materiais revestidos está relacionado à morfologia dos filmes depositados influenciando sua vida em serviço. A presença de discontinuidades, trincas e poros nos filmes podem ser benéficas a algumas aplicações e em outras podem prejudicar as características desejáveis. Na maioria dos casos, a porosidade é indesejável porque expõe o substrato ao meio corrosivo, diminui a resistência mecânica do conjugado além de afetar a adesão dos filmes e recobrimentos.⁽⁴⁾ Em relação a filmes de proteção contra a corrosão, Creus *et al.*⁽⁴⁾ afirma que influência da porosidade está relacionada com o comportamento anódico ou catódico do filme em relação ao substrato. Se o revestimento é anódico em relação ao substrato, a presença de porosidade aberta não é um fator crítico porque a proteção catódica do substrato está garantida. Caso o revestimento seja catódico, a porosidade pode levar a um rápido ataque galvânico localizado.

Existe uma concordância generalizada que na avaliação do desempenho de materiais revestidos deve ser avaliada a sua resistência ao desgaste e principalmente o comportamento da resistência à corrosão⁽³⁻⁹⁾.

Wang *et al.*⁽⁶⁾ estudaram a resistência ao desgaste por abrasão de amostras de aço inoxidável coloridas por processos químico e eletroquímico e concluíram que o desempenho das amostras produzidas eletroquimicamente é superior às obtidas por processo químico. Já Junqueira *et al.*⁽⁸⁾ constataram que o decréscimo da porosidade dos aços inoxidáveis coloridos obtidos em um processo eletroquímico de corrente pulsada,⁽⁷⁾ aumenta a dureza e a resistência ao desgaste destes materiais.⁽⁸⁾

A avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis coloridos tem sido amplamente estudada,^(3,6,10) a partir de diferentes metodologias tais como ensaios de exposição atmosférica acelerada e não acelerada, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em todos os trabalhos foi constatada uma melhoria da resistência à corrosão do aço inoxidável ABNT 304 quando recoberto com o filme de interferência. Uma concordância entre os autores é de que os filmes de interferência funcionam como uma barreira de proteção ao substrato evitando seu contato direto com o meio corrosivo. Este trabalho visou estudar o efeito da porosidade do filme de interferência na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos, com o propósito de apoiar procedimentos de avaliação da vida em serviço destes produtos.

2 METODOLOGIA

Amostras de aço inoxidável ABNT 304 com acabamento escovado tipo BB (*bright buffing*) foram desengraxadas em etanol e coloridas em solução sulfocrômica na cor dourada por processo eletroquímico de corrente pulsada, conforme já descrito anteriormente.⁽⁷⁾ Para obtenção de filmes com dois diferentes níveis de porosidade, foram aplicadas seqüências de pulsos anódicos/catódicos com duração total de 5 e 10 segundos com o objetivo de obter filmes com diferentes níveis de porosidade. O tempo para a coloração foi fixado em 15 minutos.

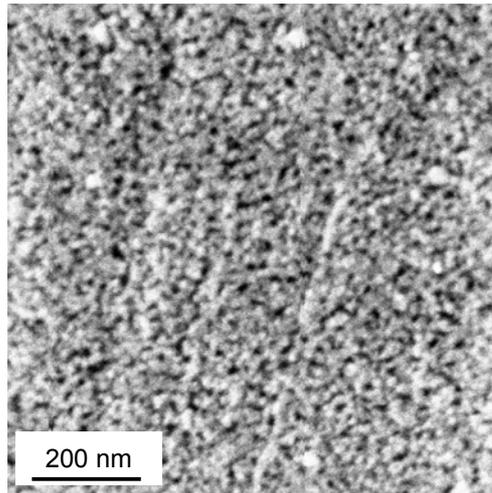
A caracterização morfológica das amostras foi realizada a partir de imagens adquiridas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEVAR) da Hitachi, modelo S5000, operando a 2KV e ampliação de 100.000X. A quantificação da porosidade foi realizada utilizando um programa aplicativo específico de análise de imagem Image-Pro.⁽¹¹⁾

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% a 25°C, previamente desaerada por 30 minutos em nitrogênio gasoso de alta pureza. Os ensaios de polarização foram realizados em célula convencional de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho representado pelas amostras de aço colorido com área de 1cm², o eletrodo de referência Ag/AgCl 3M e o contra-eletrodo por um fio de platina. A faixa de potencial aplicado foi de -0,6 a +0,6 V com uma velocidade varredura de 0,170mV/s. O equipamento utilizado para realização destes ensaios foi um potenciostato/galvanostato modelo PG39 da Onminimetra. Para cada uma das amostras foram levantadas três curvas de polarização. A partir das curvas foram obtidos os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pit}) e corrente de corrosão (i_{corr}), tomando-se a média de cada um dos três valores.

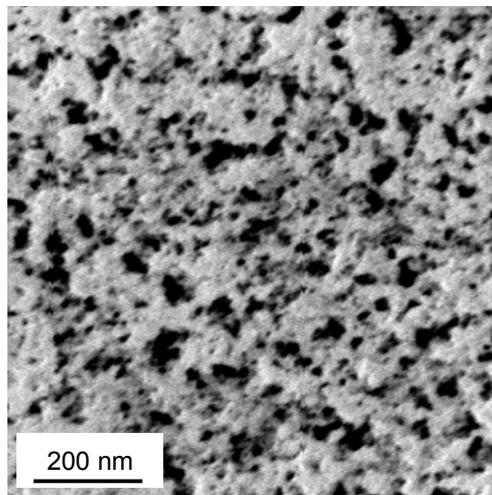
Os testes de F⁽¹²⁾ para delineamento inteiramente casualizado e o teste de Duncan a 5% de probabilidade⁽¹³⁾ foram adotados para comparação das médias dos parâmetros

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas imagens típicas da morfologia observada na superfície das amostras de aço inoxidável coloridas em pulsos com duração total de 5 e 10 segundos.



(a)



(b)

Figura 1- Imagens típicas de MEVAR da superfície das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado obtidas com pulsos de duração de: (a) 5 segundos (b) 10 segundos. Ampliação de 100.000X.

A presença de poros e descontinuidades pode ser observada claramente em ambas as imagens. Está também evidenciada a predominância de poros com maior diâmetro na amostra obtida a partir da coloração com pulso de maior duração.

A partir da análise das imagens da Figura 1 foi encontrado um diâmetro médio de poros de 7 e 13nm para as amostras coloridas com pulso de duração de 5 e 10 segundos, respectivamente. Por esta razão foi convencionado neste trabalho denominar a amostra de pulso de 5 segundos como baixa porosidade e a amostra de 10 segundos como de alta porosidade. A distribuição de tamanho de poros para as duas amostras está apresentada na Figura 2.

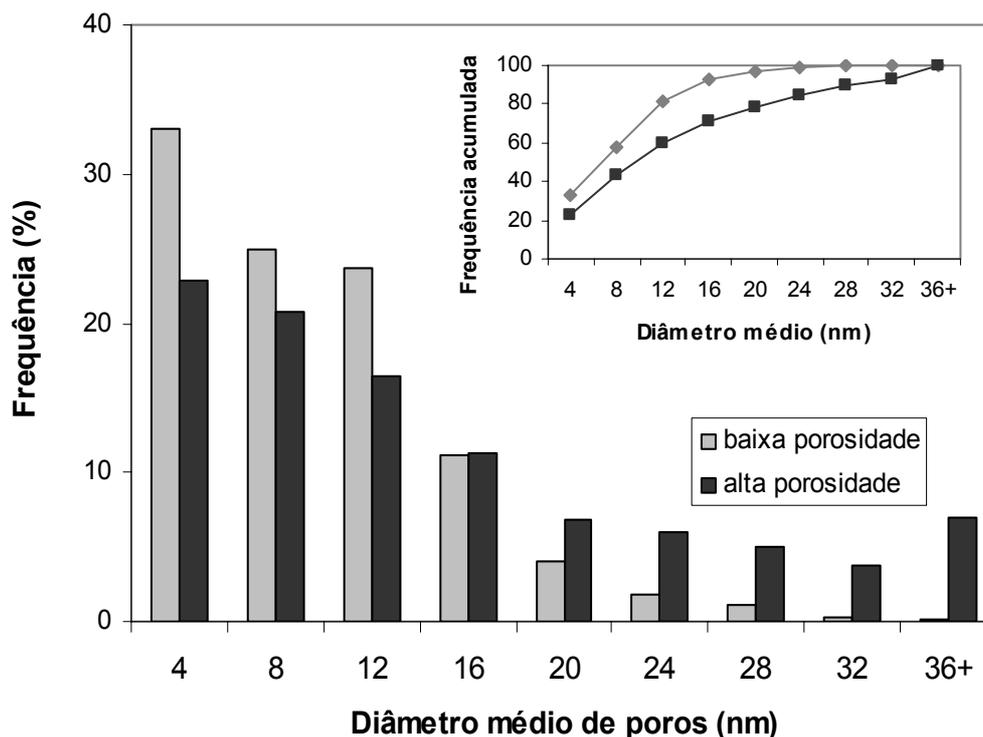


Figura 2- Distribuição de frequência dos diâmetros dos poros dos filmes de coloração por interferência obtida nas condições de alta e baixa porosidade.

Pela observação dos diagramas de frequência desta figura observa-se que aproximadamente a metade dos poros existentes nos dois casos possui diâmetros menores que 8nm. Para o filme de alta porosidade existe um maior percentual de poros superior a 20nm em relação à amostra de baixa porosidade, o que também pode ser evidenciado no diagrama de frequência acumulado inserido no canto superior direito da Figura 2.

Na Figura 3 estão apresentadas curvas típicas de polarização das amostras coloridas nos dois níveis de porosidade e para o substrato. Os parâmetros eletroquímicos médios obtidos a partir das quatro curvas levantadas para as duas amostras e para o substrato estão apresentados na Tabela 11.

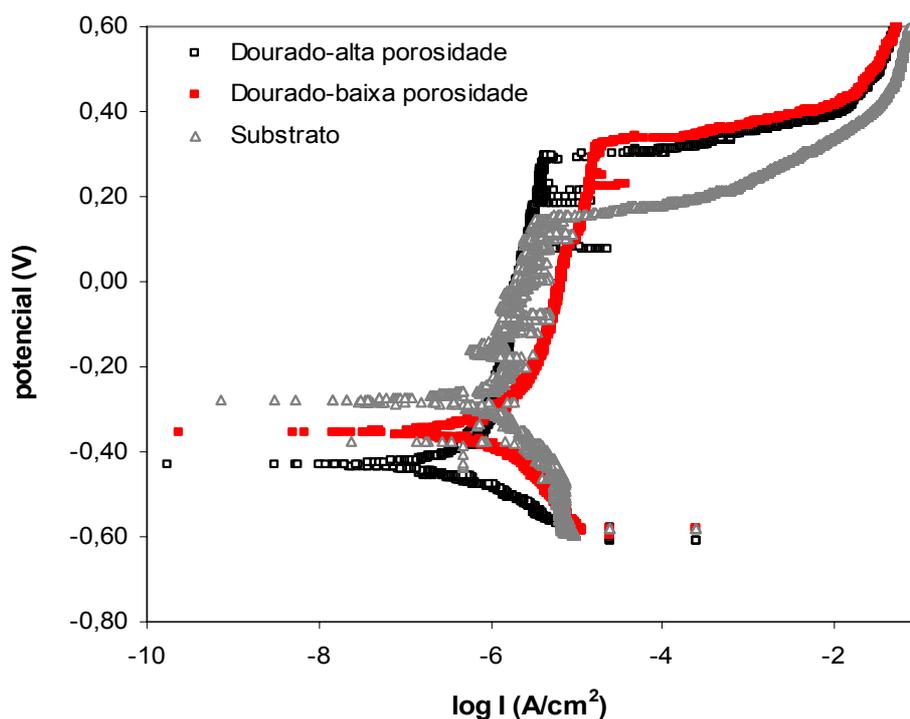


Figura 3 - Curvas de polarização típicas obtidas para amostras de aço dourado com alta e baixa porosidade e o substrato em solução de NaCl, 3% a $0,170\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eletrodo de referência Ag/AgCl.

Tabela 1- Parâmetros eletroquímicos das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado obtidos pelos ensaios de polarização em solução de NaCl, 3%.

Amostra	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Substrato	-245 +/- 44 ^a	118 +/- 26 ^b	0,492 +/- 0,18 ^a
Dourado baixa porosidade	-331 +/-24 ^{a,b}	316 +/- 14 ^a	0,796 +/- 0,36 ^a
Dourado alta porosidade	-367 +/- 58 ^b	225 +/- 75 ^a	0,802 +/- 0,60 ^a

* Médias \pm desvio padrão (3 repetições), em cada coluna, indicadas pela mesma letra não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

A análise comparativa das curvas de polarização da Figura 3 sugere uma maior proteção das amostras de aço colorido em relação ao substrato sem coloração. Entre os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 1 observa-se que os potenciais de formação de pite (E_{pit}) das amostras coloridas são mais positivos, indicando uma menor susceptibilidade à corrosão por pite em relação ao substrato. Entretanto, pelo E_{corr} não foi possível diferenciar as três amostras, embora tenha sido constatada uma diferença entre o substrato e a amostra de mais alta porosidade. Para a corrente de corrosão (i_{corr}) não foram observadas diferenças significativas ao nível de 5% entre as três amostras, o que pode ser atribuída a imprecisão da técnica.⁽¹⁴⁾

Resultados de melhor resistência à corrosão de aços coloridos em relação ao substrato já foram relatados na literatura utilizando diferentes metodologias de avaliação tais como: ensaios não acelerados de exposição atmosférica, ensaios

acelerados de névoa salina, espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de polarização.^(3, 6,10,15)

Deve-se ressaltar ainda que não foram percebidas diferenças significativas nos parâmetros eletroquímicos das duas amostras de aço colorido, não sendo possível avaliar o efeito da porosidade dos filmes de interferência na resistência à corrosão a partir dos de ensaios de polarização.

Apesar da diferença de porosidade entre as duas amostras de aço coloridos ter sido claramente evidenciada, deve-se considerar que a dimensão nanométrica dos poros possa ter dificultado o estudo da resistência à corrosão. De acordo com Zeng *et al.*,⁽⁵⁾ para estudo de filmes onde ocorra a predominância de nanoporos deve ser empregada uma técnica mais sensível como à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Assim, considera-se que seria interessante utilizar esta técnica neste estudo. Por EIE seria possível ainda estudar o comportamento catódico ou anódico do filme em relação ao substrato, contribuindo para avaliação do efeito da porosidade do filme de interferência na resistência à corrosão do aço inoxidável colorido.

4 CONCLUSÕES

A morfologia dos filmes coloridos por interferência na superfície de aços inoxidáveis é constituída de descontinuidades e poros.

O diâmetro médio de poros foi de 7 e 13nm para as amostras coloridas com duração de pulsos de 5 e 10 segundos, respectivamente.

O crescimento de filmes coloridos por interferência na superfície dos aços inoxidáveis aumenta a resistência à corrosão por pite dos mesmos.

Não foi percebida diferença de comportamento entre as amostras coloridas com filmes de interferência com diferentes níveis de porosidade. Os valores de potenciais de corrosão e de formação de pites obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas não foram considerados significativamente diferentes pelas variações das medições.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- 1 Junqueira, R.M.R. Caracterização de Filmes Finos de Coloração por Interferência em Superfícies de Aços Inoxidáveis ABNT 304. Tese de Doutorado da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2004.
- 2 Evans, T. E. Film Formation on Stainless Steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. **Corrosion Science**, Vol. 17:p.105-124, 1977.
- 3 Kikuti, E., Conrado, R., Bocchi N., Biaggio, S.R. and Rocha-Filho, C. **Chemical and Electrochemical Coloration of. Stainless Steel and Pitting Corrosion Resistance Studies**. Journal Braz. Chem. Soc., V.15 (4), pp. 472-480, 2004.
- 4 Creus, J., Mazille H., Idrissi, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. **Surface and Coatings Technology**, V. 130, pp. 224-232, 2000.

- 5 Zeng A., Liu E., Annergren I.F., Tan S.N., Zhang S., Hing P., Gao J. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films. **Diamond and Related Materials** 11, pp. 160-168, 2002.
- 6 Wang, J.H., J.G. Duh, Shih, H.C., Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. **Surface and Coatings Technology**, V.78, pp. 248-254, 1996.
- 7 Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Belo Horizonte-MG, Rosa Maria Rabelo Junqueira e Rogério Gonçalves Marques. Processo de Coloração de Aços Inoxidáveis Coloridos. Patente PI 19703991, **Revista da Propriedade Industrial**, Rio de Janeiro, n.1464, 26 de janeiro de 1999.
- 8 Junqueira, R.M.R., Andrade, M.S., Oliveira, C.R.O., Buono, V.T.L., Evaluation of mechanical properties of interference films on stainless steel by depth-sensing nanoindentation, **Surface and Coatings Technology**. V.201, p. 2431-2437, 2006.
- 9 Junqueira, R.M.R., Marques, M.S., Santos, L.C. Resistência ao calor a ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Coloridos. Anais do VI Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis, p.153-160, São Paulo, 1999.
- 10 Alvial, G. M., Neves F.C. C., Schwartzman, M.A.M., Matencio, T., Loureiro, C.R., Junqueira, R.R. Caracterização Eletroquímica de Aços Inoxidáveis Coloridos por Interferência, Congresso Latino Americano de Corrosão-Latincorr 2006, Brazil.
- 11 Image - Pro Plus - Version 3.0 for Windows, Copyright, 1997 Media Cybernetics, L.P.
- 12 Snedecor, G.W. E W.G. Cochran, **Statistical Methods**, eight edition. Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1989, 503p.
- 13 Duncan, D.B. Multiple range and multiple F tests. **Biometrics**, v.11, p.1-42, 1955.
- 14 Vandekerckhove, R., Chandrasekaran, M., Vermaut, P., Portier, R., Delaey, L. Corrosion behaviour of a superelastic Ni-Ti-alloy. **Materials Science Engineering A** 378, p. 532-536, 2004.
- 15 R.M.R. Junqueira, C.R.O. Loureiro. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 coloridos por interferência. VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 23 a 26/novembro/2004.