

AVALIAÇÃO DO TEOR DE CROMO NO DESEMPENHO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COLORIDOS OBTIDOS POR PROCESSO ELETROQUÍMICO¹

Ana Paula de Andrade Manfredini²

Célia Regina de Oliveira Loureiro³

Margareth Spangler Andrade⁴

Rosa Maria Rabelo Junqueira⁴

Resumo

Aços inoxidáveis ABNT 304 foram coloridos em dourado pelo método eletroquímico de corrente pulsada utilizando como eletrólito solução ácida em concentrações de 70 e 250g/L de cromo, a fim de investigar a influência da concentração de cromo na resistência à corrosão e ao desgaste por abrasão. A caracterização morfológica dos filmes coloridos por interferência foi realizada a partir de imagens adquiridas em um Microscópio de Força Atômica, as quais foram quantificadas a partir de um programa aplicativo de análise de imagens, para determinação da rugosidade e porosidade. O desempenho dos aços inoxidáveis coloridos foi avaliado quanto à resistência à corrosão e abrasão. Para tanto, foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3% e realizados ensaios de resistência ao desgaste em um equipamento gerador de abrasão para materiais revestidos. Os resultados mostraram que a morfologia do filme de interferência obtido em soluções com 70 g/L e 250 g/L de cromo foi semelhante. Não foi também encontrada diferença significativa no desempenho do aço inoxidável colorido nestas duas concentrações, quanto à abrasão e à corrosão. Os resultados encontrados sugerem que a redução de 72% do cromo no processo de coloração propiciará um ganho de desempenho ambiental e ainda uma economia nos custos de reagentes na produção do aço colorido e no tratamento de efluentes do processo produtivo.

Palavras-chave: Aço inoxidável colorido; Corrosão; Porosidade; Resistência ao desgaste por abrasão.

EVALUATION OF CHROMIUM CONTENT ON PERFORMANCE OF STAINLESS STEEL OBTAINED BY COLOR PROCESS ELECTROCHEMISTRY

Abstracts

AISI 304 stainless steel sheets were colored in gold by an electrochemical alternate pulse current process using acid solutions containing 70 and 250g / L of chromium. The aim was to investigate the influence of chromium concentration on corrosion and abrasion resistance of colored stainless steel. The morphology of the films was obtained by AFM images processing in order to obtain the film roughness and porosity. The performance of colored stainless steel was evaluated from corrosion and abrasion resistance measurements. The corrosion resistance was determined from potentiodynamic polarization curves in 3% NaCl solution. Dry abrasion resistance tests were performed on an abrasion tester machine for coated materials. It was not observed difference in film morphology for the both chromium concentration. No difference in performance measured by abrasion and corrosion resistance was observed either. The reduction of 72% of chromium in the coloration process results in a great increase in the environmental performance and reagents cost saving for coloration production and for the treatment disposal.

Key words: Colored stainless steel; Corrosion; Porosity; Wear abrasion resistance.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluna de mestrado da Rede Temática de Engenharia de Materiais – REDEMAT- UFOP-CETEC

³ Mestre, Pesquisador Colaborador da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC- Setor de Tecnologia Metalúrgica

⁴ Doutor, Pesquisador em Ciência e Tecnologia da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC- Setor de Tecnologia Metalúrgica

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis podem ser coloridos a partir do crescimento de filmes de interferência em sua superfície. A interação da luz ambiente com a superfície desses filmes resulta no aparecimento de cores espectrais, ampliando as possibilidades de utilização dos aços inoxidáveis em aplicações arquitetônicas e decorativas.^(1,2) O crescimento de filmes de interferência na superfície dos aços inoxidáveis pode ser obtido por um processo de coloração eletroquímica de corrente pulsada. Esse método consiste na imersão do aço inoxidável em soluções contendo 250g/L de ácido crômico à temperatura ambiente, com aplicação de pulsos de corrente.⁽³⁾

A atual preocupação em desenvolver processos cada vez mais sustentáveis ambientalmente tem motivado os pesquisadores a investigarem um novo processo de coloração de aços inoxidáveis onde estão sendo utilizadas como eletrólito soluções ácidas com menor teor de cromo. Quanto maior for a redução do teor de cromo na solução de coloração menor será a geração de resíduos, minimizando os custos do processo de coloração bem como o impacto ambiental.

Sabe-se que a morfologia de filmes finos pode ser influenciada pelos diferentes parâmetros operacionais utilizados no seu processo de obtenção, o que normalmente resulta em comportamentos distintos dos aços coloridos quanto à corrosão e à abrasão.⁽⁴⁻⁶⁾ De acordo com Creus, Mazille E Idrissi,⁽⁷⁾ a presença de porosidade nos revestimentos é o maior problema no uso de materiais revestidos em ambientes agressivos. A presença desse tipo de descontinuidade expõe o substrato ao meio corrosivo, diminuindo a resistência mecânica do conjugado, além de causar uma rápida corrosão localizada do substrato metálico.⁽⁷⁾

Junqueira *et al.*⁽⁴⁾ estudaram as propriedades mecânicas de filmes crescidos por processo eletroquímico em diferentes porosidades e constataram que o decréscimo da porosidade dos aços inoxidáveis coloridos aumenta a dureza e a resistência ao desgaste destes materiais. Entretanto, estudos mais recentes sobre aços coloridos mostram que a porosidade dos filmes de interferência não influenciam a resistência à corrosão dos aços coloridos quando avaliados pela técnica de polarização potenciodinâmica.⁽⁸⁾

A influência da temperatura na porosidade e propriedades mecânicas de filmes de óxidos de alumínio foi avaliada por Aerts *et al.*⁽⁵⁾ Esses autores constataram que a dureza de tais filmes diminui com o aumento da temperatura do eletrólito e que a resistência ao desgaste permanece constante entre 5°C e 25°C, embora de 25°C a 55°C o aumento da temperatura do eletrólito conduz à formação de filmes anódicos com reduzida resistência ao desgaste.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho dos aços inoxidáveis quanto à abrasão e à corrosão e correlacionar os resultados obtidos com a morfologia dos filmes de interferência crescidos a partir de processo eletroquímico em diferentes concentrações de cromo na solução de coloração.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de aço inoxidável austenítico ABNT 304 com acabamento de polimento mecânico tipo *mirror finish* foram cortadas em dimensões de 10 cm de comprimento por 4 cm de largura, limpas com benzina, lavadas em água destilada e secas com jatos de argônio. Em seguida, foram submetidas a um pré-tratamento anódico numa solução de sulfato de sódio 10% (m/v) visando nivelar a superfície do aço a ser colorido. As amostras pré-tratadas foram coloridas em dourado por

processo eletroquímico de corrente pulsada conforme descrito anteriormente,⁽³⁾ utilizando solução sulfocrômica com concentração de cromo de 70 g/L e 250 g/L. Para facilitar a discussão dos resultados apresentados posteriormente, os aços inoxidáveis coloridos em concentrações de cromo de 70 g/L serão denominados de baixo cromo e aqueles coloridos em soluções de 250 g/L de cromo serão denominados alto cromo.

A caracterização morfológica do filme de óxidos foi realizada a partir de imagens adquiridas em um Microscópio de Força Atômica Dimension 3000 da Digital Instruments, operando ao ar, no modo contato intermitente e varrendo regiões de (2x2) μm . A partir do processamento das imagens obtidas por MFA, foi avaliada a rugosidade média quadrática (R_q) e a área percentual ocupada por poros do filme utilizando os programas aplicativos específicos para processamento das imagens do Digital Nanoscope 5.3 e do Image Pro 1999, respectivamente.

Para avaliar a resistência à corrosão de tais amostras, foram realizadas ensaios de polarização potenciodinâmica em solução desaerada de NaCl 3% a 25°C, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato Autolab da Ecochemie, PGSTAT 20. Para realização destes testes, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era representado pelas amostras de aço colorido com área de 1 cm^2 , o eletrodo de referência Ag/AgCl 3M e o contra-eletrodo por um fio de platina. A partir dessas curvas, foram obtidos os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e susceptibilidade à corrosão por pites ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$)⁽⁹⁾ para a avaliação da resistência à corrosão das amostras de aço inoxidável colorido em diferentes concentrações de cromo. Para cada concentração de cromo estudada, foram levantadas cinco curvas de polarização.

Os ensaios de resistência ao desgaste por abrasão das amostras de aço inoxidável coloridos foram realizados em uma máquina de abrasão para revestimentos da Suga Test Instruments Co.Ltd., especificada como NUS-ISO3. O ensaio consiste em desbastar o filme pressionando a superfície da amostra, em movimentos de ida e volta, contra um disco de metal revestido com uma fita abrasiva, com uma carga constante.⁽¹⁰⁾ A resistência ao desgaste do revestimento foi avaliada pelo número de movimentos de ida e volta ou ciclos abrasivos necessários para expor o substrato. A área desgastada foi de 3 X 1,2 cm, permitindo uma clara avaliação (por inspeção visual) da exposição do substrato. A carga aplicada foi de 20N e o papel abrasivo utilizado foi o de CrO_3 0,5 μm . Para cada concentração, foram realizados oito ensaios de abrasão.

Os testes de Duncan a 5% de probabilidade⁽¹¹⁾ foram adotados para comparação das médias dos parâmetros morfológicos e de desempenho dos aços inoxidáveis coloridos em diferentes concentrações de cromo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 estão apresentadas imagens típicas adquiridas por microscopia de força atômica do filme de interferência que recobre a superfície das amostras de aço inoxidável coloridas em diferentes concentrações de cromo.

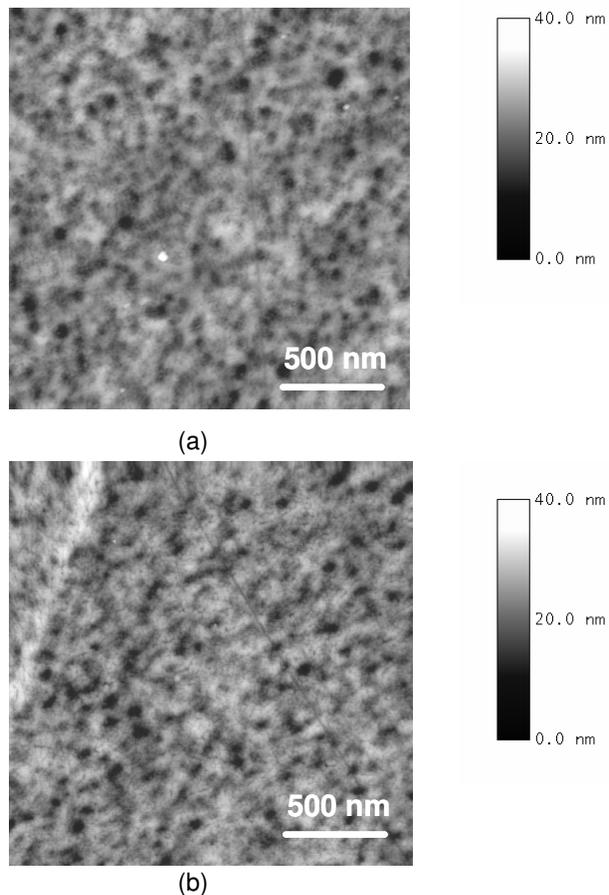


Figura 1. Imagens típicas de MFA da superfície das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado obtidas em concentrações de cromo de: (a) 70g/L e (b) 250g/L.

Em ambas as imagens pode ser observada a presença de poros e descontinuidades associadas a vazios. Resultados semelhantes da morfologia de filmes de interferência obtidos por processo eletroquímico utilizando microscopia de tunelamento e microscopia de varredura de alta resolução já foram relatados na literatura.^(11,12) Junqueira *et al.*,⁽¹²⁾ empregando quantificação de imagens obtidas por microscopia de varredura de alta resolução, encontraram poros com tamanhos próximos a 10 nm. Já Ogura *et al.*,⁽¹³⁾ utilizando microscopia de tunelamento constataram que os filmes de interferência eram constituídos de cristalitos da ordem de 5 nm a 10 nm.

A quantificação dos parâmetros morfológicos, área porosa e rugosidade média quadrática (R_q), obtidos pelo processamento das imagens de MFA estão apresentados na Tabela I.

Tabela 1. Parâmetros morfológicos das amostras de aço inoxidável colorido e diferentes concentrações de cromo.

Concentração de cromo	Área Porosa (%)	Rugosidade R_q (nm)
Baixa	10,5 ^a	3,0 ^x
Alta	9,7 ^a	2,3 ^y

Em cada coluna, médias (7 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Analisando a tabela acima, nota-se que a concentração de cromo da solução de coloração não influenciou significativamente o percentual de área ocupada por poros. Por outro lado, os filmes crescidos em soluções com concentrações de cromo de 70g/L apresentam uma rugosidade maior que aqueles obtidos em 250 g/L, embora essa diferença tenha sido pouco significativa pelo teste de variância a 5% de probabilidade ($p=0,035$). Comparando os valores de rugosidade do aço colorido, obtido nas concentrações de alto e baixo cromo, com o obtido para o substrato ($R_q=0,34\text{nm}$) conclui-se que o processo de coloração eletroquímico aumenta a rugosidade superficial do aço. Um aumento de rugosidade do aço colorido em relação ao substrato foi também observado por Junqueira *et al.*⁽¹⁴⁾ ao estudar as propriedades morfológicas de filmes de interferência pela técnica de microscopia de força atômica.

Na Figura 2 estão representadas curvas típicas de polarização obtidas das amostras de aço coloridas nas duas concentrações em estudo.

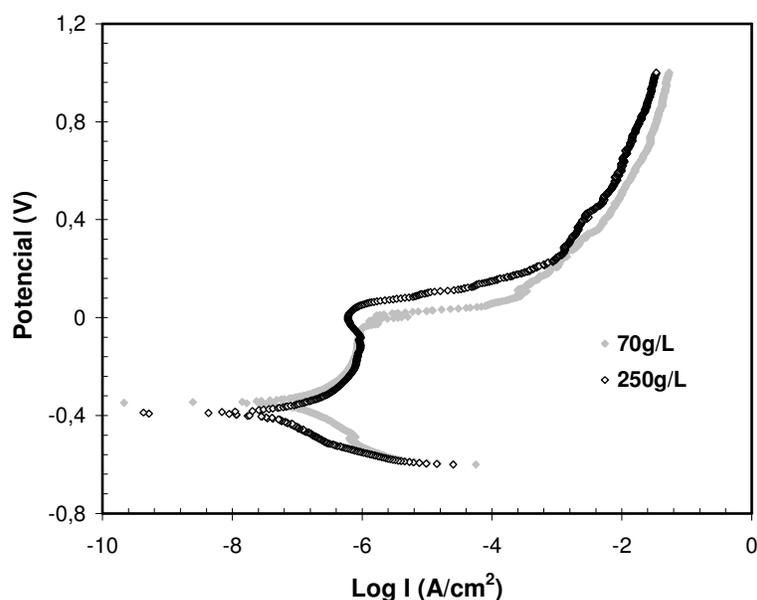


Figura 2. Curvas de polarização típicas obtidas para amostras coloridas em dourado em solução de NaCl 3%.

Os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e susceptibilidade à corrosão por pites ($E_{pite}-E_{corr}$), obtidos a partir das curvas de polarização estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos das amostras de aço coloridas em diferentes concentrações de cromo.

Concentração de cromo	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)	E_{pite} (mV)	$E_{pite}-E_{corr}$ (mV)
Baixa	-325 ^a	63 ^b	-50 ^c	274 ^d
Alta	-365 ^a	45 ^b	94 ^c	459 ^d

Em cada coluna, médias (7repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Na Figura 2, percebe-se que há uma sobreposição das curvas de polarização, indicando um comportamento semelhante frente á corrosão para as amostras de aço colorido em concentração de baixo e alto cromo. Os parâmetros eletroquímicos, E_{corr} , I_{corr} , E_{pite} e $E_{pite}-E_{corr}$, apresentados na Tabela 2 não diferiram significativamente, ao nível de 5%, para ambas as amostras. Dessa maneira, pela técnica de polarização potenciodinâmica pode-se concluir que o comportamento quanto à corrosão dos filmes crescidos em concentrações de alto e baixo cromo é o mesmo.

A resistência ao desgaste por abrasão dos filmes de interferência crescidos em diferentes concentrações de cromo estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resistência à abrasão das amostras de aço inoxidável coloridas em soluções com alta e baixa concentração de cromo.

Concentração de Cromo	Nº de ciclos abrasivos
Baixa	500 ^a
Alta	620 ^a

Em cada coluna, médias (8 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

O número de ciclos abrasivos para exposição do substrato nas amostras coloridas em soluções com alta e baixa concentração de cromo não diferiram significativamente pela análise de variância com 95% de confiança. Esse resultado indica um comportamento semelhante para ambas as amostras quanto à resistência ao desgaste por abrasão.

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão e resistência à abrasão condizem com a literatura,^(4,6,7) uma vez que a porosidade e a rugosidade, fatores diretamente relacionados ao desempenho desses materiais, foram muito próximos para as amostras obtidas nas duas concentrações de cromo estudadas. Dessa maneira, a variação de alta para baixa concentração de cromo da solução de coloração, o que equivale a 72% de redução da quantidade de cromo utilizado no processo, não altera o desempenho do produto. Como consequência direta, esta redução substancial do cromo no processo de coloração propiciará um ganho de desempenho ambiental e ainda uma economia nos custos de reagentes na produção do aço colorido e no tratamento de efluentes do processo produtivo.

4 CONCLUSÃO

A morfologia dos filmes de interferência crescidos por processo eletroquímico não foi influenciada pelas diferentes concentrações de cromo utilizadas no eletrólito. Além disso, não foi percebida diferença significativa no desempenho dos aços inoxidáveis coloridos quando avaliados pela resistência à corrosão e ao desgaste por abrasão. Com isso, conclui-se que é possível colorir aços inoxidáveis pelo processo eletroquímico de corrente pulsada de uma maneira mais sustentável ambientalmente sem comprometer as propriedades do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig pelo apoio financeiro e bolsas concedidas à CROL e RMRJ e à Fundação Gorceix pela bolsa de Mestrado concedida à A.P.A. Manfridini.

REFERÊNCIAS

- 1 EVANS, T. E. Film Formation on Stainless Steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. *Corrosion Science*, v. 17:p.105-124, 1977.
- 2 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, p. 248-254, 1996.
- 3 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 9703991, Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n. 1464, 26 de janeiro de 1999.
- 4 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.
- 5 AERTS, T., DIMOGERANTAKIS, TH., DE GRAEVE, I., FRANSAER, J., TERRYN,H., Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, v 201, p. 7310-7317, 2007.
- 6 HASSANI- OUDRHIRI, F., PRESMANES, L., BARNABÉ, A., TAILHADES, P., Microstructure, porosity and roughness of RF sputtered oxide thin films : Characterization and modelization. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 5796-5802, 2008.
- 7 CREUS, J., MAZILLE H., IDRISSE, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surface and Coatings Technology*, v.130, p. 224-232, 2000.
- 8 JUNQUEIRA, R.M.R., SANTOS, M.R, MANFRIDINI, A.P.A, OLIVEIRA,C.R.O.,Estudo da porosidade de filmes de interferência na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos. In: 62º Congresso Anual da ABM, Vitória, Brasil, 2007.
- 9 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, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 2417-2424, 2003.
- 10 JUNQUEIRA, R.M.R, LOUREIRO C.R.O., ANDRADE, M.S., BUONO, V.T.L, The chemical and mechanical characteristics of thermally aged interference thin films on stainless steel, *Surface & Coatings Technology* (2009), doi:10.1016/j.surfcoat.2009.01.022
- 11 DUNCAN, D.B. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics*, v. 11, p. 1-42,1955.

- 12 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.
- 13 OGURA, K., TSUJIGO, M., SAKURAI, K., YANO, J., Electrochemical Coloration of Stainless Steel and the Scanning Tunneling Microscopy Study, J. Electrochemical Society, v. 140, n.5, p.1311-15, 1993.
- 14 JUNQUEIRA, R.M.R., NEVES, B.R.A., MARQUES, R.G., ANDRADE, M.S., BUONO, V.T.L., OLIVEIRA, C.R., AUCOUTURIER, M., Imagens de filmes de interferência em aços inoxidáveis coloridos obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Matéria 2 (1998) 7 [http// www.Coppe.ufrj.br.81/~notmat/matéria/Vol 2N2artigo 7/artigo.htm](http://www.Coppe.ufrj.br.81/~notmat/matéria/Vol2N2artigo7/artigo.htm).