

# ESTUDO COMPARATIVO DE FILMES INTERFERENTES CRESCIDOS SOBRE AÇO AISI 204 ATRAVÉS DO MÉTODO ELETROQUÍMICO APLICANDO CORRENTE DE ONDA QUADRADA

Lucas Stéphano Viegas <sup>1</sup>  
Jane Zoppas Ferreira <sup>1</sup>

## Resumo

Filmes de óxidos interferentes coloridos agregam melhorias estéticas e podem interferir na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Para fins comparativos, neste trabalho filmes óxidos foram crescidos sobre aço inoxidável AISI 204 através do método eletroquímico. A densidade de corrente foi avaliada através de ensaio em célula de Hull, enquanto o tempo de crescimento e temperatura ideal do sistema foram obtidos através de uma variação sistemática destes parâmetros. A suscetibilidade à corrosão foi avaliada através de ensaios acelerados de exposição à névoa salina e câmara de vapor condensado. Definiu-se a densidade de corrente de 0,3 A/dm<sup>2</sup> e temperatura de 40°C como os melhores parâmetros para o crescimento do óxido interferente. Os ensaios de corrosão apontaram que os filmes óxidos diminuíram a resistência à corrosão do aço, mas sem relação direta com a espessura. A caracterização superficial revelou que os filmes são porosos e rugosos. A composição química mostrou que o processo de coloração produz filmes ricos em cromo.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável; Anodização; Coloração.

## COMPARATIVE STUDY OF INTERFERING FILMS GROWN ON 204 AISI STEEL BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD APPLYING SQUARE WAVE CURRENT

## Abstract

Films of colored interfering oxides add aesthetic improvements and can influence the corrosion resistance of stainless steels. In order to be comparative, in this work oxide films were grown on AISI 204 stainless steel by the electrochemical method. The current density was evaluated by Hull cell, while the growth time and temperature of the system were evaluated by systematically varying of these parameters. Susceptibility to corrosion was evaluated by salt spray and condensed steam chamber tests. The current density was defined by 0.3 A/dm<sup>2</sup> and 40°C as the best parameters for the production of the oxide. The corrosion tests showed that the oxide films reduce the corrosion resistance of steel, but is not related to the thickness. The surface characterization revealed that the films are porous and rough. The chemical composition showed that the coloration process produces films rich in chromium.

**Keywords:** Stainless steel; Anodizing; Coloring.

## I INTRODUÇÃO

A durabilidade e a diversidade de acabamentos superficiais dos aços inoxidáveis são atributos que têm promovido uma aplicação cada vez mais intensa dos mesmos na arquitetura, proporcionando uma atmosfera moderna e sofisticada aos ambientes [1]. Porém, em determinados projetos, a cor cinza metálica do aço inoxidável não é desejada e eles são substituídos por outros materiais de

outras cores. Buscando atender a demanda por materiais com excelentes propriedades de resistência à corrosão e que apresentem apelo para os setores de arquitetura e design, surgiram os aços inoxidáveis com filme óxido interferente crescido na superfície.

A literatura afirma que filmes óxidos coloridos crescidos sobre a superfície de aços inoxidáveis através

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.  
E-mail: lucas.stviegas@gmail.com



do processo de anodização melhoram suas propriedades de resistência à corrosão [2] e, devido ao fenômeno de interferência da luz refletida na interface filme óxido/ar e aço/filme de óxido e conforme a espessura do filme, há o aparecimento de cores do espectro entre bronze e verde. Os processos eletroquímicos empregando soluções ácidas e oxidantes são os mais utilizados por possibilitarem um maior controle do filme óxido, gerando assim cores mais homogêneas [3].

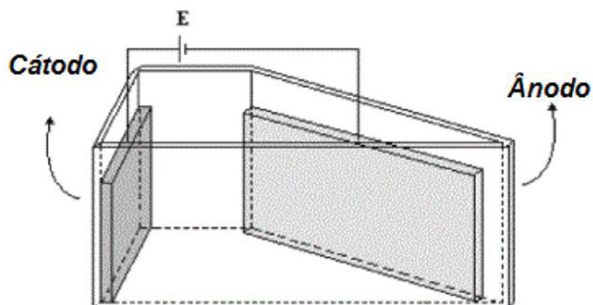
O presente trabalho tem o objetivo de obter peças coloridas em aço inoxidável AISI 204 através do método eletroquímico aplicando corrente de onda quadrada, avaliar a superfície e a resistência à corrosão.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Chapas em aço AISI 204 foram cortadas com dimensões de 50 mm x 60 mm x 1,5 mm para a coloração e dimensões de 150 mm x 60 mm x 1,5 mm para os ensaios em célula de Hull. As peças foram lavadas com acetona, submetidas a limpezas com desengraxante alcalino, secas e então ensaiadas.

A fim de identificar qual a densidade de corrente ideal para a coloração do aço inoxidável, realizou-se ensaio em célula de Hull. Essa célula é utilizada usualmente para eletrodeposição de metais. Entretanto, neste trabalho, ela foi empregada para avaliação do filme óxido formado. Avaliou-se o aspecto visual do filme óxido crescidos sobre a superfície da chapa de aço AISI 204, ligada ao ânodo de uma fonte de corrente. A partir da região do filme com melhor aspecto físico e visual definiu-se a densidade de corrente a ser utilizada nos ensaios de coloração. O esquema da célula de Hull pode ser visto na Figura 1.

O sistema montado para a coloração utiliza duas placas de aço inoxidável AISI 204 como cátodo e, entre elas a uma distância de 4 cm, uma placa do mesmo aço inoxidável ligada ao ânodo da fonte de corrente. A área total exposta do ânodo foi de, aproximadamente, 32 cm<sup>2</sup>. A Figura 2 apresenta o esquema do sistema montado para a coloração.



**Figura 1.** Esquema da célula de Hull utilizada para definir a densidade de corrente.

As propriedades do filme interferente formado sobre a superfície do aço inoxidável estão intimamente ligadas com o tipo de corrente aplicada e o tempo de aplicação [4]. Foi utilizada corrente alternada quadrada com ciclo anódico e catódico de 6 s e 2 s, respectivamente. A fim de obter diferentes cores de filme, o tempo total de coloração variou entre 2,5 e 20 minutos. Para a avaliação da influência da temperatura, fixou-se a densidade de corrente de 0,3 A/dm<sup>2</sup>, definida através do ensaio em célula de Hull. Realizaram-se ensaios de 10 minutos para variar a influência da temperatura na cor formada. Nestes ensaios, a temperatura variou entre 40°C e 80°C a uma taxa de 10°C por ensaio.

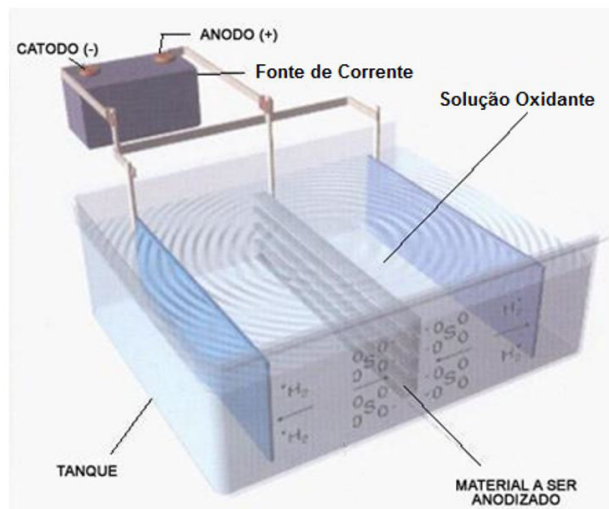
O ensaio em névoa salina visa simular de forma acelerada a exposição em ambiente marítimo, enquanto os ensaios em câmara úmida visam simular ambientes com elevada umidade relativa. Os ensaios de névoa salina e de câmara úmida foram realizados por 1000 horas, conforme as normas ASTM B117 [5] e NBR8095 [6], respectivamente.

A morfologia do óxido foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aplicação de 15kV de tensão e a análise química superficial foi realizada através da fluorescência de raios-x (FRX) com um analisador portátil, com tempo de análise de 40 segundos.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Densidade de Corrente a Partir da Célula de Hull

Através de análise visual, à vista desarmada, verificaram-se as diferenças no filme de óxido crescido no ensaio em Célula de Hull. Definida a região com o melhor aspecto visual e uniformidade de cor, concluiu-se que a densidade de 0,3 A/dm<sup>2</sup> resulta nos filmes de melhor



**Figura 2.** Sistema utilizado para o crescimento de filmes óxidos interferente sobre a superfície do aço inoxidável AISI 204.

qualidade. A Figura 3 apresenta uma peça que representa a triplicata após este ensaio. É possível observar a variação de cor entre a região de alta e baixa densidade de corrente, direita e esquerda da peça, respectivamente. Estes valores extremos de densidades de corrente foram descartas devido a não reprodutibilidade das cores nos ensaios e da falta de uniformidade do filme óxido formado nestas regiões.

Os filmes de óxidos coloridos por interferência foram crescidos utilizando a forma de onda quadrada empregada por Wang e Duh [7] em seu trabalho. Estes autores também sugerem ciclos anódicos e cátodicos com razão de 3 para 1. Assim, utilizou-se ciclos de 6 s anódicos e 2 s catódicos neste trabalho.

Nos demais ensaios (influência de tempo de imersão, temperatura e avaliação de corrosão) utilizou-se a densidade de corrente de 0,3 A/dm<sup>2</sup> na produção das peças a serem avaliadas.

### 3.2 Influências da Temperatura do Banho

Com o aumento da temperatura da produção de peças, ocorre uma dificuldade na reprodução de cores. Além desta dificuldade, notou-se também que as peças produzidas com temperaturas mais elevadas apresentam mais de uma cor na mesma peça. Assim, optou-se por produzir peças em temperatura de 40°C, devido a reprodutibilidade e uniformidade das cores. Esta temperatura foi utilizada na coloração das demais peças produzidas e ensaiadas.

### 3.3 Influências do Tempo de Imersão

A Tabela 1 reúne os diferentes tempos de imersão utilizados para o crescimento do óxido e as diferentes cores resultantes. É possível observar uma gama de cores em curto intervalo de tempo. Peças com menos de 12,5 minutos de anodização apresentam-se tons de dourado e azul. Peças com maior tempo de exposição apresentaram tons de roxo e a partir dos 20 minutos a cor verde. A Figura 4 apresenta



**Figura 3.** Peça em aço inoxidável após ensaio em Célula de Hull.

as peças anodizadas a 40°C por intervalo de 7,5 min (a), 10 min (b) e 20 min (c).

As peças apresentaram a característica de iridescência, pois conforme o ângulo de observação é possível observar diferentes tons cores. Este efeito é mais facilmente observável em peças anodizadas em um maior intervalo. Verificou-se também que o maior tempo de exposição acarreta em uma não uniformidade da cor. Este efeito é facilmente observado nas bordas das peças, isto pode justificado por uma maior densidade de corrente nestas regiões.

### 3.4 Análise Química

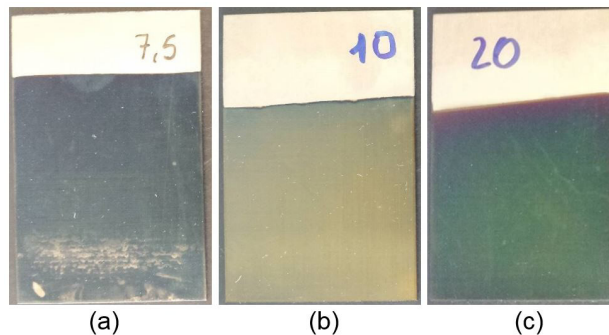
A análise química através da fluorescência de raios-x apontou que os filmes óxidos interferentes são ricos em cromo. As peças coloridas com o filme interferente apresentam um porcentual superior de cromo comparado a amostra inicial, como é possível observar na Tabela 2 que apresenta o porcentual médio, de 3 amostras, do cromo superficial das peças. Nota-se que as peças coloridas por 20 minutos apresentam concentrações de cromo superior as amostras coloridas por 10 minutos, indicando um aumento proporcional ao tempo de ensaio.

**Tabela 1.** Variação da cor sobre a superfície do aço conforme tempo de crescimento do filme óxido interferente

Tempo de Crescimento (min)	Cor formada
2,5	Dourado
5	Marrom-Roxo
7,5	Azul Metálico
10	Azul-Dourado
12,5	Azul-Dourado
15	Bronze
17,5	Roxo
20	Verde metálico

**Tabela 2.** Concentração de cromo superficial por FRX em função do tempo de anodização

	Inicial	10 min	20 min
Cr	14,74	15,15	15,35



**Figura 4.** Peças imersas anodizadas a 40°C por (a) 7,5 min (b) 10 min (c) 20 min.

### 3.5 Análise Microestrutural

A Figura 5 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para as amostras coloridas por 10 e 20 minutos em solução oxidante a 40°C. Através das imagens é possível observar uma variação no aspecto superficial, bem como o crescimento da heterogeneidade conforme maior tempo de produção do filme óxido. Os grãos apresentam tamanho médio de 1  $\mu\text{m}$  para peças produzidas por 10 minutos, Figura 5a e de, aproximadamente, 3  $\mu\text{m}$  para peças produzidas por 20 minutos, Figura 5b.

### 3.6 Ensaios Acelerados de Corrosão

#### 3.6.1 Névoa salina

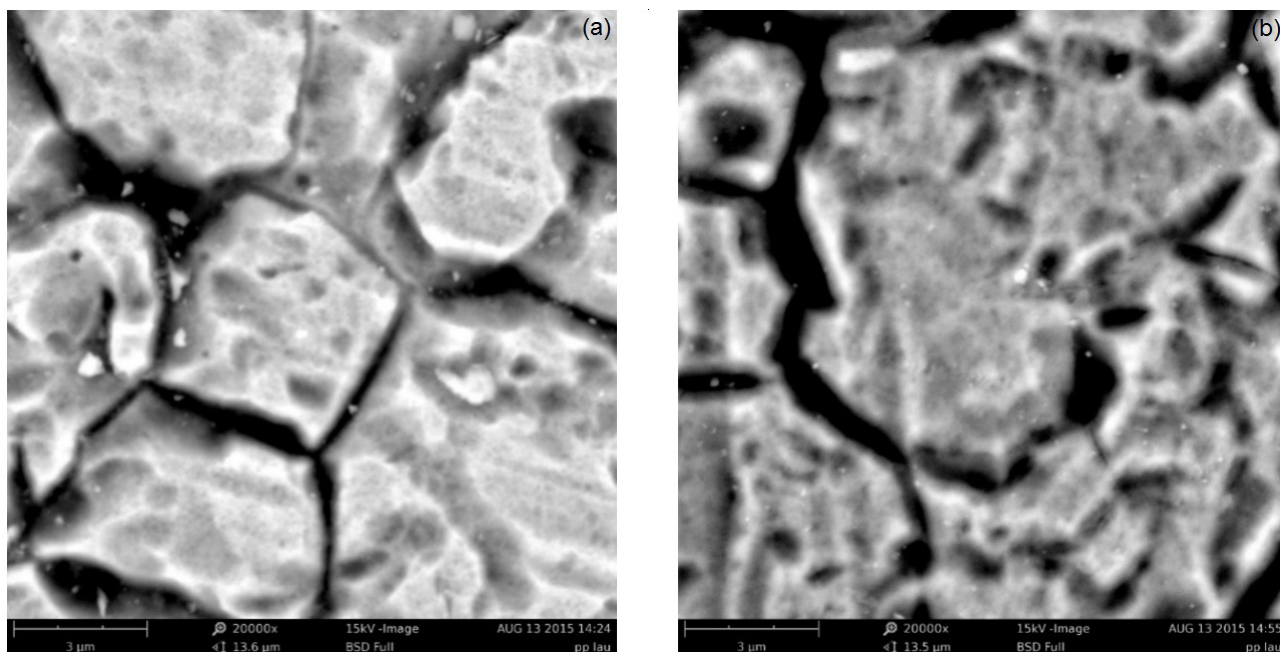
Pode-se observar através da Tabela 3 a evolução do grau de corrosão das peças coloridas por 10, 15 e 20 minutos ensaiadas em névoa salina. A média do grau de corrosão inicial das peças coloridas por 15 minutos foi grau I, evoluindo de grau apenas após 672 horas de ensaio. Não se observou o mesmo comportamento nas peças produzidas

por 20 minutos, que apresentam elevado grau de corrosão a partir do início do estudo.

À vista desarmada, podem-se observar pequenos pontos de corrosão nas peças de 10 minutos e áreas marrons nas peças produzidas por 20 minutos, oriundos do óxido de ferro. Neste ensaio não é possível observar superioridade de resistência à corrosão de determinado grupo. Assim, não se afirma que o método de coloração aumente a resistência à corrosão, mas que esta é da mesma ordem de grandeza das peças sem o filme de óxido interferente crescido.

#### 3.6.2 Câmara úmida

Diferentemente do ensaio em névoa salina, não se encontraram produtos de corrosão na superfície das peças após 720 horas em câmara úmida. Através da análise a vista desarmada das peças, é possível afirmar que não houve indícios de produtos de corrosão nas peças. Não houve perda de brilho ou mudança aparente das cores. Este resultado permite concluir que qualquer das amostras coloridas através do método eletroquímico, durante 720 horas, são resistentes à ambientes com alta umidade relativa.



**Figura 5.** Análise superficial por MEV de peças produzidas por (a) 10 min e (b) 20 min de anodização, aplicação de 15kV e aumento de 20.000x.

**Tabela 3.** Avanço do grau de corrosão para amostra inicial e peças anodizadas por 10 min, 15 min e 20 min em ensaio de névoa salina, segunda norma ASTM B117 [5]

Pc/ t(h)	24	48	96	168	240	336	384	408	432	504	552	672	720
Branco	0	0	0	0	1	3	3	3	3	3	3	3	3
10 min	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4
15 min	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4
20 min	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3



## 4 DISCUSSÃO

Foi possível observar, através do ensaio em célula de Hull, que a densidade de corrente a ser aplicada para o crescimento do filme de óxido deve ficar na faixa entre 0,1 e 0,5 A/dm<sup>2</sup>. Não ocorrendo o crescimento dos filmes em densidades maiores que estas.

Temperaturas abaixo de 40°C resultam em baixa reatividade e baixa eficiência no crescimento do filme. Entretanto, em temperaturas próximas a 100°C, há evaporação da solução oxidante e aparecimento de mais de uma cor [7]. Neste trabalho, a temperatura de 40°C foi definida como a ideal para a produção de peças uniformes.

O método de coloração através da aplicação de corrente com formato de onda triangular produz peças com as cores azul, marrom e verde em tempos de imersão de 16, 24 e 27 minutos, respectivamente [8]. Através da aplicação de corrente com formato de onda quadrado, foi possível produzir peças uma maior gama de cores em menor tempo de coloração.

O aço inoxidável apresenta baixa resistência à corrosão em meios salinos, devido à presença de Cl<sup>-</sup>, pois este íon pode romper o filme de óxido de cromo, levando a produção contínua do óxido. Neste trabalho foi possível observar que

a produção de um filme de óxidos interferentes, ricos em cromo, diminui as propriedades de proteção à corrosão do aço inoxidável.

## 5 CONCLUSÃO

Utilizando uma solução oxidante composta por ácido sulfúrico e ácido crômico foi possível obter uma paleta de cores apenas variando o tempo de exposição das peças a esta solução. Assim, vê-se que o método de coloração eletroquímica utilizando corrente de onda quadrado é efetivo. A repetitividade e a uniformidade das cores formadas confirmam que o método é eficaz para a coloração.

Peças decorativas e estruturais, produzidas em aço inoxidável, são expostas a meios agressivos, como marítimo e urbano, e por conta disso a deterioração é constante, gerando custos de manutenção e fabricação. Através dos ensaios realizados, foi possível observar que a velocidade da oxidação das peças com o filme de óxido em sua superfície foi superior à das peças sem o filme de óxido. Desta forma, o método de coloração eletroquímico utilizando corrente de onda quadrado necessita de um pós-tratamento para a utilização em meios salinos.

## REFERÊNCIAS

- 1 Junqueira RMR, Loureiro CRO. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 coloridos por interferência. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2004 Nov 23-26; São Paulo, Brasil; 2004. São Paulo: ABM; 2007.
- 2 Kikuti E, Bocchi N, Pastol JL, Ferreira MG, Montemor MF, Belo MC, et al. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment, *Corrosion Science*, 2007;49,2303-2314.
- 3 Kuriyama N, Shiib S, Saitoh H, Abe N, Sone Y. Continuous coloring line for stainless steel sheet. *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*. 1991:1012-1017.
- 4 Xu J, Bai X, He F, Fan Y. The growth mechanism of the colored film on the stainless steel studied by <sup>18</sup>O tracing and nuclear reaction analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999;149(1-2):147-152.
- 5 American Society for Testing and Materials. ASTM B117:2011. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken: ASTM; 2011.
- 6 Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8095. Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT; 1983.
- 7 Wang JH, Duh JG. Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method. *Surface and Coatings Technology*. 1995;73:46-51.
- 8 Kikuti E, Conrado R, Bocchi N, Biaggio SR, Rocha-Filho RC. Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2004;15(4), 472-480.

Recebido em: 15 Fev. 2016

Aceito em: 14 Out. 2016