

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JAQUELINE LACERDA DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO ELETROQUÍMICO DE  
COLORAÇÃO POR CORRENTE PULSADA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304  
E ABNT 430**

**BELO HORIZONTE - MG  
2020**

**JAQUELINE LACERDA DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO ELETROQUÍMICO DE  
COLORAÇÃO POR CORRENTE PULSADA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304  
E ABNT 430**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Rosa Maria Rabelo Junqueira.

Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

BELO HORIZONTE – MG  
2020

S586i	<p>Silva, Jaqueline Lacerda da. Influência da temperatura no processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada nos aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430 [recurso eletrônico] / Jaqueline Lacerda da Silva. - 2020. 1 recurso online ( xviii, 92 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Rosa Maria Rabelo Junqueira. Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f.89-92. Bibliografia: f. 82-88.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Aço inoxidável – Teses. 3. Eletroquímica – Teses. I. Junqueira, Rosa Maria Rabelo. II. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p>
CDU: 66.0(043)	



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


**“INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO  
ELETROQUÍMICO DE COLORAÇÃO POR CORRENTE  
PULSADA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304 E ABNT  
430”**

**Jaqueline Lacerda da Silva**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

**272ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12 DE MAIO DE 2020 POR:**

  
-----  
Dr. Geovane Martins Castro  
APERAM


  
-----  
Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes  
DEMET/UFMG



-----  
Prof. Dr. Tulio Matencio  
DQ/UFMG

*Vanessa de Freitas Cunha Lins*

-----  
Profª. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
Coorientadora – DEQ/UFMG

  
-----  
Profª. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira  
Orientadora – UFMG

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por me guiar e proteger nesse longo caminho.

Muitas pessoas contribuíram para a realização desse trabalho, com agradecimento especial:

À Dr<sup>a</sup>. Rosa Maria Rabelo Junqueira, pela orientação, ensinamentos, atenção e por confiar no meu trabalho.

À Dr<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins, pela coorientação, discussões e contribuição para que o trabalho fosse realizado. Estendo meu agradecimento à equipe do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície.

Ao Dr. Geovane Martins Castro, pelo incentivo, confiança, engajamento e colaboração. Agradeço também à empresa APERAM, ao Dr. Tarcísio Reis de Oliveira e toda a equipe do Centro de Pesquisas, que contribuíram com disponibilização de materiais e ensaios, além de compartilhar conhecimento.

À empresa Inoxcolor – Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda pela confiança e suporte, com fornecimento de equipamentos e reagentes, viabilizando a realização deste trabalho.

À Andreia Rocha Canella Carneiro, por compartilhar o conhecimento de forma generosa.

Ao professor Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho do Departamento de Física da UFMG e laboratório de Física das Superfícies da UFMG pela ajuda nos ensaios de XPS.

Ao professor Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG pela ajuda nos ensaios de molhabilidade.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pela disponibilização dos recursos técnicos e conhecimento através da sua equipe de extrema competência.

Ao departamento de Engenharia Química da UFMG, especialmente à secretária Fernanda por responder prontamente minhas dúvidas e colaborar para que a distância não impedisse a realização do trabalho.

Ao meu marido Hélder, pelo apoio incondicional, motivação, paciência e colaboração para suprir as minhas ausências. O seu incentivo foi fundamental.

Às minhas filhas, que apesar de tão pequenas, sempre entenderam meus momentos de trabalho e viagens. Vocês iluminam todos os meus dias.

À minha família, por estarem presentes sempre que precisei, dando suporte a mim e às minhas filhas para a realização desse trabalho. Em especial Eliandra, Ribana, Dora e aos meus pais Juarez e Eronilda.

A todos os amigos que acreditaram e incentivaram, muito obrigada.

## RESUMO

Foi realizada a coloração em dourado dos aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430 utilizando processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada desenvolvido no CETEC (PI 9703991-8), conduzido em diferentes temperaturas. Para compreender a influência da temperatura no tempo de coloração e as propriedades dos filmes de interferência gerados sobre substratos de aços austenítico e ferrítico, variou-se a temperatura da etapa de coloração na faixa de 25°C e 40°C. Foi constatada uma maior velocidade de coloração para o aço ABNT 304, além de uma redução exponencial do tempo de coloração com o aumento da temperatura, reduzindo 36,6% o tempo de coloração do aço ABNT 430 com o aumento de 15°C. Foi possível estimar as equações de velocidades específicas de crescimento dos filmes pelo modelo de Arrhenius. A composição química dos filmes foi estudada através de espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS). A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia óptica, eletrônica de varredura (MEV) e força atômica (MFA). A fração porosa dos filmes encontra-se na faixa de 27 a 29%, sem variação relevante com a temperatura de coloração. A nanodureza do conjugado filme-substrato obtida por nanoindentador acoplado ao MFA diminuiu após o processo de coloração, sendo esta redução mais significativa para os filmes sobre o substrato ferrítico, possivelmente influenciada pelo maior tamanho dos poros destes filmes. Os parâmetros nanomecânicos avaliados mostraram-se independentes da temperatura do processo de coloração. A molhabilidade dos filmes em relação à água e óleo aumentam após a coloração, com o efeito mais pronunciado no aço ABNT 430. A molhabilidade dos filmes diminui com o aumento da temperatura de coloração. O efeito de amplificação de efeito hidrofílico do modelo de Wenzel pode ser verificado nos resultados de nanorugosidade obtidos por MFA, onde o aumento da rugosidade da superfície acompanha uma redução do ângulo de contato com a água. No ensaio de EIS os resultados apresentaram um comportamento frente à corrosão das amostras coloridas um pouco inferior à camada passiva do substrato, mas mantendo o caráter protetivo do filme de interferência, não ocorrendo diferenças significativas entre os substratos ou temperaturas de coloração.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável colorido; velocidade de coloração; coloração eletroquímica, filme de interferência.

## ABSTRACT

The golden coloring of ABNT 304 and ABNT 430 stainless steels was performed using an electrochemical alternating pulsed current method developed at CETEC (PI 9703991-8), conducted at different temperatures. To understand the influence of temperature on the coloring time and the properties of the interference films deposited on substrates of austenitic and ferritic steels, the temperature of the coloring step was varied in the range of 25 ° C and 40 ° C. A higher coloring speed was found for ABNT 304 steel, in addition to an exponential reduction in coloring time with an increase in temperature for ABNT 304 and ABNT 430 steels, the latter being more influenced, reducing 36.6% the time by varying 15° C. It was possible to estimate the equations for specific growth rates of the films using the Arrhenius model. The chemical composition of the films was studied using XPS. The morphology of the films was analyzed by MO, MEV and MFA. The porous fraction of the films is in the range of 27 to 29%, with no relevant variation with the color temperature. The nanohardness of the film-substrate conjugate obtained by a nanoindentator coupled to the MFA decreased after the staining process, this reduction being more significant for the films on the ferritic substrate, possibly influenced by the larger pore size of these films. The nanomechanical parameters evaluated were independent of the temperature of the staining process. The wettability of the films in relation to water and oil increases after staining, with the most pronounced effect on ABNT 430 steel. The wettability of the films decreases with increasing coloring temperature. The amplification effect of the hydrophilic effect of the Wenzel model can be seen in the results of nanorugosity obtained by MFA, where the increase in surface roughness accompanies a reduction in the angle of contact with water. In the EIS test, the results showed a corrosion behavior of the colored samples slightly lower than the passive layer of the substrate, but maintaining the protective character of the interference film, with no significant differences between the substrates or temperature of coloring.

**Keywords:** Colored stainless steel; coloring rate; Interference film; electrochemical coloring process.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Imagens dos perfis de profundidade GDOES de filmes de interferência coloridos em a) marrom, b) azul, c) dourado e d) verde.....	9
<b>Figura 2</b> – Espessura dos filmes coloridos medidos pela técnica de GDOES.....	10
<b>Figura 3</b> - Sistema tridimensional de coordenadas cromáticas CIE L*a*b* e L*C*h* .....	11
<b>Figura 4</b> – Micrografias de filme de óxido colorido, mostrando (a) grãos em escala de 20 $\mu\text{m}$ , e o padrão intragranular (b) em escala de 200 nm.....	15
<b>Figura 5</b> – Perfil do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida.. ..	19
<b>Figura 6</b> - Borda de uma gota de líquido com um ângulo de contato $\Theta$ sobre uma superfície sólida.. ..	20
<b>Figura 7</b> - Representação das condições de molhamento homogêneo (a) e heterogêneo (b). A rugosidade da superfície foi representada pelas protuberâncias. ....	23
<b>Figura 8</b> - Potencial de pico catódico versus número de ciclos de corrente alternada, em diferentes temperaturas.....	25
<b>Figura 9</b> - Ciclos de corrente alternada aplicados no processo de coloração (tempo de coloração) versus temperatura do processo, para obtenção de aço inoxidável colorido em diferentes tonalidades.....	28
<b>Figura 10</b> - (a) Comprimento médio vertical dos nanotubos obtidos a partir de imagens de MEV de cortes transversais de matrizes verticais de nanotubos AZO sintetizados em diferentes temperaturas, tendo a como função do tempo de crescimento em várias temperaturas. ....	30
<b>Figura 11</b> - Sistema experimental utilizado para o tratamento de coloração das amostras, mostrando contra-eletrodo e eletrodo de trabalho imersos na solução sulfocrômica, em um banho com temperatura controlada. ....	32
<b>Figura 12</b> - Registro do ensaio de molhabilidade de uma gota de água sobre a superfície do aço inoxidável ABNT 304 colorido a 25°C. ....	35
<b>Figura 13</b> - Registro fotográfico de amostras de aço inoxidável austenítico coloridas em dourado. Da esquerda para a direita: padrão de referência comercial dourado, e amostras coloridas à 30°C, 35°C e 40°C, respectivamente. ....	40

<b>Figura 14</b> - Registro fotográfico de amostras de aço inoxidável ferrítico coloridas em dourado. Da esquerda para a direita: padrão de referência comercial dourado, e amostras coloridas à 35°C e 40°C, respectivamente. ....	41
<b>Figura 15</b> – Tempo de coloração em função da temperatura da solução para obtenção da cor dourada no aço inoxidável. ....	42
<b>Figura 16</b> – Gráfico de Arrhenius para a taxa de crescimento do filme de interferência para os aços inoxidáveis versus o recíproco da temperatura de coloração. ....	43
<b>Figura 17</b> – Gráfico de potencial do aço austenítico ABNT 304L em ácido sulfúrico 93,5% m/m a 60°C como função do tempo, representado em (a) oscilações típicas ativa/passiva e (b) reações dominantes em uma oscilação simples. ....	45
<b>Figura 18</b> – Hipótese de comportamento do aço austenítico ABNT 304L em ácido sulfúrico 93,5% m/m a 60°C com cobertura de sal de níquel estabilizado. ....	46
<b>Figura 19</b> – Curvas típicas de polarização eletroquímica dos substratos do aço austenítico ABNT 304 e aço ferrítico ABNT 430 em solução sulfocrômica, em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1,7mV/s. ....	47
<b>Figura 20</b> – Micrografias típicas realizadas com ampliação de 200 x , com ataque químico para determinação do tamanho de grão do substrato. Substrato do aço ABNT 304 (à esquerda) ; substrato do aço inoxidável ABNT 430 (à direita). ....	48
<b>Figura 21</b> – Imagens típicas de MEV do aço austenítico ABNT 304 colorido à 40°C (à esquerda) e ferrítico ABNT 430 colorido à 40°C (à direita). ....	48
<b>Figura 22</b> – Imagens típicas de MEV de seções transversais das amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em diferentes temperaturas, sendo (a) ABNT 430 40°C, (b) ABNT 304 40°C, sendo a parte à esquerda do filme o substrato. ....	50
<b>Figura 23</b> – Resultados de rugosidade média quadrática obtidos por perfilômetro de contato. ....	51
<b>Figura 24</b> – Perfis 2D e 3D obtidos com perfilômetro de contato. ....	52
<b>Figura 25</b> – Perfis 3D do aço inoxidável ABNT 430 obtidos com perfilômetro de contato. ....	53
<b>Figura 26</b> – Perfis 3D do aço inoxidável ABNT 304 obtidos com perfilômetro de contato. ....	53
<b>Figura 27</b> – Imagens típicas de AFM do aço austenítico ABNT 304, sendo (a) imagens do substrato e (b) imagens do filme colorido à 40°C. ....	54

<b>Figura 28</b> – Imagens típicas de AFM do aço ferrítico ABNT 430, sendo (c) imagens do substrato e (d) imagens do filme colorido à 40°C.....	54
<b>Figura 29</b> – Imagens típicas de AFM 3D do aço ferrítico ABNT 430, sendo (a) amostra do filme colorido à 40°C e (c) imagens do substrato, e do aço austenítico ABNT 304 , sendo (b) amostra do filme colorido à 40°C e (d) imagens do substrato. ....	55
<b>Figura 30</b> – Rugosidade média quadrática (Rq) dos substratos dos aços inoxidáveis e das amostras coloridas à 40°C, obtidos através de MFA. ....	56
<b>Figura 31</b> – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C. ....	57
<b>Figura 32</b> – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita). ....	58
<b>Figura 33</b> – Micrografias ópticas típicas da borda de coloração do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C. ....	58
<b>Figura 34</b> – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C. ....	59
<b>Figura 35</b> – Micrografias típicas de microscopia óptica do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 30°C, sem realização da etapa de fixação (à esquerda) e com realização da etapa de fixação (à direita). ....	60
<b>Figura 36</b> – Micrografias típicas de MEV do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 40°C, com realização da etapa de fixação, identificando local da ocorrência de “bolhas” (à esquerda). A micrografia óptica em detalhe (à direita) evidencia o perfil de craquelamento no local. ....	60
<b>Figura 37</b> – Imagens típicas de MEV da superfície de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em diferentes temperaturas, sendo (a) ABNT 430 25°C, (b) ABNT 430 40°C, (c) ABNT 304 25°C, (d) ABNT 304 40°C. ....	61
<b>Figura 38</b> – Espectro XPS de baixa resolução da amostra ABNT 430 25°C. ....	63
<b>Figura 39</b> – Espectro XPS de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s). As letras A e B correspondem às amostras ABNT 430 25°C e ABNT 430 40°C, respectivamente. ....	64
<b>Figura 40</b> – Curvas típicas de força-deslocamento do aço ABNT 430 colorido à 25°C e do substrato, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA. ....	65

<b>Figura 41</b> – Módulos de Elasticidade das amostras de ABNT 304 e ABNT 430 coloridos a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN.....	66
<b>Figura 42</b> – Profundidade máxima de penetração nos filmes coloridos por interferência a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN utilizando penetrador Berkovich .....	67
<b>Figura 43</b> – Nanodureza nos filmes coloridos por interferência a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN utilizando penetrador Berkovich .....	67
<b>Figura 44</b> – Imagem típica do ângulo de contato entre a superfície e uma gota de água. As letras (a) e (b) correspondem às amostras ABNT 430 Substrato e ABNT 430 40°C, respectivamente. ....	69
<b>Figura 45</b> – Valores médios do ângulo de contato das amostras para avaliação molhabilidade em água. ....	69
<b>Figura 46</b> – Imagens típicas do ângulo de contato entre a superfície das amostras de aço inoxidável e uma gota de óleo. As letras (a) e (b) correspondem às amostras ABNT 430 Substrato e ABNT 430 40°C, respectivamente.....	70
<b>Figura 47</b> – Valores médios do ângulo de contato das superfícies com uma gota de água e da rugosidade média quadrática (Rq) obtida por perfilometria para substratos e amostras coloridas em diferentes temperaturas.....	71
<b>Figura 48</b> – Valores médios do ângulo de contato das superfícies com uma gota de água e da rugosidade média quadrática (Rq) obtida por MFA para substratos e amostras coloridas em diferentes temperaturas.....	72
<b>Figura 49</b> – Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços ABNT 304 em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do substrato e temperatura de coloração.....	74
<b>Figura 504</b> – Diagrama de Nyquist com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos, em NaCl 3,5% m/v. ....	75
<b>Figura 51</b> – Diagrama de Nyquist, em detalhe, com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas.....	76
<b>Figura 52</b> – Diagrama de Bode com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos.....	77

- Figura 53** – Diagrama de Bode com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos.....78
- Figura 54** – Micrografias típicas de microscopia óptica do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C.....92

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição química das amostras (% em massa) .....	31
<b>Tabela 2</b> – Determinação numérica de cor das amostras após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente .....	39
<b>Tabela 3</b> – Determinação numérica de brilho das amostras após a coloração e variação em relação a uma amostra colorida industrialmente .....	40
<b>Tabela 4</b> – Tamanho de grão dos substratos, analisados conforme a norma ASTM E-112.....	48
<b>Tabela 5</b> – Espessura dos filmes de interferência sobre diferentes substratos, coloridos na temperatura de 40°C.....	49
<b>Tabela 6</b> – Área porosa e diâmetro do poro das amostras coloridas a 25°C e 40°C	62
<b>Tabela 7</b> – Determinação estequiométrica das amostras medidas a partir das áreas dos picos dos espectros de XPS nas principais regiões de energia: C(1s), O(1s), Fe(2p) e Cr(2p).....	63
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros nanomecânicos obtidos por penetração instrumentada em MFA dos substratos e dos seus respectivos conjugados filmes de interferência-substrato.....	66
<b>Tabela 9</b> – Ângulos de contato medidos entre a superfície das amostras estudadas e uma gota de óleo.....	70
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de impedância para os aços inoxidáveis coloridos à 25°C, 40° e substrato, em solução de NaCl 3,5% m/v. ....	73
<b>Tabela 12</b> – Determinação numérica de cor das amostras DO AÇO ABNT 304 após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente.....	89
<b>Tabela 13</b> – Determinação numérica de cor das amostras do aço ABNT 430 após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente.....	90

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

**ABNT 304** - Aço inoxidável austenítico

**ABNT 430** - Aço inoxidável ferrítico

**AFM** - Microscopia de força atômica

**AISI** - American Iron and Steel Institute

**CETEC** - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

**EDX** - Espectroscopia de raio X por dispersão em energia

**EPI** - Ensaio de nanoindentação por penetração instrumentada

**FESEM** - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

**FTIR** - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

**GDOES** - Espectrometria de emissão óptica por centelhamento

**HCl** – Ácido clorídrico

**H<sub>2</sub>** – Gás hidrogênio

**INCO** - International Nickel Company

**MET** - Microscopia eletrônico de transmissão

**MFA** - Microscopia de Força atômica

**MEV** - Microscopia eletrônico de varredura

**MEV-FEG** - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo

**MO** – Microscopia óptica

**M** - Elemento de liga presente no aço inoxidável

**M<sup>z+</sup>** - Cátion Metálico

**MpCrqOr** - Filme de interferência

**NaCl** – Cloreto de sódio

**Ra** - Rugosidade média aritmética

**Rz** - Rugosidade média aritmética nos cinco picos mais altos e vales mais baixos

**Rq ou Rsm** - Rugosidade média quadrática

**Rp** - Resistência à polarização

**SAXS** - Espalhamento de raio X de baixo ângulo

**XPS** - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	OBJETIVO.....	3
2.1.	Objetivo geral .....	3
2.2.	Objetivos específicos.....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1.	Características dos aços inoxidáveis.....	4
3.1.1.	Os aços inoxidáveis austeníticos .....	4
3.1.2.	Os aços inoxidáveis ferríticos.....	5
3.2	Mecanismo de formação dos filmes de interferência nos processos químicos e eletroquímicos de coloração .....	6
3.3.	Caracterização dos filmes de interferência.....	8
3.3.1	Cor.....	8
3.3.2.	Composição e morfologia dos filmes coloridos por interferência.....	12
3.3.3.	Desempenho mecânico dos filmes de interferência .....	17
3.3.4.	Resistência à corrosão .....	17
3.3.5.	Molhabilidade dos filmes .....	18
3.3.6.	Influência da rugosidade na molhabilidade dos filmes .....	20
3.3.7.	Influência da heterogeneidade química na molhabilidade.....	21
3.3.8.	Influência da molhabilidade na característica anti-impressão digital .....	24
3.4.	Influência da temperatura no tempo de coloração.....	25
3.5.	Influência da temperatura na morfologia e resistência à corrosão .....	26
3.6.	Cinética do processo eletroquímico de crescimento de filme .....	27
4.	METODOLOGIA.....	31
4.1.	Preparação de amostras .....	31
4.1.1.	Velocidade de coloração .....	32
4.2.	Caracterização dos filmes de interferência.....	32
4.2.1.	Determinação numérica da cor e brilho .....	32
4.2.2.	Perfilometria .....	33
4.2.3.	Molhabilidade .....	34
4.2.4.	Microscopia óptica.....	35
4.2.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	35
4.2.6.	Microscopia de força atômica.....	36

4.2.7.	Espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raio x .....	37
4.2.8.	Impedância eletroquímica.....	37
4.2.9.	Polarização eletroquímica .....	37
4.3.	Análise estatística.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1.	Coloração do aço inoxidável.....	39
5.2.	Velocidade do processo de coloração.....	41
5.2.1.	Influência do níquel no comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis .	44
5.2.2.	Polarização eletroquímica dos substratos .....	46
5.3.	Espessura dos filmes .....	49
5.4.	Microrugosidade e nanorugosidade do filme de interferência .....	50
5.4.1.	Microrrugosidade.....	50
5.4.2.	Nanorugosidade .....	54
5.5.	Microscopia óptica.....	56
5.5.1.	Influência do processo de fixação na rugosidade.....	59
5.6.	Porosidade .....	60
5.7.	Composição química .....	62
5.7.1.	Espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raio x .....	62
5.8.	Nanodureza e módulo de elasticidade .....	64
5.9.	Molhabilidade dos filmes de interferência.....	68
5.10.	Caracterização eletroquímica por impedância.....	72
6.	CONCLUSÕES .....	79
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	81
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
	APÊNDICE A – Dados de análise de cor e brilho das amostras individuais. ....	89
	APÊNDICE B – Planejamento experimental das amostras.....	91
	APÊNDICE C – Imagens de microscopia óptica .....	92

## 1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de aço inoxidável está aumentando a uma taxa superior a 5% ao ano, sendo este material utilizado em um número cada vez maior de aplicações nos setores alimentícios, bebidas, mineração e automotivo, assim como na arquitetura (INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM, 2019).

O uso de aços inoxidáveis recobertos com filmes de interferência, formados majoritariamente de óxido de cromo, produzem uma coloração na superfície desses materiais devido à interferência da luz refletida na película de óxido / ar e nas interfaces do filme de aço / óxido, sendo extremamente interessantes sob o ponto de vista arquitetônico e tecnológico, conferindo um aspecto diferenciado à superfície.

Uma ampla variedade de cores de interferência pode ser obtida conforme a espessura do filme, incluindo marrom, azul, dourado, púrpura e verde, nesta sequência, com o aumento de décimos de nanômetros até aproximadamente metade de um micrômetro de espessura.

Características importantes para um filme de revestimento são cores uniformes, adesão e alta resistência à corrosão, sendo que o aço inoxidável colorido tem apresentado excelentes resultados em relação a essas propriedades.

Muitos trabalhos focaram o estudo do processo de coloração e sua influência nas propriedades do aço inoxidável austenítico, material muito utilizado em equipamentos e tubos para a indústria devido à sua excelente durabilidade e resistência à corrosão.

O aço inox ferrítico possui bom comportamento frente à corrosão sendo muito utilizado na construção civil e arquitetura, na fabricação de utensílios domésticos e eletrodomésticos, com custo mais vantajoso em relação ao aço inoxidável austenítico devido à sua composição química, especialmente em relação a maior concentração de níquel presente neste último.

Apesar do seu apelo comercial, o aço inoxidável ferrítico ABNT 430 apresenta poucos estudos de crescimento de filme de óxido sobre sua superfície, sendo um desses estudos realizados por Corredor et al. (2014), que desenvolveram em laboratório um método fotocatalítico para a coloração de aço inoxidável ABNT 430, com uma etapa eletroquímica em solução sulfocrômica e outra etapa fotoquímica na mesma solução eletrolítica em potencial de circuito aberto e sob

iluminação de luz visível, obtendo um filme de interferência de cor dourada cerca de duas horas após o início do processo de coloração.

Embora o aço inoxidável austenítico tenha vantagens técnicas, a grande flutuação de preços do níquel bem como as boas propriedades do aço inoxidável ferrítico tornam este último muito atrativo para o desenvolvimento de novas aplicações.

Diante deste contexto, este estudo visa compreender a influência da temperatura no tempo de coloração bem como nas propriedades dos filmes de interferência gerados sobre substratos de aços inoxidáveis ferrítico e austenítico, utilizando processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada desenvolvido na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (PI 9703991-8) e licenciado para a empresa Inoxcolor – Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda (CETEC, 1999). Neste trabalho o processo eletroquímico da PI 9703991-8 foi conduzido em diferentes temperaturas, variando de 25 a 40°C, para estudar a influência do aquecimento do banho de coloração na velocidade do processo de coloração em diferentes substratos bem como o efeito em suas propriedades físicas, morfológicas e mecânicas nos filmes de interferência gerados.

## 2. OBJETIVO

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desse trabalho é estudar a influência da temperatura no tempo de coloração de um processo eletroquímico de corrente pulsada (PI 9703991-8) na faixa de 25 a 45°C e as propriedades dos filmes de interferência crescidos em substratos de aços inoxidáveis austenítico e ferrítico.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Colorir amostras de aço inoxidável ABNT 304 na cor dourada por processo eletroquímico (PI 9703991-8) nas temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.
- Colorir amostras de aço inoxidável ABNT 430 na cor dourada, pelo mesmo processo eletroquímico utilizado para o ABNT 304 nas temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.
- Quantificar o tempo para realizar a coloração e estudar a influência da temperatura na velocidade do processo para cada tipo de aço inoxidável;
- Avaliar as cores e brilho obtidos pelo processo de coloração;
- Estudar a morfologia dos aços inoxidáveis coloridos austenítico e ferrítico obtidos nas diferentes temperaturas;
- Estudar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis coloridos austenítico e ferrítico obtidos nas diferentes temperaturas;
- Avaliar o comportamento frente à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos austenítico e ferrítico obtidos nas diferentes temperaturas;
- Avaliar a molhabilidade dos filmes de interferência, considerando a influência do tipo de substrato e das temperaturas de coloração.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo contendo no mínimo cerca de 10,5% de Cr, o que atribui a este aço excelente resistência à corrosão devido à formação de uma camada passiva protetora (GENTIL, 2011). A adição de outros elementos à esta liga permite uma variação de propriedades morfológicas, mecânicas, tribológicas, térmicas e de resistência à corrosão, contribuindo para seu uso nas mais diversas aplicações.

##### **3.1.1. Os aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos são aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas (CFC). São ligas de ferro-cromo-níquel contendo tipicamente 16 a 26% (m/m) de cromo e 7 a 22% (m/m) de níquel, com baixo teor de carbono (GENTIL, 2011).

Os aços inoxidáveis austeníticos, dos quais o aço ABNT 304 (18%Cr-8%Ni) é o mais popular, têm excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade, elevada tenacidade e boa soldabilidade, sendo também apropriado para aplicações à temperatura ambiente, em altas temperaturas e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais (SILVA; MEI, 2009). O aço inoxidável ABNT 304 é um material com grandes possibilidades em suas aplicações, sendo encontrado em nossas casas (utensílios como garfo ou panela, por exemplo) e também na indústria, em aplicações de grande responsabilidade tais como elementos estruturais, tubos e equipamentos. Um dos problemas enfrentado pelo ABNT 304 (e o mesmo ocorre com outros aços inoxidáveis) é a ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, Cl<sup>-</sup>. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, por frestas e sob tensão. Dessas três formas de corrosão, os aços ferríticos também são propensos às duas primeiras e podemos dizer que, em geral, os aços austeníticos possuem maior resistência que

os aços ferríticos à corrosão por pites e em frestas devido à ação do níquel, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado por estas formas de corrosão (McCAFFERTY, 2009).

### **3.1.2. Os aços inoxidáveis ferríticos**

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas ferro-cromo contendo de 10,5% a 27% (m/m) de cromo com baixo teor de carbono, aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), apresentam boa resistência à corrosão em meios menos agressivos, boa ductilidade e razoável soldabilidade (GENTIL, 2011).

Uma vez que os aços inoxidáveis ferríticos contêm pouco ou não contêm níquel, seu custo se torna mais baixo e mais estável do que o dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo seu uso de grande interesse econômico (INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM, 2007). Os aços inoxidáveis ferríticos possuem grande resistência a corrosão sob tensão, apresenta fácil conformação e soldáveis com alguns cuidados especiais (SILVA; MEI, 2009).

A maioria das propriedades físicas e mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos são definidas pela estrutura cristalina CCC, incluindo temperatura de transição dúctil e frágil, plasticidade, expansão térmica e condutividade, texturização e orientação de grãos. O aço inoxidável ferrítico apresenta normalmente uma estrutura ferrita monofásica, que é estável a qualquer temperatura, ou de uma estrutura duplex de ferrita / austenita ou ferrita/martensita dependendo do caminho de solidificação. (AMUDA; AKINLABI; MRIDHA, 2016).

Embora os ferríticos sejam uma ampla gama de aços cromo, a microestrutura e as propriedades são influenciadas principalmente pelos teores de cromo e carbono. Além disso, o tamanho do grão pode modificar o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis como consequência da variação na densidade de contornos de grão (TORRES; CORREA; ANTUNES, 2016).

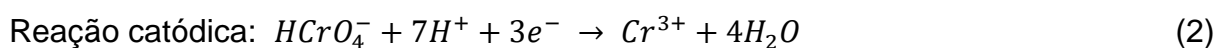
O mais popular dos aços ferríticos é o ABNT 430. Com cromo entre 14 e 18%, é um material com ótima resistência à corrosão, excelente resistência à oxidação em temperaturas de até 815°C (temperatura de trabalho contínuo em ar seco), excelente resistência à fluência, menor expansão térmica, maior condutividade térmica (DAVIS, 1996). Sua capacidade de estampagem também é boa, mas sua

maior limitação para a utilização é a soldabilidade do mesmo. As soldas nesse aço são frágeis e de menor resistência à corrosão, podendo a soldabilidade ser melhorada com a adição de elementos estabilizadores como o titânio ou o nióbio, que possuem grande afinidade química com o carbono formando carbonetos desses elementos, evitando a formação da fase martensítica, a precipitação de carbonitretos de cromo e prevenindo o crescimento de grão nas regiões adjacentes à solda. A resistência à corrosão também pode ser melhorada com a adição de molibdênio na liga (AMUDA; AKINLABI; MRIDHA, 2016).

### 3.2. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE INTERFERÊNCIA NOS PROCESSOS QUÍMICOS E ELETROQUÍMICOS DE COLORAÇÃO

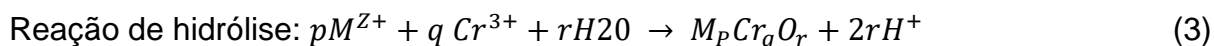
O processo de formação de filmes de interferência sobre substrato de aço inoxidável foi desenvolvido pela INCO (International Nickel Company) na década de 1970 ao imergir o aço em uma solução de ácido crômico e sulfúrico a uma temperatura de 80°C, um pouco inferior à temperatura de ebulição da solução. Uma fina camada de óxido de cromo se forma no aço inoxidável, podendo ser obtida cores que variam de bronze, azul, dourado, púrpura e verde, controlando a espessura da camada de óxido formada. Após o processo de coloração na solução altamente oxidante, o aço inoxidável é lavado e recebe um tratamento catódico para endurecimento da camada de óxido formada (WANG; DUH; SHIH, 1996).

Evans (1977) afirma que o filme é formado por um processo de dissolução e precipitação. A formação de uma película de interferência colorida em aço inoxidável em solução aquosa de  $\text{CrO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a quente ocorre devido à solução rica em cromo e altamente oxidante, onde o aço atinge a região transpassiva e dissolve-se anodicamente, acompanhado de uma reação catódica de redução do ácido crômico. O filme em si é formado por uma reação de hidrólise, envolvendo ambos os íons metálicos produzidos pela dissolução do aço e redução do cromo conforme equações 1 e 2:





O filme comporta-se como uma membrana porosa, permitindo a difusão em fase líquida do produto de dissolução do aço através dele, sendo formado por uma reação de hidrólise (equação 3):



$$zp + 3q = 2r$$

Na reação anódica M representa os constituintes da liga metálica presentes no aço tais como Fe, Cr, Mn, etc. e  $M^{Z+}$  corresponde ao íon formado na dissolução anódica.

O crescimento de filme de interferência é realizado em solução altamente oxidante, em presença de cromo, sendo que em temperatura ambiente ou em baixa concentração de agentes oxidantes a reação redox não ocorre (OGURA; LOU; NAKAYAMA, 1996). Muitos métodos foram estudados para o espessamento do filme, podendo ser realizado por oxidação (EVANS, 1977), oxidação térmica em altas temperaturas (DUARTE et al., 2014), oxidação eletroquímica (OGURA; LOU; NAKAYAMA, 1996; JUNQUEIRA et al., 2006; CHENG et al., 2008), oxidação com irradiação ultrasônica (CHENG; XUE; JU, 2018) ou induzida por laser (VEIKOA et al., 2016; QU et al., 2018).

Devido à elevada temperatura para que o processo de coloração do aço inoxidável seja termodinamicamente viável, o processo de oxidação química favorece a geração de vapores ácidos, uma preocupação ambiental e de saúde. O surgimento dos processos eletroquímicos possibilitou a realização do processo de coloração à temperatura ambiente, com redução do potencial poluidor, maior controle do processo, redução de custos de produção, maior homogeneidade da cor, além de outros benefícios. A Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC desenvolveu um processo de coloração utilizando processo eletroquímico por corrente pulsada em solução sulfocrômica, permitindo a coloração à temperatura ambiente, gerando a patente PI 9703991-8 publicada em 1999 (CETEC, 1999). Esta tecnologia foi transferida exclusivamente para a empresa InoxColor – Aços Coloridos Ltda, sendo esta a pioneira na América do Sul a produzir aço inox colorido em escala industrial.

Junqueira et al. (2018) avaliaram o uso de soluções alternativas livres de cromo para coloração de aço inoxidável por um método eletroquímico como uma

alternativa para evitar a presença de Cr (VI) para alcançar um novo processo ambientalmente amigável. A morfologia e a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos a partir da solução de vanadato de sódio foram avaliadas comparativamente com uma amostra colorida em solução de molibdato de sódio contendo cromo e em solução sulfocrômica utilizada atualmente para coloração no processo industrial. O comportamento de resistência à corrosão das amostras coloridas foi avaliado utilizando-se polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O aço colorido em uma solução com molibdato de sódio apresentou a menor resistência à corrosão, além de apresentar uma película mais porosa e heterogênea do que as outras amostras de aço coloridas com soluções de vanadato e sulfocrômicas. Um processo eletroquímico usando uma solução de vanadato de sódio pode ser uma alternativa livre de cromo para aplicação industrial.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE INTERFERÊNCIA

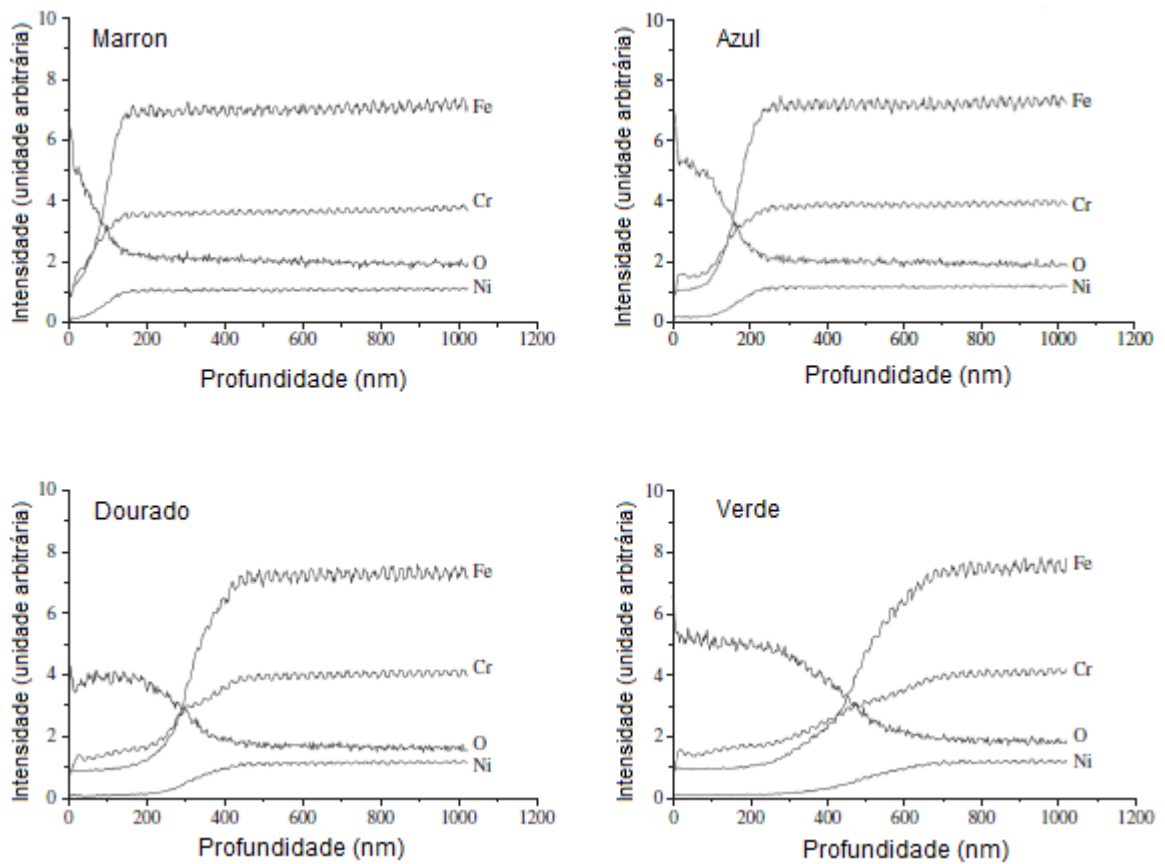
#### 3.3.1 Cor

Um dos principais atributos do filme de interferência formado sobre o substrato do aço inox é a coloração, permitindo um uso de “*design*” único. As cores do aço inoxidável são produzidas a partir da interferência da luz refletida na película de óxido/ar e o aço/óxido, variando suas cores entre o marrom, azul, dourado, púrpura e verde, nessa ordem, de acordo com o aumento da espessura dos filmes que variam 80 a 500 nm (JUNQUEIRA et al, 2009). As cores são resultantes da interferência luminosa com o filme transparente crescido sobre a superfície do aço inoxidável, ocorrendo interferências construtivas e destrutivas, resultando no aparecimento de cores, que variam de acordo com a espessura da camada de óxidos (EVANS, 1977).

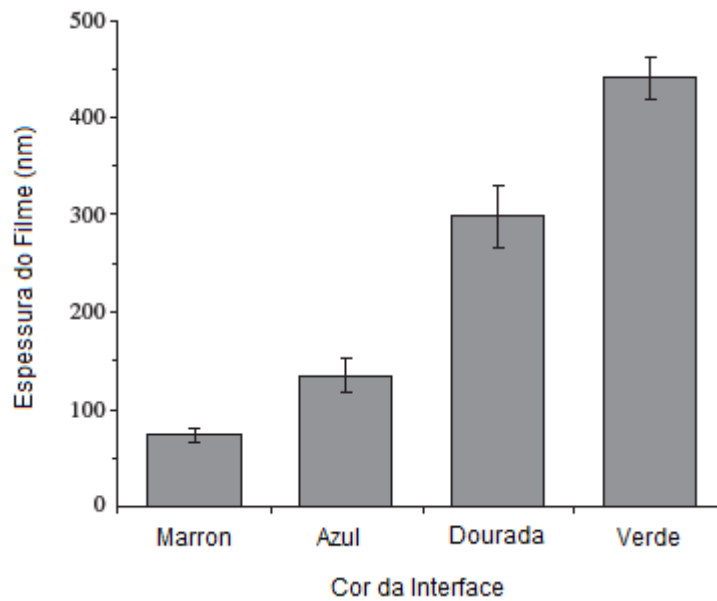
Um grande problema dos processos de coloração por oxidação química é a reprodutibilidade das cores, sendo que o processo de oxidação eletroquímica mostrou-se mais eficaz, com obtenção de cores homogêneas, podendo ser utilizado em escala industrial (CHENG et al., 2008).

Junqueira et al. (2008) investigaram a espessura dos filmes formados por espectrometria de emissão óptica por centelhamento (GDOES), considerando a

espessura do filme como a distância da origem até a interseção dos traços de ferro e oxigênio no gráfico do perfil de profundidade. Conforme pode ser observado nas Figura 1 e Figura 2 ocorreu um aumento significativo na espessura do filme, variando de aproximadamente 70 nm para a cor marrom a 440 nm para a cor verde, confirmando os resultados obtidos por Evans (EVANS et al, 1973 apud JUNQUEIRA, 2008), que utilizou espectrometria de refletância, estimando uma espessura de 400 nm para o filme de interferência da amostra verde.



**Figura 1** – Imagens dos perfis de profundidade GDOES de filmes de interferência coloridos em a) marrom, b) azul, c) dourado e d) verde. Fonte: JUNQUEIRA et al. (2008).

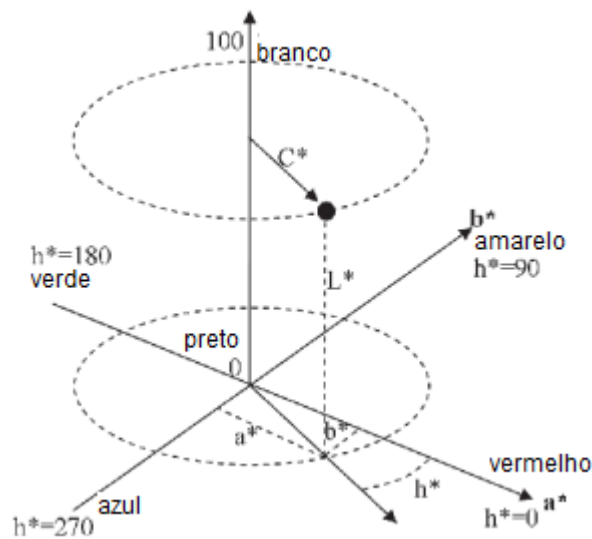


**Figura 2** – Espessura dos filmes coloridos medidos pela técnica de GDOES. Fonte: JUNQUEIRA et al. (2008).

A caracterização das cores e a compreensão do mecanismo de mudança e regularidade das cores são vitais para controle de qualidade e aplicação do aço inoxidável colorido. Estímulos de cores com diferentes distribuições espectrais podem ser parecidos. Uma função importante da colorimetria é determinar quais estímulos são parecidos para certo observador com um determinado conjunto de funções de correspondência de cores. Isto é realizado calculando um conjunto de três valores para cada estímulo. Várias especificações numéricas para cores podem ser encontradas, sendo o mais clássico e internacionalmente aceito o sistema baseado em valores tristimulares X, Y, Z, proposto pela Comissão Internacional de L'Eclairage (CIE) em 1931 (JI; XUE ; CUI, 2015). Em 1976, a CIE propôs a escala de cores CIE  $L^* a^* b^*$ , baseada diretamente no CIE 1931, como uma tentativa de linearizar a perceptibilidade das diferenças de cor. CIE  $L^* a^* b^*$  (CIELab) é o modelo de cores mais completo usado convencionalmente para descrever cores visíveis para o olho do ser humano. Seus três parâmetros representam a luminosidade (L) da cor, sua posição entre vermelho e verde (a) e sua posição entre amarelo e azul (b). Alguns anos depois, a CIE aprovou revisões dos cálculos  $L^* a^* b^*$  que levaram para  $L^* C^* h^*$  (também conhecido como CIELCh) (RUIZ et al, 2012). Este modelo de cores usa as informações básicas do CIELab, mas apresenta a informação representada por coordenadas cilíndricas ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$ ), onde  $L^*$  é a luminosidade (branco-preto),  $C^*$  é a saturação (pálido-vívido) e  $h^*$  é a tonalidade da

cor (verde, vermelho, azul, amarelo) que pode ser visualmente mais fácil de entender do que as apresentações gráficas típicas do CIE Lab (MANFRIDINI et al, 2010).

A representação geométrica dos dois modelos de cores é mostrada na Figura 3. As coordenadas de cromaticidade da CIE têm boa precisão e conduz à análise quantitativa de cores (JI; XUE; CUI, 2015).



**Figura 3** - Sistema tridimensional de coordenadas cromáticas CIE L\*a\*b\* e L\*C\*h\*. Fonte: Adaptado RUIZ et al. (2012).

O espectrofotômetro é o instrumento mais preciso para medição objetiva da cor e tem sido amplamente utilizado em escala industrial por oferecer medidas robustas para todos os ângulos e condições de iluminação padrão. Mede comprimentos de onda individuais e, em seguida, calcula os valores de L \* a \* b \* ou L \* C \* h \*, fornecendo uma maneira objetiva de quantificar consistentemente as diferenças de cor e facilitar o gerenciamento da tolerância de cores do produto.

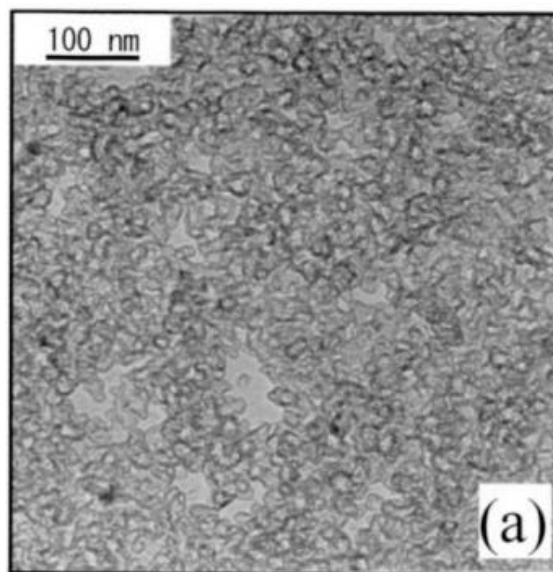
Loureiro et al. (2007) realizaram ensaios de imersão de chapas de aço inoxidável ABNT 304 em solução ácida, simulando chuva ácida, por períodos de exposição de 1, 3, 7, 14 e 28 dias, avaliando cor e brilho, sem ocorrência de alteração nas condições superficiais do material.

### 3.3.2. Composição e morfologia dos filmes coloridos por interferência

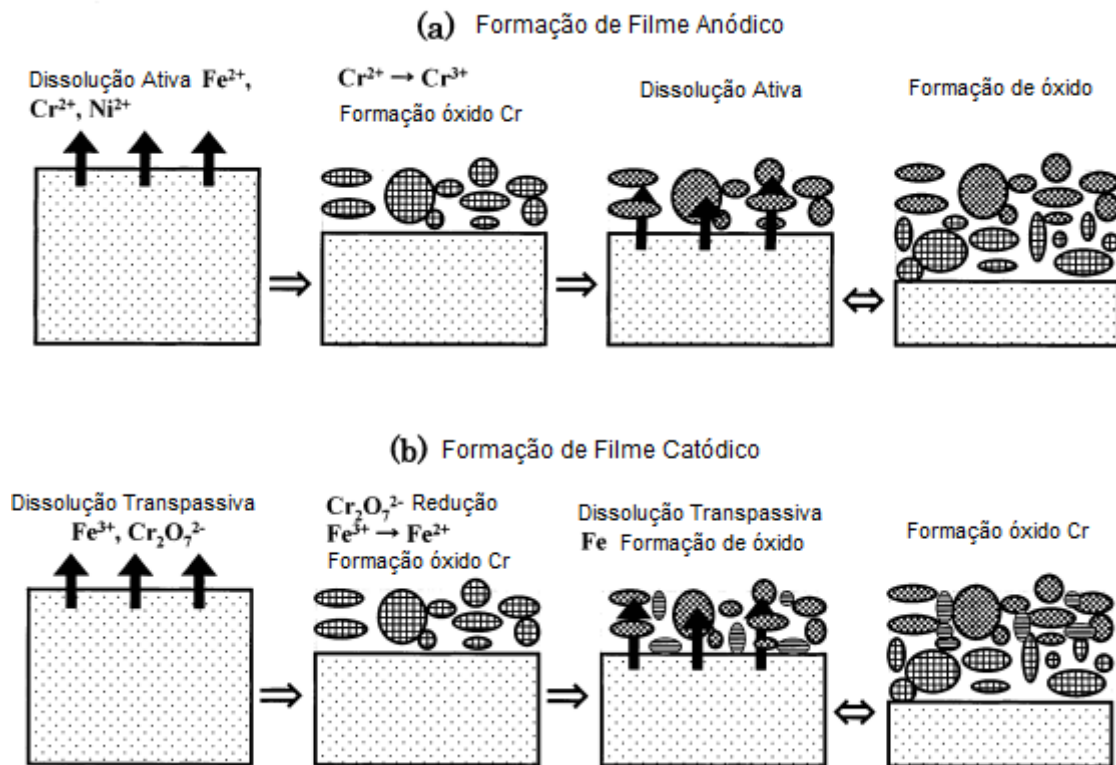
Alguns autores investigaram a estrutura e composição dos filmes de interferência formados sobre substrato de aço inoxidável austenítico. Evans (EVANS et al., 1973 apud EVANS, 1977), utilizando microscopia eletrônica de transmissão para analisar os filmes decapados do substrato, estabelecendo que o filme consiste de pequenos cristalitos de aproximadamente 5 nm em diâmetro, é poroso, com uma densidade de poros da ordem  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  e uma fração de poros de 20 a 30 %. Realizando uma erosão iônica, foi demonstrado que o tamanho dos poros e a distribuição não varia com a espessura do filme. Com uso de microscopia eletrônica também revelou-se que o filme reflete a orientação cristalográfica subjacente do substrato de metal e estruturas como contorno de grãos e contornos de maclas do substrato de metal são claramente reproduzidos na estrutura do filme. A análise do material do filme também demonstrou que o filme tem uma estrutura de espinélio, provavelmente hidratado e contém uma maior proporção de Cr em relação a Fe e Ni do que o aço em que se forma.

Fujimoto, Tsujino e Shibata (2001) produziram um filme de interferência sobre o aço inoxidável AISI 304 com uso de solução sulfocrômica, em temperaturas de 50 a 80°C, polarizando com potencial de onda quadrada. Uma amostra foi preparada utilizando um ultra-micrótomo para ser observada por microscópio eletrônico de transmissão (MET), revelando que o filme é composto de cristais finos e é uniforme na direção da espessura. A espessura do filme para observação no MET foi ajustada para aproximadamente 40 nm. A Figura mostra o filme poroso composto por grãos de forma variável de aproximadamente 20 a 30 nm de diâmetro, contendo muitas interligações entre si. Neste estudo os autores prepararam filmes variando as condições de polarização entre anódico e catódico, onde verificaram variação na estrutura dos filmes mudando as condições do processo de formação. Mas ambos os filmes são semelhantes estruturalmente, sendo observado nanoescala cristalina do tipo espinélio de óxido de  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  coberto com hidróxido ou óxido de Cr desordenado, mas diferindo em propriedades eletrônicas. Foram utilizadas também técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e espectroscopia de raio X por dispersão em energia (EDX) acoplado ao MET, que não detectaram a existência de óxido de níquel no filme, embora uma pequena quantidade de óxido de

níquel (Ni) pode ser incorporada no filme. Na Figura pode ser observado um esquema da formação do filme pela polarização do pulso do potencial da onda quadrada para um processo anódico (a) e processos catódicos (b), respectivamente. No processo anódico, a dissolução ativa ocorre no potencial mais baixo da onda, que fornece espécies iônicas para a solução adjacente à superfície da liga do substrato. No mais potencial mais alto os íons dissolvidos, principalmente os íons  $\text{Cr}^{2+}$  são reoxidados, gerando as partículas de óxidos. Com a oscilação de potencial da onda aplicada, ocorre periodicamente a dissolução ativa em toda a superfície sob as partículas de óxido, porque a camada pré-formada de partículas de óxido possui muitos caminhos para a penetração de moléculas de água e íons, e a reoxidação dos íons, causando o espessamento da camada de óxido poroso tanto maior quanto for o tempo de aplicação do potencial.



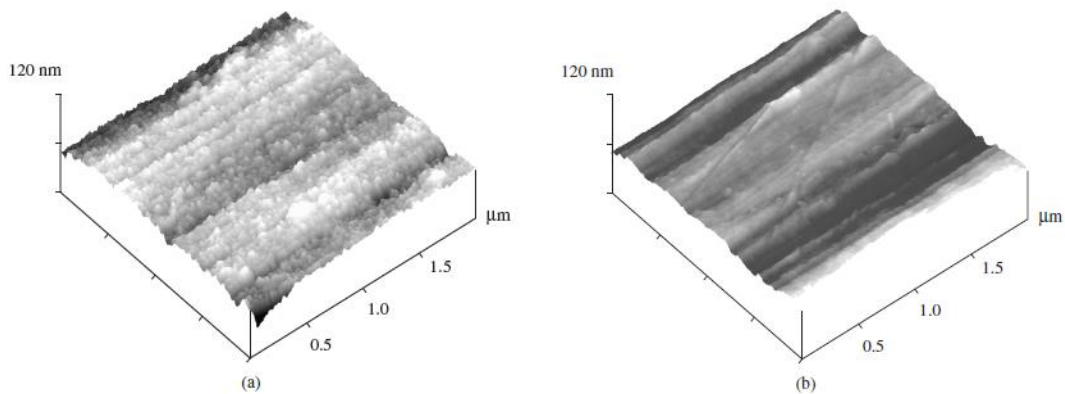
**Figura 4** – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão . Fonte: FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA (2001).



**Figura 5** - Desenhos esquemáticos do mecanismo do crescimento do filme poroso pela polarização do pulso de potencial de onda quadrada para: (a) anódico e (b) processo catódico. Fonte: FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA, 2001.

Junqueira et al. (2008) caracterizaram filmes de interferência crescidos na superfície do aço inoxidável ABNT 304. Os filmes foram cultivados em solução sulfocrômica à temperatura ambiente por um método alternado de pulso de corrente. A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) e microscopia de força atômica (AFM). Estes autores constataram um aumento da rugosidade da superfície após o crescimento do filme sobre o substrato. Na Figura podemos observar as imagens da microscopia de força atômica apresentadas neste trabalho.

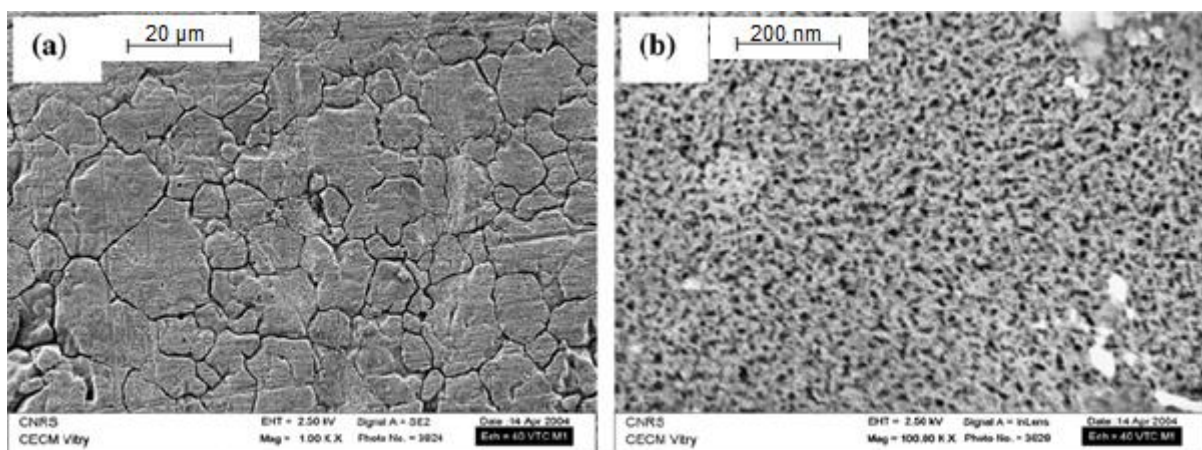




**Figura 6** – Imagens da AFM de uma amostra colorida em dourado (a) e do substrato antes do processo de coloração (b). Fonte: JUNQUEIRA et al. (2008).

Em seu trabalho Evans (1977) chama atenção ao fato de que o aço não é corroído uniformemente, sendo evidenciado que a dissolução anódica ocorre preferencialmente nos contornos de grãos e linhas de deslizamento dos contornos de maclas. Observou também a evidência de uma relação entre a textura do filme e a do substrato de metal e isso pode ser entendido que, uma vez que o filme tenha nucleado, os locais anódicos estão confinados aos mencionados anteriormente.

Kikuti et al (2007) observaram grãos na faixa de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , refletindo a estrutura de grãos subjacente do substrato metálico, e com uma estrutura porosa fina intragranular, como pode ser visto nas micrografias da Figura 4. Os filmes de óxido coloridos foram formados sobre substrato de aço inoxidável AISI 304 por processo eletroquímico de corrente alternada em solução sulfocrômica (5,0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 2,5 mol/L de  $\text{CrO}_3$ ) à temperatura ambiente.



**Figura 4** – Micrografias de filme de óxido colorido, mostrando (a) grãos em escala de 20  $\mu\text{m}$ , e o padrão intragranular (b) em escala de 200 nm. Fonte: Adaptado KIKUTI et al.(2007).

Filmes de interferência sobre substrato de aço inoxidável ABNT 304 foram obtidos por Junqueira et al. (2013) por processo eletroquímico em solução de baixa concentração de cromo (70 g/L de  $\text{CrO}_3$  e 500 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em temperaturas de 25°C e 75°C. Análises químicas da superfície dos filmes de interferência obtidos, realizadas com espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), mostraram a formação de uma camada de hidróxido formada na parte superficial do filme, como o  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , enquanto que na interface filme/substrato há a formação de uma camada de óxido mais complexa, sem evidências de formação de  $\text{Cr}^{+6}$ .

O desempenho dos aços coloridos está diretamente relacionado à morfologia dos filmes. A porosidade ou a presença de descontinuidades no filme pode ser ponto frágil para a corrosão localizada do material, bem como afetar a sua adesão ao substrato.

Foi observado por Junqueira (2004) que as condições de processo como tamanho do pulso no processo de coloração eletroquímica por corrente pulsada afetam a porosidade e rugosidade da amostra, obtendo filmes mais compactos e menos porosos com pulsos menores, e filmes menos densos e mais porosos utilizando pulsos maiores. Com o uso da microscopia de varredura de alta resolução identificou distribuição de tamanhos de poros variando de 4 a 36 nm, variando de acordo com o tratamento realizado.

Kikuti et al. (2007) promoveram o crescimento de um filme de óxido em aço inoxidável AISI 304 pelo método da corrente triangular, que mostrou-se poroso e homogêneo. Após realizar um tratamento de endurecimento catódico na amostra, houve a formação de uma camada de óxido de cromo sobre o óxido poroso original, tornando o filme final mais espesso, menos hidratado, menos poroso e mais duro que o formado originalmente durante a coloração. Devido à variação da espessura do filme com o tratamento de endurecimento também pode ocorrer alguma mudança da cor (tonalidade) do filme gerado em relação ao filme sem o endurecimento.

Manfridini et al. (2010) compararam a rugosidade e a fração porosa obtidas com a realização do processo de coloração eletroquímica em aços inoxidáveis ABNT 304 em soluções oxidantes com concentrações de cromo de 70 g/L e 250 g/L de cromo, não encontrando diferença significativa entre as amostras em relação à concentração de cromo da solução.

Junqueira et al. (2013) em seu trabalho também analisaram propriedades de porosidade e rugosidade de filmes de interferência crescidos sobre o aço inoxidável

ABNT 304 com o uso de microscopia de força atômica. O substrato não se mostrou poroso, enquanto que o filme produzido a 25°C apresentou uma porosidade média de 10,5%, bem como uma rugosidade também superior à do substrato.

### **3.3.3. Desempenho mecânico dos filmes de interferência**

A caracterização e a compreensão do comportamento mecânico de aço inoxidável colorido são essenciais para especificar a correta aplicação desses materiais. Na avaliação de propriedades mecânicas de filmes finos, o teste de penetração instrumentada tem sido amplamente utilizado. Neste método, cargas muito baixas são aplicadas, atingindo assim profundidades de penetração em níveis nanométricos. As pequenas impressões e as curvas de carga-deslocamento desses testes permitem determinar propriedades mecânicas, tais como dureza e módulo de elasticidade de pequenos volumes. Junqueira e seus colaboradores (2006) investigaram as propriedades mecânicas de filmes de interferência desenvolvidos eletroquimicamente em substrato de aço inoxidável AISI 304, utilizando cargas de 5, 10 e 20 mN. Esses autores observaram que os filmes de interferência são mais macios que o substrato, e que a dureza diminuiu linearmente com um aumento da porosidade do filme, além de diminuir a resistência ao nanoriscamento do filme. Ao correlacionar as propriedades do filme com os parâmetros do processo, verificaram também que a resistência mecânica do filme de interferência é controlada pelo tamanho do pulso empregado na reação eletroquímica, visto que este influencia na porosidade do filme.

### **3.3.4. Resistência à corrosão**

Foi demonstrado no trabalho de Wang, Duh e Shih (1996) através de ensaios de polarização anódica em solução de HCl que o potencial de pite e o tempo de indução do pite do aço inoxidável AISI 304 colorido são superiores ao aço inoxidável sem tratamento, sendo que esses parâmetros variam também conforme o método de coloração realizado. Também verificaram que a etapa de endurecimento melhora a resistência à corrosão das amostras com filme.

Conrado et al. (2003) avaliaram a resistência à corrosão uniforme e por pites de amostras de aço inoxidável ABNT 304 coloridas com diferentes tempos de eletrólise, demonstrando que as amostras coloridas foram menos suscetíveis à corrosão uniforme quando comparada à amostra sem o tratamento, aumentando a vida útil do substrato em até 8 vezes. Quanto à corrosão por pites, não houve diferenciação significativa entre as amostras coloridas e não coloridas.

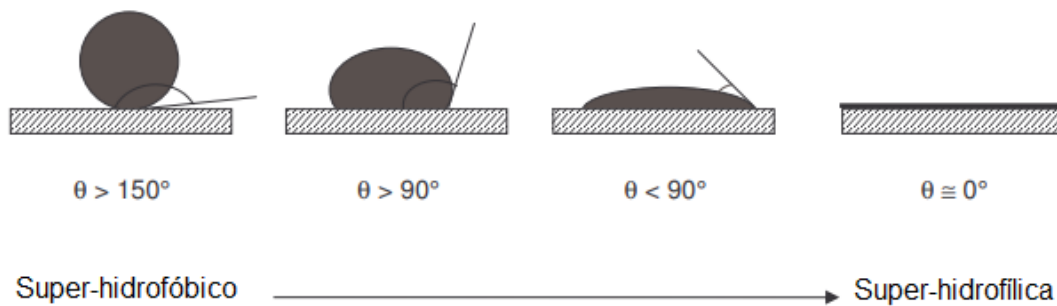
Kikuti et al. (2004) estudaram a resistência a corrosão por pites em filmes de interferência crescidos sobre o aço inoxidável AISI 403, coloridos por diferentes métodos, com o uso de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,6 mol/L e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de HCl 0,4 mol/L. Constataram em seus estudos um efeito protetor dos filmes de óxido colorido contra a corrosão por pites nas primeiras horas de exposição, independente da técnica de coloração. Após uma exposição mais prolongada (8 a 10 h), os comportamentos das amostras coloridas e dos substratos tornaram-se semelhantes. Utilizaram para avaliação do comportamento frente à corrosão os perfis dos diagramas de Nyquist e parâmetros como o  $R_p$  (resistência à polarização), entre outros.

Viegas e Ferreira (2017) avaliaram a resistência à corrosão do aço inoxidável ABNT 204 (aço austenítico com substituição parcial de níquel por manganês) colorido através de método eletroquímico com aplicação de pulsos de corrente alternada. Nos ensaios de câmara úmida, após 720 horas de exposição à ambiente com alta umidade, as amostras não apresentaram produtos de corrosão, nem perda de brilho ou mudança de cor aparente, mostrando que os filmes coloridos são resistentes a ambientes com alta umidade relativa. Já no ensaio de névoa salina foram observados pontos de corrosão, não sendo possível observar superioridade das amostras coloridas em relação às amostras sem o filme de óxido interferente crescido. Vale observar que não foi realizado tratamento de endurecimento nas amostras após a coloração.

### **3.3.5. Molhabilidade dos filmes**

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão através de mecanismo eletroquímico (GENTIL, 2011). A rugosidade e porosidade em revestimentos poderão interferir na proteção da superfície. Ao derramarmos um

líquido sobre uma superfície sólida, temos duas possibilidades: o líquido se espalha completamente sobre a superfície (ângulo de contato  $\theta = 0^\circ$ , ou o líquido forma uma gota sobre a superfície formando um ângulo de contato finito, conforme representado na Figura 6.

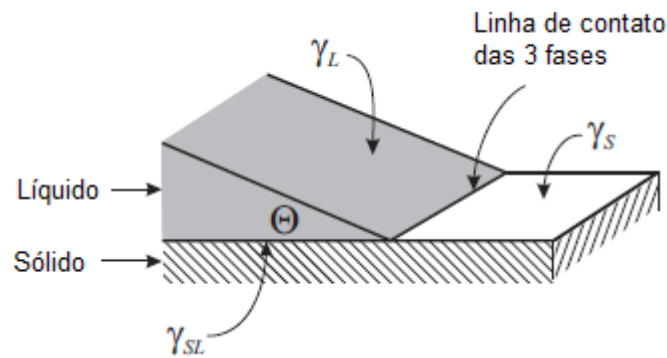


**Figura 5** – Perfil do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida. Fonte: Adaptado HOUMARD (2009a).

A Equação de Young (equação 4) relaciona o ângulo de contato com as tensões interfaciais da superfície sólida ( $\gamma_S$ ), do líquido ( $\gamma_L$ ) e da interface sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003):

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (4)$$

A Figura 6 representa a formação da interface com 3 fases: sólido, líquido e vapor. Se a tensão interfacial da superfície sólida for maior que a da interface sólido-líquido ( $\gamma_S > \gamma_{SL}$ ), o lado direito da equação de Young é positivo, então  $\cos\theta$  tem que ser positivo e o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$ ; o líquido molha parcialmente o sólido. Se a interface sólido-líquido é energeticamente menos favorável do que a superfície sólida nua ( $\gamma_S < \gamma_{SL}$ ), o ângulo de contato excederá  $90^\circ$  porque  $\cos\theta$  tem que ser negativo (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).



**Figura 6** - Borda de uma gota de líquido com um ângulo de contato  $\Theta$  sobre uma superfície sólida.  
Fonte: Adaptado BUTT; GRAF; KAPPL (2003).

### 3.3.6. Influência da rugosidade na molhabilidade dos filmes

A relação de Young é verdadeira apenas para superfícies sólidas idealmente lisas e homogêneas, sendo que para superfícies rugosas o ângulo de contato observado não corresponde ao valor visto em superfícies ideais (KUBIAK et al, 2011). Para uma superfície não muito rugosa, a equação de Wenzel (equação 5) descreve o efeito da rugosidade superficial:

$$\cos\Theta_{app} = R_{rough} \cdot \cos\Theta \quad (5)$$

onde  $\Theta_{app}$  é o ângulo de contato aparente que observamos a olho nu ou com um microscópio óptico,  $R_{Rough}$  é a razão entre a área real e a área projetada. Como  $R_{rough}$  é sempre maior ou igual a rugosidade da superfície ( $R_{Rough} \geq 1$ ), em superfícies molhadas ( $\Theta < 90^\circ$ ) o ângulo de contato diminui, enquanto que para superfícies pouco molhadas ( $\Theta > 90^\circ$ ), o ângulo de contato aumenta. Ou seja, se uma superfície molecularmente hidrofóbica é rugosa, a aparência é a de uma superfície ainda mais hidrofóbica; se uma superfície hidrofílica é rugosa, ela se torna mais hidrofílica, amplificando a molhabilidade intrínseca de uma superfície (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). Observa-se que a mesma relação é válida quando avaliada a porosidade, visto que a rugosidade pode ser percebida como uma porosidade superficial onde o ar está preso, formando uma superfície composta ar/material sólido (HOUMARD et al., 2009b).

Superfícies super-hidrofóbicas, caracterizadas por ângulo de contato com a

água maior que  $150^\circ$  e baixa histerese de ângulo de contato tem recebido atenção especial para aplicação como revestimentos com propriedades tais como anticorrosiva, autolimpantes, antiaderentes, entre outras. O conceito de material super-hidrofóbico é baseado na ação recíproca de dois contribuintes: rugosidade multidimensional e baixa energia livre da camada superficial (BRYUZGIN et al. , 2017; ZHANG et al, 2008; CARNEIRO; FERREIRA; HOUMARD, 2018). Em seu trabalho Qu et al. (2018) prepararam uma superfície colorida super-hidrofóbica com ângulo de contato de até  $152^\circ$ , com alta resistência à corrosão, sobre um substrato de aço inoxidável ABNT 304, criada pela combinação de um ataque químico para produzir uma superfície rugosa, colorindo posteriormente pelo processo INCO durante 20 min e finalmente modificou a superfície colorida com PFOTES (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-octiltriétoxissilano) pelo método de imersão em solução.

Kubiak et al. (2011) mostraram que a molhabilidade da superfície pode ser fortemente influenciada pela rugosidade superficial. Nesse estudo os autores investigaram como a rugosidade influencia nas medidas de ângulo de contato e propuseram um modelo para explicar essa relação a partir das teorias de Wenzel e Cassie-Baxter. A partir das teorias estudadas, os autores mostraram que valores de rugosidade média aritmética ( $R_z$ ) entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  possuíam menor ângulo de contato, característicos de superfície hidrofílica. Apesar das características positivas das superfícies hidrofóbicas, as superfícies hidrofílicas podem favorecer uma melhor capacidade de remoção de poluentes por lavagem com água, facilitando a limpeza da superfície (HOUMARD et al., 2009b).

### **3.3.7. Influência da heterogeneidade química na molhabilidade**

Embora a teoria de Wenzel explique a relação entre a hidrofobicidade e a rugosidade, ela assume que a água irá penetrar completamente nos vales consequentes da rugosidade, assumindo um molhamento homogêneo (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011). Para superfícies rugosas e heterogêneas, o ângulo de contato observado não corresponde ao valor visto em superfícies ideais.

A teoria desenvolvida por Cassie e Baxter permite compreender a molhabilidade de uma superfície plana e quimicamente heterogênea (CARNEIRO, 2017; KUBIAK et al., 2011). Ao considerar uma superfície plana e composta por

mais de um componente, onde cada um possui sua própria energia de superfície, ângulo de contato e fração superficial, Cassie e Baxter (1944, apud CARNEIRO, 2017) modificaram a equação de Young (equação 4), introduzindo o conceito de fração de área de contato de cada componente ( $f$ ). A teoria de Cassie-Baxter descreve o ângulo de contato aparente ( $\theta_A$ ) para um material composto por 2 componentes, é descrita pela equação 6 :

$$\cos \theta_A = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (6)$$

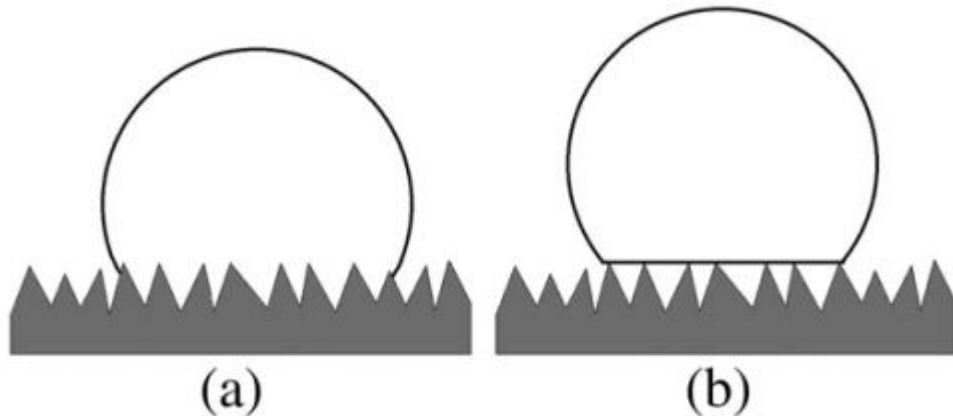
onde  $f_1$  e  $f_2$  é a fração superficial dos componentes 1 e 2, e  $\theta_1$  e  $\theta_2$  o ângulo de contato dos componentes 1 e 2. Esta teoria é utilizada quando  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ . Para casos especiais em que o líquido e a superfície sólida heterogênea deixa bolhas de gas ( $\theta_2 = 180^\circ$ ), a equação Cassie-Baxter pode ser reduzida para:

$$\cos \theta_A = f_{LS} \cdot [\cos \theta ] + 1] - 1 \quad (7)$$

sendo  $f_{LS}$  a fração da interface líquido/sólido e  $\theta$  O ângulo de contato da superfície lisa.

Em um estado de molhamento homogêneo, onde o líquido preenche os sulcos do material, a equação de Wenzel é aplicável, enquanto que para um molhamento heterogêneo, a equação de Cassie-Baxter representa essa condição (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011). Na Figura 7 estão ilustrados esses dois esquemas de molhabilidade: o estado de molhamento homogêneo (a), e o molhamento heterogêneo (b), neste último apresentando as bolhas de ar dentro dos sulcos abaixo do líquido.





**Figura 7** - Representação das condições de molhamento homogêneo (a) e heterogêneo (b). A rugosidade da superfície foi representada pelas protuberâncias. Fonte: YAN; GAO; BARTHLOTT (2011).

Para aplicações reais de superfícies heterogêneas e rugosas, os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter podem ser combinados com aplicação da análise da rugosidade ( $r$ ) conforme apresentado na equação 8 (KUBIAK et al., 2011):

$$\cos \theta_A = r \cdot f_{LS} \cdot [(\cos \theta) + 1] - 1 \quad (8)$$

Em seu trabalho Carneiro et al (2018) desenvolveram revestimentos super-hidrofóbicos e oleofóbicos sobre substrato de uma liga de alumínio ASTM 1200 H14 através do aumento da rugosidade com ataque químico utilizando uma solução ácida oxidante de  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (FHH), seguida pela deposição de ORMOSIL (silicatos organicamente modificados) produzidos com os precursores 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano (PFOTES) e hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS), por processo sol-gel. O ataque químico produziu superfícies rugosas com poros quadrados com bordas superficiais de cerca de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Com a aplicação do revestimento sobre a superfície modificada, obtiveram ângulos de contato com a água superiores a  $150^\circ$  e ângulos de deslizamento menores que  $5^\circ$ , característicos de uma superfície super-hidrofóbica. Além disso, a modificação da superfície com ORMOSIL baseado em PFOTES também atingiu um caráter oleofóbico com um ângulo de contato de óleo de aproximadamente  $136^\circ$  devido ao aprisionamento de ar na superfície. Este último precursor apresentou um caráter anfifóbicas, superfícies que repelem tanto água quanto óleo.

Considerando que superfícies super-hidrofóbicas são geralmente altamente oleofílicas (LAKSHMI et al., 2012), a criação de uma superfície que possa repelir tanto substâncias polares (água) quanto apolares (óleos) é um desafio. A superfície super-oleofóbica precisa de micro / nano estrutura mais fina e energia mais baixa que a dos revestimentos super-hidrofóbicos (XIA et al., 2017).

Superfícies super-anfifóbicas podem ser alcançadas controlando a rugosidade da superfície e a energia livre de superfície, que pode ser conseguido através da geração de micro-nanoestruturas na superfície e modificando quimicamente a superfície com materiais de baixa energia livre (PENG; DENG, 2015).

### **3.3.8. Influência da molhabilidade na característica anti-impressão digital do filme**

Em filmes superficiais uma característica importante para a aplicação em revestimentos arquitetônicos e eletrodomésticos é a característica da superfície ser autolimpantes ou fácil de limpar, melhorando a aparência estética e reduzindo custos de manutenção (WU et al., 2011). Métodos de caracterização da determinação anti-impressão digital são os testes de hidrofobicidade e oleofobicidade da superfície.

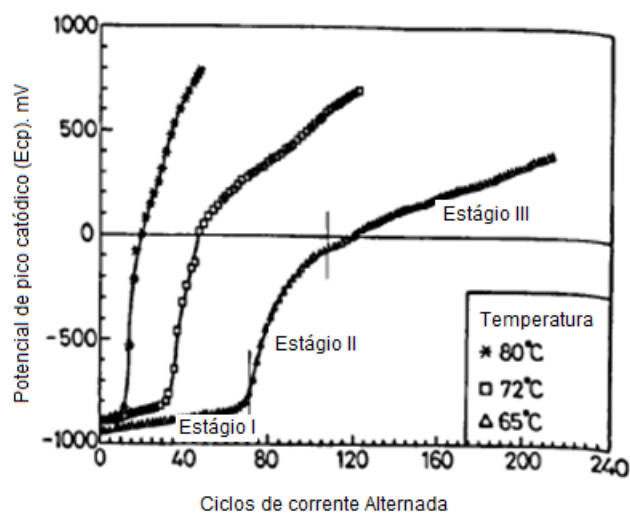
Santos (2013) desenvolveu em seu trabalho uma metodologia de análise de impressões digitais para determinar efetividade do uso de nanofilmes de óxido de titânio e óxido de alumínio sobre a superfície do aço inoxidável ABNT 304 colorido, avaliando a facilidade ou não de ser marcado pela impressão digital. Foi produzida uma solução artificial de suor humano e construído um dispositivo para marcar a impressão digital, além de medir os ângulos de contato das superfícies com e sem o nanofilme, avaliando a hidrofobicidade e oleofobicidade das superfícies. Os nanofilmes apresentaram características hidrofílicas e oleofílicas, com ângulos de contato ligeiramente inferiores a 90°, mas apresentaram características de facilidade de limpeza, condição comercialmente conhecida como “easy to clean”, ficando livres de manchas apenas com a queda de água corrente sobre sua superfície.

Em seus trabalhos Wu et al. (2011) apresentaram a partir de ensaios de impressão digital humana que, quando o ângulo de contato de uma solução artificial

de suor humano está próximo a 90°, nenhuma marca de dedo foi depositada nas superfícies.

### 3.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO TEMPO DE COLORAÇÃO

Wang e Duh (1995) estudaram o processo eletroquímico de coloração do aço inoxidável AISI 304 por pulso de corrente alternada de onda retangular, em diferentes temperaturas a fim de prever a controlabilidade e a reprodutibilidade do processo por meio de medida de  $E_{CP}$  (potencial de pico catódico) ou controlando o número de ciclos. Foi utilizado um intervalo de temperatura de 60 a 80°C, sendo este o intervalo de maior reatividade, de acordo com os autores, para o processo de coloração. A temperatura mais elevada mostrou-se benéfica na redução do tempo de coloração e também na promoção do aumento da cromaticidade de filmes coloridos. Foi observado que o  $E_{CP}$ , que representa o potencial mínimo no final de cada tempo de permanência catódica, é função do tempo e da temperatura de coloração, conforme apresentado na Figura 8 uma curva de  $E_{CP}$ -N. Esta curva pode ser dividida em três estágios: no estágio I o  $E_{cp}$  cresce lentamente com o número de ciclos de corrente, aumentando acentuadamente no estágio II; no estágio III é dado o início da formação da película colorida, quando o potencial aproxima-se de zero.



**Figura 8** - Potencial de pico catódico versus número de ciclos de corrente alternada, em diferentes temperaturas. Fonte: Adaptado WANG; DUH, 1995.

Ogura, Lou e Nakayama (1996) estudaram a coloração do aço inoxidável utilizando o método de varredura de corrente triangular, observando um crescimento linear da espessura do filme com o aumento do tempo de eletrólise. Observou que com o aumento de temperatura ambiente para 60°C e com a mesma concentração de reagentes na solução oxidante o crescimento da espessura do filme foi acelerada, enquanto que à temperatura ambiente é necessária uma maior concentração de cromo na solução oxidante. Em certas condições muito oxidantes, ocorre uma dissolução parcial do filme após um tempo de eletrólise. Mostrou também que o crescimento do filme de interferência depende das concentrações de  $M^{Z+}$  e  $Cr^{3+}$  que foram geradas na dissolução do aço e do redução do cromato (VI) na varredura de corrente anódica e catódica, respectivamente.

Manfridini et al (2010) estudaram as propriedades do conjugado filme-substrato do aço inoxidável ABNT 304 colorido pelo método eletroquímico em uma solução sulfocrômica de baixo teor de cromo nas temperaturas 25°C, 35°C, 55°C e 75°C, verificando que a cinética do processo de coloração é exponencialmente influenciada pela temperatura, sendo que para amostras coloridas a 75°C o tempo para obtenção da cor foi em média 35% menor em relação ao processo em temperatura ambiente.

### 3.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Junqueira et al (2013) observaram em imagens de microscopia de força atômica um aparente aumento da rugosidade para filmes de interferência obtidos por método eletroquímico de corrente pulsada em solução sulfocrômica de baixo teor de cromo com o aumento da temperatura do processo. A rugosidade superficial para os filmes crescidos nas temperaturas de 35°C, 55°C e 75°C foi significativamente maior quando comparados aos filmes obtidos em 25°C. Também verificou que o aumento de temperatura de 25°C para 75°C aumenta em 43% a resistência à abrasão dos aços inoxidáveis coloridos. Não houve variação significativa na porosidade dos filmes obtidos em diferentes temperaturas.

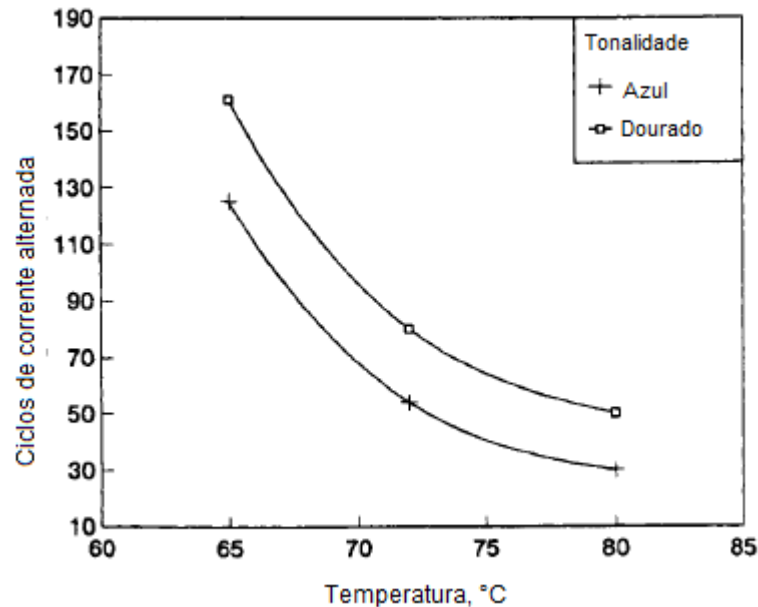
Manfridini (2009) avaliou em seu estudo a resistência à corrosão do aço inoxidáveis ABNT 304 colorido em dourado em solução de baixa concentração de cromo colorido pelo método eletroquímico em uma solução sulfocrômica de baixo teor de cromo nas temperaturas 25°C, 35°C, 55°C e 75°C, além de uma amostra colorida conforme patente CETEC (PI 9703991-8), utilizando ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3%, não observando interferência significativa da temperatura nem da concentração de cromo no comportamento frente à corrosão.

### 3.6. CINÉTICA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO DE CRESCIMENTO DE FILME DE INTERFERÊNCIA

Filmes de interferência crescem espontaneamente em soluções oxidantes em temperatura ambiente, mas em uma velocidade muito baixa. O uso de ciclos potenciométricos e aumento de temperatura aceleram o processo de formação da camada de óxido. Nos estudos de Wang e Duh (1995) eles avaliaram o efeito da temperatura no processo de coloração por pulsos de corrente alternada no aço inoxidável AISI 304. Temperaturas de 65, 72 e 80 ° C foram empregadas. Para a mesma tonalidade de cor, os tempos de coloração expressos em alternância de ciclos potenciométricos aplicados diminuíram acentuadamente com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 9.

Em seus estudos utilizando processo químico de coloração a 70°C, Evans (1977) mostrou que a espessura do filme aumenta conforme a duração da imersão do aço na solução de ácido aumenta e, notavelmente, a taxa de aumento da espessura do filme aumenta exponencialmente com o tempo. A cinética da reação de formação do filme é, portanto, incomum, já que a maioria dos processos de formação de filme ocorre a uma taxa que diminui com o tempo ou, se o filme for completamente não-protetor, a uma taxa que é constante. Normalmente, processos de formação de filmes em metais dão origem a um aumento de peso, a menos que o filme se fragmente ou desprenda espontaneamente por algum outro processo. Na reação em consideração o filme não se fragmenta durante o período de seu aumento de espessura, mas, apesar disso, a formação de filme é acompanhada por

uma diminuição no peso e a taxa de perda de peso também aumenta com o tempo (EVANS, 1977).



**Figura 9** - Ciclos de corrente alternada aplicados no processo de coloração (tempo de coloração) versus temperatura do processo, para obtenção de aço inoxidável colorido em diferentes tonalidades. Fonte: WANG; DUH (1995).

O filme comporta-se como uma membrana porosa, permitindo a difusão em fase líquida do produto de dissolução do aço através dele. O crescimento do filme a partir do substrato ocorre através de uma reação de hidrólise dos íons metálicos formados tanto pela dissolução anódica do aço quanto pela redução do ácido crômico, resultando na formação de um filme de óxido tipo espinélio. A cinética da reação segue uma lei de crescimento exponencial (EVANS, 1977). O conhecimento da cinética de crescimento do filme traz informações relevantes para a compreensão e controle do processo de crescimento do filme.

Arrhenius foi quem sugeriu pela primeira vez a dependência da velocidade específica de uma reação,  $k$ , pode ser correlacionada por uma reação do tipo:

$$k_A(T) = A \exp^{-E/RT} \quad (9)$$

sendo  $A$  = fator pré-exponencial ou fator de frequência,  $E$  = energia de ativação, J/mol ou cal/mol,  $R$  = constante universal dos gases e  $T$  = temperatura absoluta, K.

A equação 9 é conhecida como a equação de Arrhenius, e tem sido comprovada empiricamente quanto à forte dependência da constante  $k$  em relação à temperatura (FOGLER, 2009). Em muitos casos a velocidade observada de uma reação química aumenta quando a temperatura é elevada, mas a extensão deste aumento varia muito de reação para reação.

A energia de ativação pode ser interpretada como uma barreira energética entre as moléculas de reagentes, a qual deve ser transposta a fim de que se obtenha os produtos. Essa barreira deve-se ao fato de que as moléculas necessitam de energia para distorcer ou alongar as suas ligações, para quebra-las e depois formar novas ligações. Além disso, as forças de repulsão estéricas e eletrônicas devem ser superadas à medida que as moléculas reagentes se aproximam (FOGLER, 2009).

O postulado da equação de Arrhenius possibilita a determinação experimental da energia de ativação conduzindo uma reação em diferentes temperaturas. Após aplicar o logaritmo natural à equação 9, obtemos a equação 10:

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

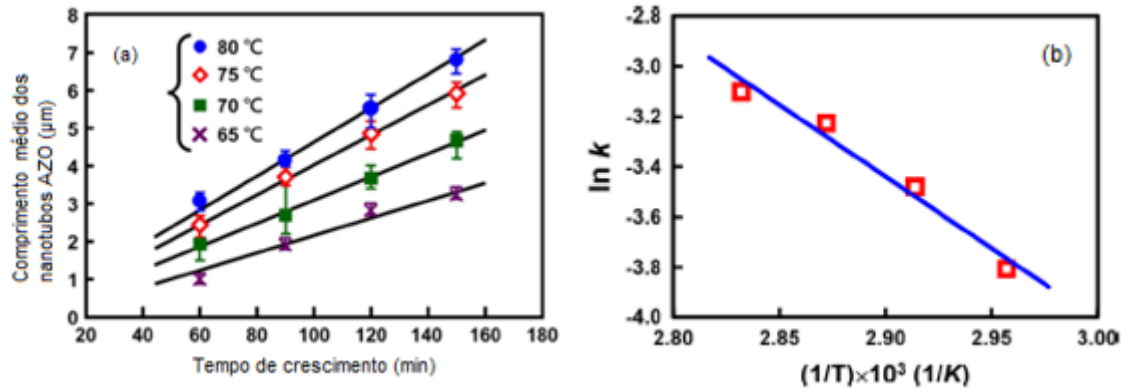
Sendo possível extrair a energia de ativação pelo coeficiente angular da reta obtida plotando-se  $\ln k_A$  em função de  $\frac{1}{T}$ . Se soubermos a velocidade específica de reação,  $k$ , a uma dada temperatura,  $T_0$ , e a energia de ativação, podemos determinar o valor de  $k$  a qualquer outra temperatura,  $T$ ,

$$k(T) = k(T_0) \cdot \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (11)$$

De acordo com a teoria das colisões, quando aumentarmos a temperatura, aumentamos a energia cinética das moléculas reagentes, que pode, por sua vez, ser transformada, através de colisões moleculares, em energia interna para aumentar o estiramento e a torção das ligações, levando-as a um estado ativado, mais vulnerável às quebras de ligação e reação (FOGLER, 2009).

Cheng et al (2016) estudaram a cinética de crescimento de nanotubos de ZnO dopados com Al (AZO) sobre substrato de silício, constatando que o controle da temperatura e do tempo de processo permite manipular o crescimento da camada de nanotubos de forma a obter variações em propriedades tais como antirreflexo. A

taxa de crescimento do filme AZO cresce linearmente em função do tempo de reação (Figura 10 (a)). A energia de ativação do crescimento linear derivado da equação de Arrhenius obtida, conforme demonstrado na Figura 10 (b), foi de 46kJ/mol.



**Figura 10** - (a) Comprimento médio vertical dos nanotubos obtidos a partir de imagens de MEV de cortes transversais de matrizes verticais de nanotubos AZO sintetizados em diferentes temperaturas, tendo a como função do tempo de crescimento em várias temperaturas. Fonte: CHENG et al. (2016).



## 4. METODOLOGIA

### 4.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável austenítico ABNT 304 e aço inoxidável ferrítico ABNT 430, com 0,8 mm de espessura, ambos com acabamento BB (*Buffing Bright*), laminados a frio, recozidos, decapados, encruados e com polimento final (BB) em uma das faces (face utilizada para coloração), produzidos e fornecidos pela APERAM South America. A composição química dos aços encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição química das amostras (% em massa)

Tipo Aço	C	Mn	Si	S	Cr	Ni	Nb	Mo	Ti	W
<b>ABNT 430</b>	0,0469	0,1779	0,2771	0,0003	16,1	0,1371	0,0051	0,0058	0,0027	0,0044
<b>ABNT 304</b>	0,0371	1,1492	0,4561	0,001	17,7	8,0218	0,0107	0,1237	0,0027	0,0238

Fonte: Relatórios de ensaios laboratoriais fornecidos pela APERAM South America.

As amostras foram cortadas em dimensões de 60 mm x 50 mm a laser (jatos de argônio). Foram desengraxadas com éter de petróleo, lavadas com detergente e água e secas com jato de ar. As amostras foram coloridas conforme procedimento patenteado pelo CETEC PI 9703991-8, com realização de pré-tratamento anódico de 10 minutos com solução de Sulfato de sódio 10% (m/v) com uma corrente alternada de 0,85 A/dm<sup>2</sup>, posteriormente foram coloridas com solução sulfocrômica com 2,5M CrO<sub>3</sub>/5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e corrente de 0,12 A/dm<sup>2</sup>, com pulsos de 4/1. O tratamento de endurecimento com solução de ácido crômico em água (500g de CrO<sub>3</sub>/l) durante 10 minutos, com corrente de 0,5 A/dm<sup>2</sup>.

Para as etapas de pré-tratamento e endurecimento catódico do filme foi utilizada uma fonte de alimentação de corrente contínua Minipa MPL1303M, e para o processo de coloração um potenciostato Ivium Compactstat. O processo de coloração foi realizado nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40°C, com uso de um banho maria FANEM Mod. 1102 para controle de temperatura (Figura 11). O número de ciclos de corrente alternada aplicados para a coloração foi estabelecido e contabilizado em cada temperatura com o objetivo de atingir a coloração dourada em todas as amostras, utilizando como padrão de referência para a cor uma amostra de aço inoxidável ABNT 304 dourada fornecida pela empresa Inoxcolor. Foi

especificada a coloração em dourado devido à espessura média do filme de interferência, intermediária na escala de cores do processo eletroquímico aplicado, além de ser comercialmente bem aceita. Foram preparadas quatro réplicas para cada condição.

#### 4.1.1. Velocidade de coloração

A velocidade do processo de coloração foi calculada considerando uma espessura de filme constante para a cor dourada, sendo a velocidade específica de reação,  $k$ , equacionada pelo inverso do tempo de coloração em segundos, supondo uma reação de 1ª ordem. Após esse procedimento, linearizaram-se os valores de  $k$ , plotando-se em função de  $1/T$ , sendo  $T$  a temperatura de coloração em Kelvin.



**Figura 11** - Sistema experimental utilizado para o tratamento de coloração das amostras, mostrando contra-eletrodo e eletrodo de trabalho imersos na solução sulfocrômica, em um banho com temperatura controlada. Fonte: Próprio autor.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE INTERFERÊNCIA

### 4.2.1. Determinação numérica da cor e brilho

A determinação numérica da cor e brilho das amostras coloridas de aço inoxidável foi realizada no Centro de Pesquisa da empresa Aperam South America. A mediação de cor foi realizada utilizando o Espectrofotômetro BYK Gardner Spectro-Guide Sphere, com a dispersão da luz no mesmo sentido do acabamento da amostra conforme norma ASTM E1164 - Standard Practice for Obtaining Spectrometric Data for Object-Color Evaluation. A escala de cor utilizada foi a CIE LCh\*. O iluminante foi o D65 que simula a luz do dia e o ângulo de observação de 10°, conforme padrão do equipamento.

Para determinação do brilho foi utilizado um medidor de brilho BYK Gardner Tri-gloss, sendo a medição realizada com a dispersão da luz no mesmo sentido do acabamento da amostra conforme norma ASTM D523 - Standard Test Method for Specular Gloss, com ângulo de incidência de 60°.

#### **4.2.2. Perfilometria**

Neste trabalho foi realizada a medição do perfil e rugosidade da superfície das amostras de aço inoxidável colorido, no Centro de Pesquisa da empresa Aperam South America, utilizando um perfilômetro de contato Hommelwerke T8000 TKU 300/500 com ponteira de diamante com diâmetro de 2  $\mu\text{m}$  e ângulo de 90°, sendo realizado o mapeamento transversal à direção do acabamento superficial das amostras. A área de varredura das amostras foi de 1,5 mm x 1,2 mm, com resolução em y de 6  $\mu\text{m}$  na direção y (varredura referente ao passo lateral) e 8  $\mu\text{m}$  na direção z (altura) gerando 201 perfis, com velocidade de 0,15 m/s, cut off de 0,25 mm, conforme NBR ISO 4288 - Regras e Procedimentos para Avaliação de Rugosidade. A obtenção das imagens dos perfis topográficos foi obtida utilizando o programa aplicativo Mountains Map Universal.

Há três diferentes escalas de rugosidade, em termos de rugosidade média (Ra); macrorrugosidade é compreendida de 1 mm até 10  $\mu\text{m}$ ; microrrugosidade de 1  $\mu\text{m}$  até 10  $\mu\text{m}$  e nanorugosidade com valores de rugosidade abaixo de 1  $\mu\text{m}$  (ANTONINI, 2016). Considerando a resolução do equipamento disponível, foi

avaliada a microrrugosidade da superfície dos aços inoxidáveis sem coloração (substrato) e coloridos.

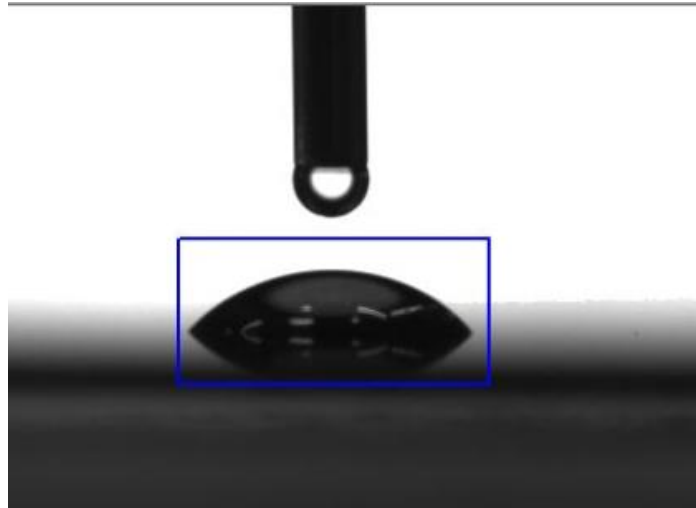
Foram obtidos os valores de Rsm (ou Rq), a raiz quadrada da média dos quadrados das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média dentro do percurso de medição, representando o desvio padrão da distribuição das alturas do perfil de rugosidade.

#### **4.2.3. Molhabilidade**

O ângulo de contato entre uma gota de 3  $\mu\text{L}$  de água deionizada sobre a superfície dos aços inoxidáveis sem coloração (substrato) e coloridos foi obtido em um goniômetro Digidrop – DI, GBX Instruments, do departamento de Eng. Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG, com uma câmera acoplada, sendo o ângulo de contato determinado pela média entre os ângulos direito e esquerdo da gota, empregando o modo Surface Energy do programa aplicativo Visiodrop para análises das imagens, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus). Foram analisados 5 pontos diferentes em cada amostra, sendo cada medida replicada 13 vezes consecutivamente, à temperatura ambiente.

Os ensaios para o ângulo de contato com óleo foram realizados utilizando gotas de 3  $\mu\text{L}$  de óleo mineral ultrapuro (Nujol Mantecorp), sendo este interessante devido à composição exclusiva de hidrocarboneto, com ligações C-H, avaliando a afinidade das superfícies com líquido apolar (CARNEIRO, 2017).

Na Figura 12 está representado o registro obtido pela câmera para determinação do ângulo de contato.



**Figura 12** - Registro do ensaio de molhabilidade de uma gota de água sobre a superfície do aço inoxidável ABNT 304 colorido a 25°C. Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.4. Microscopia óptica

Observações microestruturais das superfícies coloridas e substratos foram realizadas no Centro de Pesquisa da empresa Aperam South America, utilizando o microscópio óptico Leica Modelo DM LM, equipado com câmera digital e o programa aplicativo OMNIMET.

A determinação do tamanho de grão dos substratos dos aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430 foi realizada baseada na norma ASTM E-112, com realização de um ataque eletrolítico da superfície da amostra do aço ABNT 304 com solução aquosa de ácido nítrico para evidenciar os contornos de grão, e para o ataque eletrolítico do aço ABNT 430 foi utilizado o reagente Vilela.

#### 4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada a caracterização morfológica dos nanofilmes de óxidos depositados sobre a superfície dos aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430 nas temperaturas de 25°C e 40°C, utilizando o Microscópio de Feixe Duplo - FEI Quanta 3D FEG do Centro de Microscopia da UFMG. Para a avaliação da porosidade das

amostras foram utilizados potenciais de aceleração entre 3 e 5 kV, com ampliações na faixa de 20.000 a 200.000 x. As imagens foram tratadas para quantificação da fração porosa e tamanho dos poros no programa aplicativo ImageJ (2001).

Também foi realizada a caracterização morfológica dos nanofilmes de óxidos no microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 250 FEG no Centro de Pesquisa da empresa Aperam South America. Foi avaliada a espessura do filme de interferência realizando um corte transversal do corpo de prova. As amostras foram preparadas na forma de um “sanduíche” com placas de níquel, embutidas, lixadas e polidas.

#### **4.2.6. Microscopia de força atômica**

Os ensaios de nanorugosidade e de nanoindentação foram realizados em um microscópio de força atômica MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH, do Centro de Microscopia da UFMG.

Com as imagens geradas pelo MFA foi calculada a rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) da superfície dos substratos ABNT 304 e ABNT 430, e das amostras coloridas a 40°C. A área de varredura foi de 400  $\mu\text{m}^2$  (20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ ), em 6 diferentes áreas de cada amostra, utilizando o modo de contato intermitente e sonda C-160 TS de silício de  $9\pm 2$  nm de raio, com leitura de 256 pontos e pico de amplitude de 1V. As imagens foram submetidas a um tratamento de planarização utilizando o programa aplicativo da Asylum Research, bem como a obtenção dos valores de  $R_q$ . Para tratamento das imagens também foi utilizado o programa aplicativo livre GWYDION (2019).

Ensaio de nanoindentação por penetração instrumentada (EPI) foram realizados a partir de um nanoindentador acoplado ao MFA. As curvas Força-Deslocamento foram levantadas para determinação de nanodureza e módulo de elasticidade. Foi utilizada uma carga de 2 mN, com ciclo de carregamento de 10 s, 5 s de permanência da carga, e mais 10 s de descarga, com o uso de uma ponteira de diamante Berkovich com coeficiente de Poisson de 0,33. Foram realizados 16 replicatas do ensaio em cada amostra. O ensaio foi realizado na superfície dos substratos ABNT 304 e ABNT 430, e das amostras coloridas a 25°C e 40°C.

#### **4.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raio X**

A determinação da composição química da superfície do nanofilme foi realizada através da Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios X (XPS), no laboratório de Física das Superfícies da UFMG. As amostras foram submetidas ao tratamento de sputtering por 1 h com 2 keV. As medidas foram feitas utilizando a radiação  $K\alpha$  do anodo de magnésio (energia do fóton: 1253,6 eV/ largura da linha: 0,7 eV).

Foram utilizadas as amostras coloridas sobre substrato do aço inoxidável ABNT 430 nas temperaturas de 25°C e 40°C.

#### **4.2.8. Impedância eletroquímica**

A caracterização eletroquímica frente à corrosão foi avaliada através de ensaios de impedância eletroquímica em solução aquosa de 3,5% m/v de NaCl, utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, em uma célula convencional de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um fio de platina como contra-eletrodo, e a amostra, substrato e amostras coloridas, como eletrodo de trabalho. Inicialmente as amostras foram acompanhadas em circuito aberto (OCP) por um período de 2 horas. O ensaio de impedância foi conduzido em uma faixa de frequência de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz e amplitude de 10 mV. A área exposta da amostra em contato com a solução foi de 1,0 cm<sup>2</sup>, sendo o ensaio realizado em triplicata. Os dados foram ajustados em circuitos equivalentes apropriados no programa aplicativo Zview, utilizando como referência os valores de Chi-quadrado ( $\chi^2$ ) para avaliar a qualidade do modelo aplicado.

#### **4.2.9. Polarização eletroquímica**

Foram realizados ensaios de polarização eletroquímica nos substratos de aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430, utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, imergindo as amostras na solução sulfocrômica de

coloração, com um potencial de circuito aberto (OCP) de 5 min e posteriormente a polarização em um intervalo de -0,6V a 2,0V, com uma velocidade de varredura de 1,7 mV/s. O ensaio foi conduzido em uma célula de três eletrodos utilizando um fio de platina como contra-eletrodo, um fio de prata como eletrodo de quasi-referência (EQRP) e a amostra como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 1 cm<sup>2</sup>. O ensaio foi realizado em triplicata.

#### 4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para se realizar a análise estatística dos dados gerados foi adotada a análise de ANOVA para delineamento com um intervalo de confiança de 95% ( $\alpha=0,05$ ). Foi utilizado o teste de Tukey para avaliar a diferença honestamente significativa da cor das amostras a fim de que verificar que todas as replicatas geradas são estatisticamente iguais para realização dos ensaios de caracterização. Nos ensaios comparativos quantitativos também foi utilizado o teste Tukey para diferenciação entre amostras. Foram utilizados os programas aplicativos Minitab (2019) e Past (2020).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. COLORAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL

O crescimento do filme de interferência foi controlado pelo número de ciclos de pulsos (tempo) de forma que fosse obtida a coloração em dourado para todas as amostras preparadas, nas temperaturas estudadas.

Na Tabela 2 e Tabela 3 estão relacionadas as amostras produzidas, a temperatura de coloração, bem como os resultados das análises de cor e brilho. Podem-se observar pequenas variações da cor em relação à luminosidade (L) e tonalidade (h) em comparação à referência ABNT 304 colorida industrialmente em dourado pela empresa Inoxcolor. A variação é maior ao comparar o parâmetro C (saturação), obtendo-se nas amostras coloridas em laboratório cores mais pálidas, com o efeito mais acentuado no aço ABNT 430. Ao elevar a temperatura de 25°C para 40°C há um aumento da saturação para ambos os substratos, sendo este efeito de aumento da cromaticidade ao elevar a temperatura do processo também reportado por Wang e Duh (1995).

**Tabela 2** – Determinação numérica de cor das amostras após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente

	Temperatura (°C)	Cor						Variação da cor em relação à referência		
		L		C		h		$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta h$
		$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$			
<b>Referência</b>	-	<b>55,6</b>	0,6	<b>60,5</b>	0,8	<b>77,2</b>	1,2	-	-	-
<b>ABNT 304 Austenítico</b>	Substrato	<b>77,4</b>	0,0	<b>4,7</b>	0,0	<b>85,4</b>	0,0	39%	-92%	10%
	25	<b>52,2</b>	0,3	<b>45,8</b>	0,5	<b>71,4</b>	0,7	-6%	-24%	-8%
	30	<b>52,7</b>	0,7	<b>46,0</b>	0,7	<b>74,2</b>	1,5	-5%	-24%	-4%
	35	<b>56,1</b>	1,2	<b>46,0</b>	1,0	<b>81,5</b>	1,8	1%	-24%	6%
	40	<b>53,6</b>	1,0	<b>48,5</b>	0,5	<b>75,3</b>	2,2	-4%	-20%	-3%
<b>ABNT 430 Ferrítico</b>	Substrato	<b>75,9</b>	0,0	<b>2,9</b>	0,0	<b>84,2</b>	0,0	36%	-95%	11%
	25	<b>60,0</b>	0,3	<b>29,9</b>	0,3	<b>81,3</b>	1,0	8%	-51%	5%
	30	<b>57,7</b>	0,3	<b>31,0</b>	0,5	<b>75,4</b>	1,2	4%	-49%	-2%
	35	<b>56,7</b>	0,5	<b>31,8</b>	0,5	<b>72,0</b>	1,9	2%	-48%	-7%
	40	<b>59,4</b>	0,7	<b>35,9</b>	0,4	<b>76,7</b>	2,0	7%	-41%	-1%

Nota:  $\mu$  trata-se da média da população e  $\sigma$  o desvio padrão da população. Foram realizadas 5 leituras para cada amostra, sendo que foram preparadas quatro amostras em cada condição de temperatura. Fonte: Próprio autor.

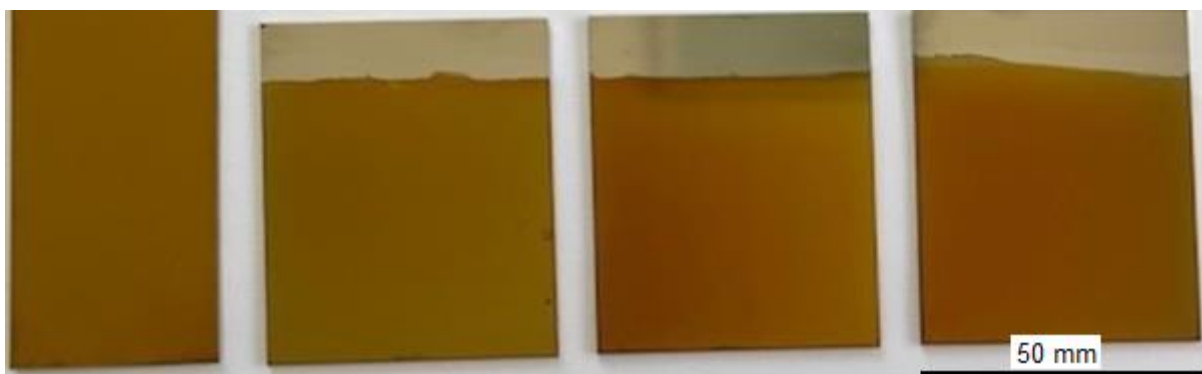
As amostras produzidas no laboratório apresentaram menor brilho em relação à amostra produzida industrialmente, com maior aproximação dos valores para o aço ABNT 304 como observa-se na Tabela 3. Vale lembrar que a amostra de referência trata-se do mesmo tipo de aço inoxidável.

**Tabela 3** – Determinação numérica de brilho das amostras após a coloração e variação em relação a uma amostra colorida industrialmente

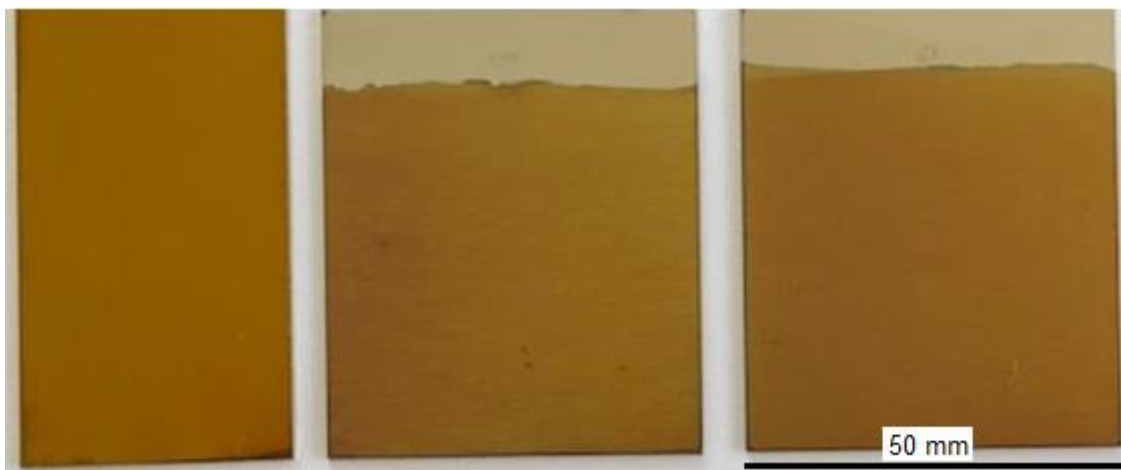
	Temperatura (°C)	Brilho (G.U.)		Variação do brilho em relação à referência $\Delta$ (G.U.)
		$\mu$	$\sigma$	
<b>Referência ABNT 304</b>	-	302,6	1,3	-
	Substrato	507,0	0,4	67%
<b>ABNT 304 Austenítico</b>	25	261,1	1,9	-14%
	30	257,5	0,9	-15%
	35	278,2	1,4	-8%
	40	266,5	2,4	-12%
	Substrato	476,7	1,1	58%
<b>ABNT 430 Ferrítico</b>	25	224,0	1,4	-26%
	30	221,5	1,0	-27%
	35	224,2	1,7	-26%
	40	254,1	1,9	-16%

Nota:  $\mu$  trata-se da média da população e  $\sigma$  o desvio padrão da população. Foram realizadas 5 leituras para cada amostra, sendo que foram preparadas quatro amostras em cada condição de temperatura. Fonte: Próprio autor.

Nas Figura 13 e Figura 15 encontram-se registros fotográficos típicos das amostras coloridas neste trabalho, mostrando a similaridade na tonalidade com a amostra de referência.



**Figura 13** - Registro fotográfico de amostras de aço inoxidável austenítico coloridas em dourado. Da esquerda para a direita: padrão de referência comercial dourado, e amostras coloridas à 30°C, 35°C e 40°C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.



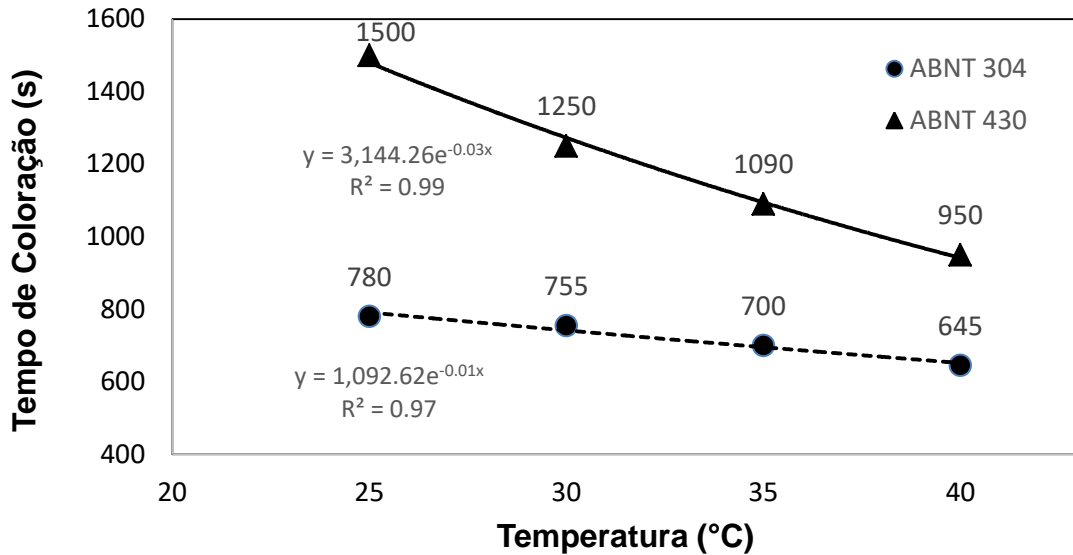
**Figura 14** - Registro fotográfico de amostras de aço inoxidável ferrítico coloridas em dourado. Da esquerda para a direita: padrão de referência comercial dourado, e amostras coloridas à 35°C e 40°C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

As amostras utilizadas nos ensaios de caracterização foram selecionadas de forma que fossem todas estatisticamente iguais para o parâmetro tonalidade (h), considerando assim que as amostras possuem filmes de interferência de mesma espessura. Para avaliar a semelhança entre as amostras foi utilizado o teste de Tukey. As amostras selecionadas para cada ensaio encontram-se detalhadas nos Apêndices I e II.

## 5.2. VELOCIDADE DO PROCESSO DE COLORAÇÃO

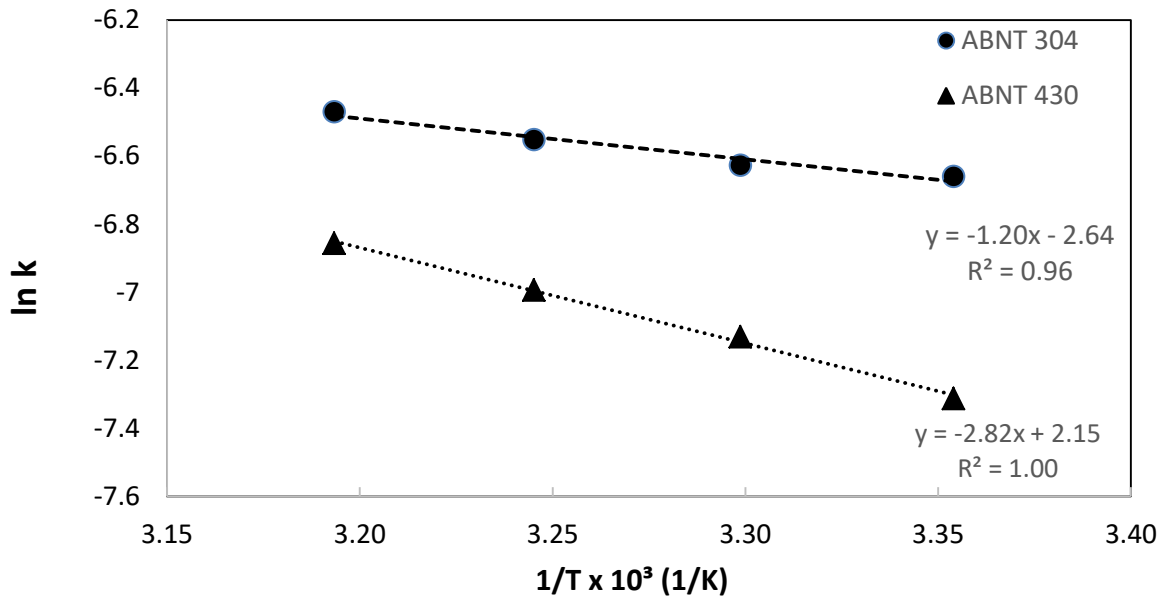
No processo de coloração foi quantificado o tempo necessário para realizar a coloração na cor dourada para os aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430, nas temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C e 40°C, estando os resultados apresentados na Figura 15. O processo de coloração do aço ABNT 304 é mais rápido do que o ABNT 430, visto que, para obtenção da mesma coloração dourada na temperatura de 25°C, o aço ABNT 304 precisou de 780 segundos, enquanto que, para o ABNT 430, foi necessário 1500 segundos, quase o dobro do tempo. Foi observada uma redução do tempo de coloração com o aumento da temperatura para os aços ABNT 304 e ABNT 430. Este último apresentou uma influência superior e exponencial da temperatura em sua velocidade de crescimento do filme de interferência, com uma redução de 36,6% no tempo de

coloração ao variar de 25°C para 40°C, enquanto que para o ABNT 304 a redução foi de 17,3% para a mesma faixa de temperatura.



**Figura 15** – Tempo de coloração em função da temperatura da solução para obtenção da cor dourada no aço inoxidável. Fonte: Próprio autor.

Com intuito de investigar a velocidade da reação ocorrida, a energia de ativação e o fator de frequência foram estimados linearizando os dados obtidos experimentalmente nas temperaturas estudadas a partir da equação 9, onde o coeficiente angular da reta obtida é igual a  $(-\frac{E_A}{R})$  e o fator de frequência (A) é obtido tomando o antilogaritmo do coeficiente linear da reta. A partir das equações das retas linearizadas conforme apresentado na Figura 16, obtivemos uma energia de ativação de 9.999 J/mol para o aço inox ABNT 304 e 23.419 J/mol para o ABNT 430, mostrando que este último é mais sensível às variações de temperatura. Reações com altas energias de ativação são mais sensíveis às variações de temperatura.



**Figura 16** – Gráfico de Arrhenius para a taxa de crescimento do filme de interferência para os aços inoxidáveis versus o recíproco da temperatura de coloração. O parâmetro  $k$  foi obtido pelo recíproco do tempo de coloração, tendo como unidade experimental segundo<sup>-1</sup>. Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados experimentais, foi possível estimar as velocidades específicas de crescimento dos filmes pelo modelo de Arrhenius:

$$k_{(T)ABNT\ 304} = 0,071 * e^{\frac{-9,999}{RT}} \quad (10)$$

$$k_{(T)ABNT\ 430} = 8,585 * e^{\frac{-23,419}{RT}} \quad (11)$$

É interessante observar que tipicamente em um metal menos nobre sob o ponto de resistência à corrosão, como é o caso do aço inoxidável ferrítico ABNT 430, deveriam ocorrer reações anódicas e catódicas mais rápidas em uma solução altamente oxidante, acelerando o processo de obtenção do filme de interferência, mas o que ocorre no processo de coloração não demonstra esse comportamento. Observamos na Figura 15 que em uma mesma temperatura, um menor tempo para coloração é obtido para o aço ABNT 304. Foram consideradas nesse trabalho três principais hipóteses de influência na velocidade do processo de coloração: a influência da presença do níquel em maior concentração no aço ABNT 304, diferenças entre comportamento eletroquímico na solução sulfocromica e diferenças entre tamanho de grão dos aços inoxidáveis.

### 5.2.1. Influência do níquel no comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis

O comportamento completamente distinto dos aços ABNT 304 e 430 ácido sulfúrico tem sido estudado por muitos pesquisadores (KISH; IVES; RODDA, 2003; LI et al., 2004; LI et al., 2006; BELLEZZE; GIULIANI; ROVENTI, 2018). O aço ABNT 430 não passiva espontaneamente em uma solução de ácido sulfúrico concentrado, enquanto que o ABNT 304, sob as mesmas condições, oscila o potencial de corrosão entre regiões passivas e ativas. Os autores citados anteriormente nesse parágrafo atribuem o fenômeno à formação de um produto de corrosão intermediário no estado ativo, que promove a passivação, sendo subsequentemente dissolvido e promovendo a reativação (RICHARDSON; ABDULLAHI, 2017). Visto que esse tipo de ocorrência é somente com os aços inoxidáveis que possuem níquel em sua composição, sugere-se a formação de um sal de níquel, provavelmente um sulfeto de níquel. Li et al. (2006) propôs o seguinte mecanismo, exemplificado na Figura 17 e Figura 18:

1. Inicialmente o potencial diminui até a região 1 resultante da dissolução do sal de níquel e da camada passiva. Com isso, o potencial cai rapidamente entre as regiões 1 e 2 associado à dissolução ativa dos elementos da liga, como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , com um acúmulo de carga negativa, presumivelmente elétrons provenientes das reações anódicas, e com a reação de redução do ácido sulfúrico formando íons  $\text{S}^{2-}$ .

2. Ao longo do tempo ocorre um aumento gradual no potencial (entre as regiões 2 e 3), associado à nucleação e crescimento do sal de níquel na superfície ativa, que causa possivelmente a aceleração da reação catódica (redução do enxofre para  $\text{S}^{2-}$ ). Assumindo o sal de níquel como um sulfeto de níquel, as reações seriam as seguintes:



3. O sal de níquel aumenta a troca de densidade de corrente para a redução do ácido para um nível onde a passivação ocorre espontaneamente, sinalizado pelo rápido aumento do potencial entre as regiões 3 e 4, com grande consumo de

elétrons como consequência da formação do filme passivo e redução do fornecimento de elétrons, com as seguintes reações:

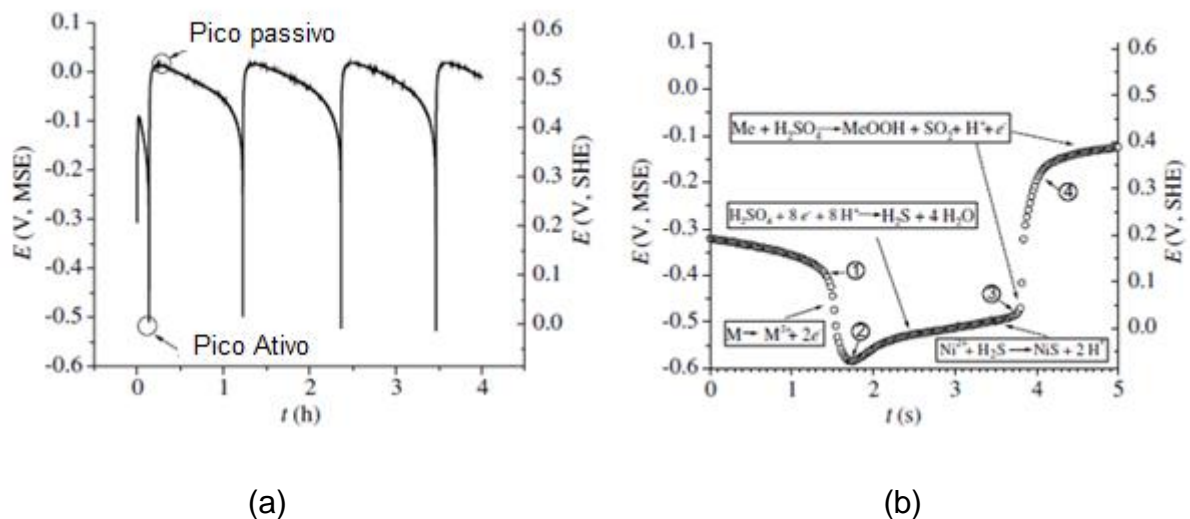


Acima da região 4 a passivação está completa, e a redução do ácido sulfúrico produz dióxido de enxofre:

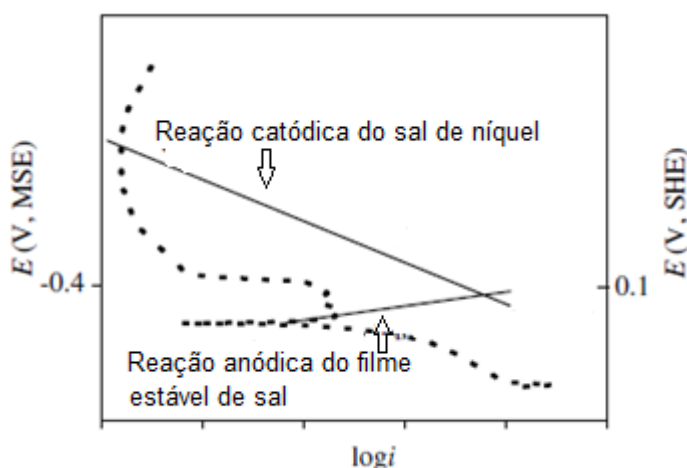


4. Nesse potencial, o sulfeto de níquel torna-se instável novamente, e o filme passivo começa a se dissolver, reduzindo a corrente catódica até que não consiga sustentar um potencial misto na faixa passiva, e o potencial cai para o estado ativo, reiniciando o ciclo de ativação/passivação.

Essa sequência de ativação/passivação promove um ganho considerável de resistência à corrosão do aço inoxidável ABNT 304 em ácido sulfúrico (LI et al., 2004; RICHARDSON; ABDULLAHI, 2017).



**Figura 17** – Gráfico de potencial do aço austenítico ABNT 304L em ácido sulfúrico 93,5% m/m a 60°C como função do tempo, representado em (a) oscilações típicas ativa/passiva e (b) reações dominantes em uma oscilação simples. Fonte: LI et al., 2006 (adaptado).



**Figura 18** – Hipótese de comportamento do aço austenítico ABNT 304L em ácido sulfúrico 93,5% m/m a 60°C com cobertura de sal de níquel estabilizado. A linha tracejada apresenta o ensaio de polarização do metal, enquanto que a linha sólida mostra as possíveis regiões anódicas e catódicas de Tafel na superfície com sal de níquel. Fonte: LI; IVES; COLEY, 2006 (modificado).

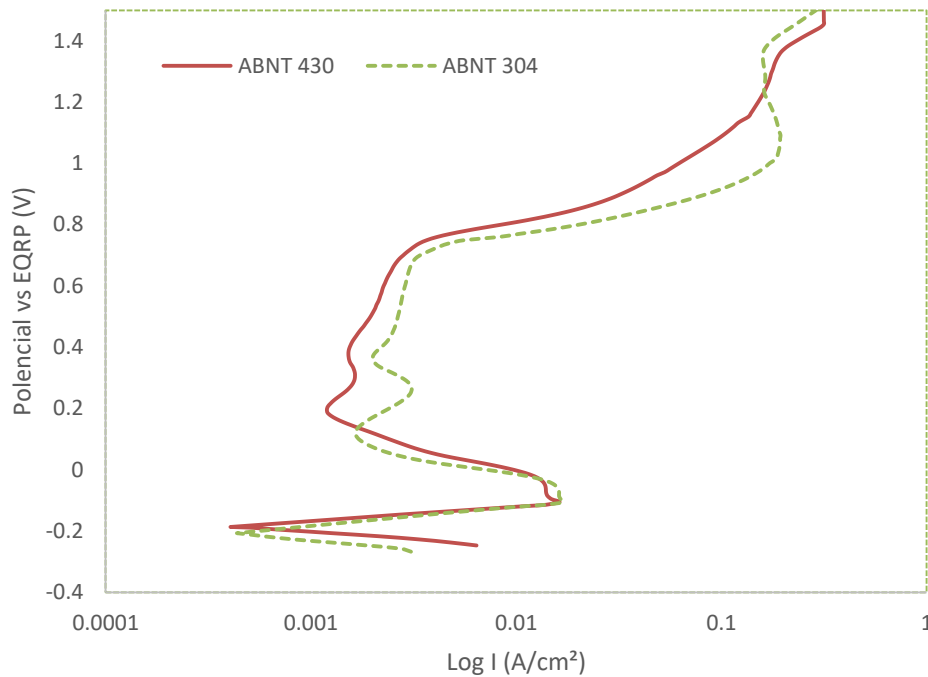
Neste trabalho supõe-se que a presença do sal de níquel promova uma aceleração da reação catódica do ácido presente na solução com o consumo do produto desta reação, acelerando a redução do ácido, tornando-o assim ainda mais oxidante, e com isso promovendo a aceleração das reações das equações 1 e 2. Esse processo geraria maior geração do íon  $\text{Cr}^{3+}$ , atingindo mais facilmente a concentração crítica para a formação do filme, justificando dessa forma a maior velocidade de crescimento do filme de interferência do aço inoxidável ABNT 304.

Cheng et al. (2008) afirmam que  $\text{MnSO}_4$  pode acelerar o processo de coloração.

### 5.2.2. Polarização eletroquímica dos substratos

Foi realizado o ensaio de polarização eletroquímica dos aços a fim de verificar possível diferença no comportamento dos substratos na solução sulfocrômica de coloração, de forma que contribuísse na velocidade de formação dos filmes. Conforme observado na Figura 19, o comportamento eletroquímico de ambos os substratos é bastante semelhante, possuindo regiões ativas, passivas e transpassivas parcialmente sobrepostas, esperando-se assim comportamentos semelhantes no processo de coloração.





**Figura 19** – Curvas típicas de polarização eletroquímica dos substratos do aço austenítico ABNT 304 e aço ferrítico ABNT 430 em solução sulfocrômica, em temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1,7mV/s. Fonte: Próprio autor.

Os dois aços apresentaram uma densidade de corrente crítica similar, e potencial de transpassivação similar, em torno de 0,75 V. A camada passiva dos dois aços apresentou degradação e regeneração da camada passiva, o que foi mais acentuado no caso do aço ABNT 304.

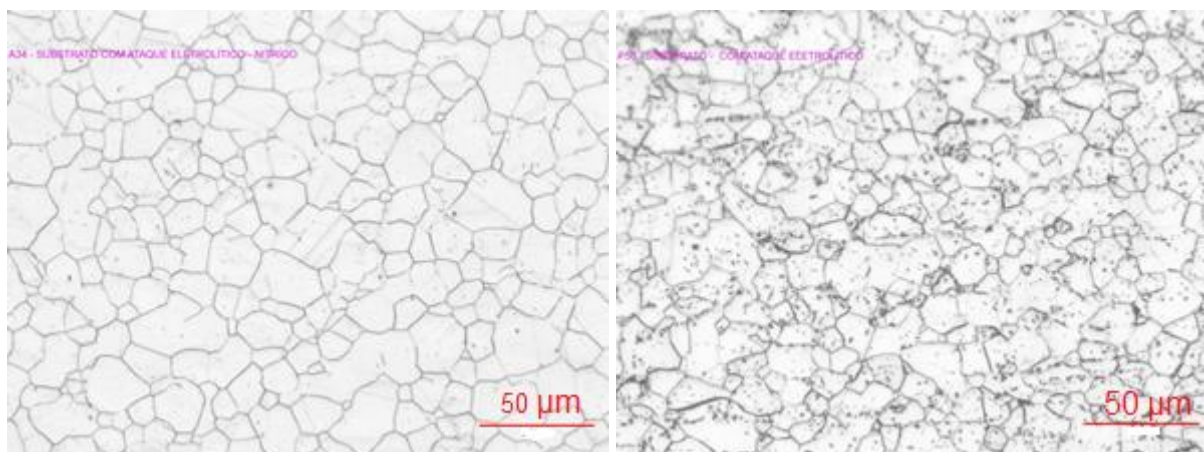
### 5.2.3. Tamanho de grão

O tamanho de grão foi medido via microscopia óptica a fim de se avaliar a influência dos contornos de grão como sítios de dissolução anódica (EVANS,1977). Os diâmetros de grão para os substratos ferríticos e austeníticos apresentados na Tabela 4 mostraram-se estatisticamente semelhantes, não sendo possível atribuir contribuição desse parâmetro para a velocidade do processo de coloração.

**Tabela 4** – Tamanho de grão dos substratos, analisados conforme a norma ASTM E-112

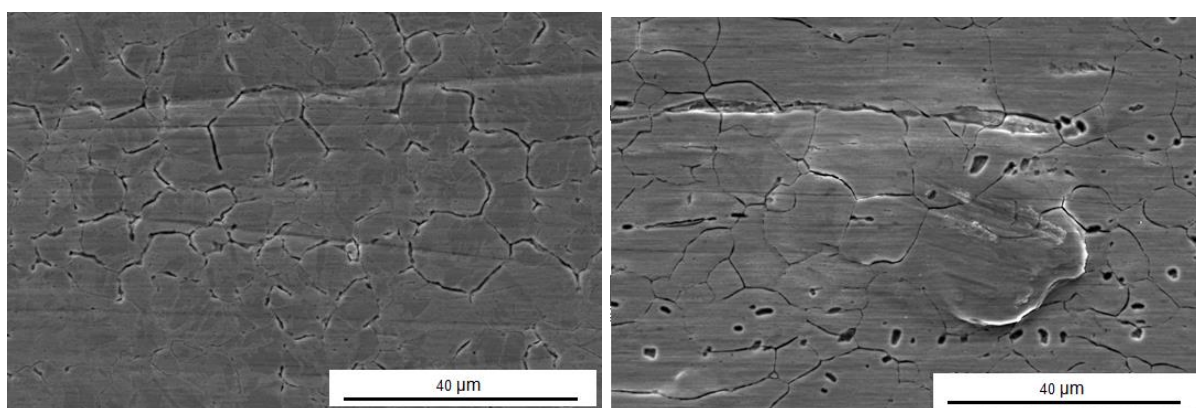
	ABNT 304	ABNT 430
Média ( $\mu\text{m}$ )	10,39 $\pm$ 1,39	10,95 $\pm$ 1,43

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as micrografias dos substratos com ataque químico, evidenciando o contorno de grão dos substratos.



**Figura 20** – Micrografias típicas realizadas com ampliação de 200 x , com ataque químico para determinação do tamanho de grão do substrato. Substrato do aço ABNT 304 (à esquerda) ; substrato do aço inoxidável ABNT 430 (à direita).

Na Figura 21 pode-se confirmar a observação realizada por Evans (1977) quanto aos contornos de grão como sítios de dissolução anódica, aparentemente sem formação de filme sobre esses locais, mantendo a orientação do substrato.



**Figura 21** – Imagens típicas de MEV do aço austenítico ABNT 304 colorido à 40°C (à esquerda) e ferrítico ABNT 430 colorido à 40°C (à direita).

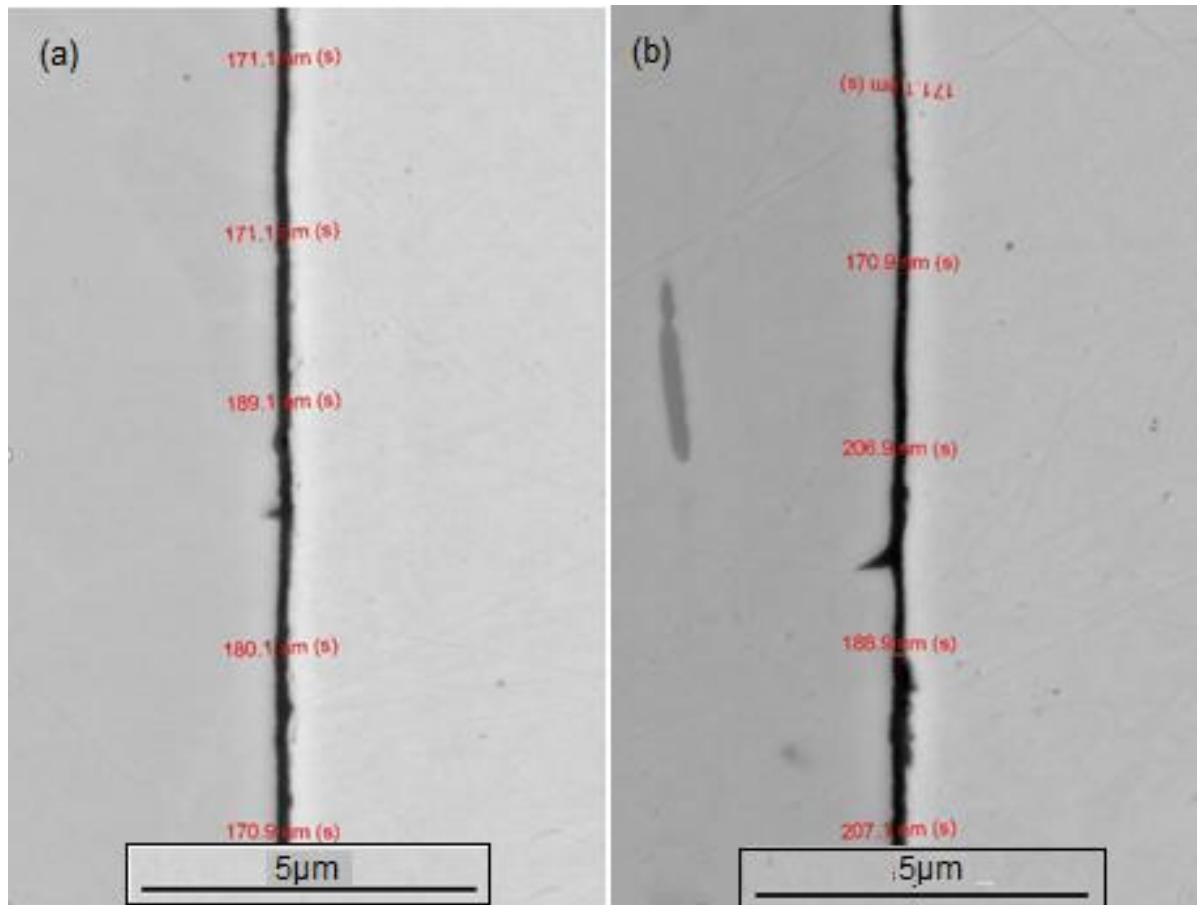
### 5.3. ESPESSURA DOS FILMES

As espessuras dos filmes de coloração foram medidas por MEV-FEG na seção transversal das amostras, nas amostras coloridas ABNT 304 40°C e ABNT 430 40°C, sendo essas amostras selecionadas de forma que estatisticamente apresentassem a mesma tonalidade ( $h^*$ ). As imagens encontram-se representadas na Figura 22. Não foi constatada diferença significativa pelo teste Tukey na espessura dos filmes sobre substratos diferentes (Tabela 5). A espessura dos filmes é homogênea, com um desvio padrão inferior a 10% da espessura média da amostra.

**Tabela 5** – Espessura dos filmes de interferência sobre diferentes substratos, coloridos na temperatura de 40°C

<b>AMOSTRA</b>	<b>Média (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (nm)</b>
ABNT 304 40°C	179,6 <sup>(a)</sup>	13,7
ABNT 430 40°C	172,7 <sup>(a)</sup>	14,1

\* Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. Média obtida a partir de 15 medidas (3 amostras, 5 repetições em cada).



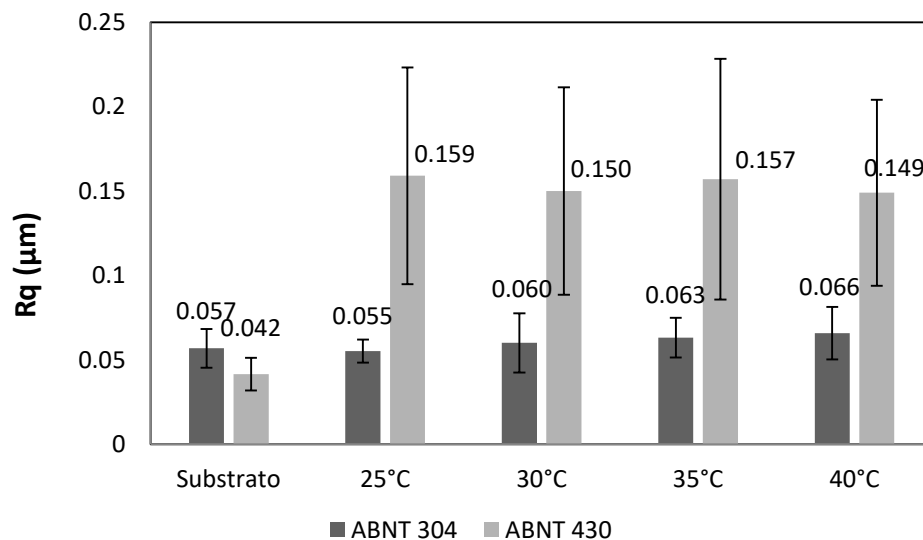
**Figura 22** – Imagens típicas de MEV de seções transversais das amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em diferentes temperaturas, sendo (a) ABNT 430 40°C, (b) ABNT 304 40°C, sendo a parte à esquerda do filme o substrato.

Kikuti et al.(2004) prepararam amostras de aço inoxidável AISI 304 pelo método eletroquímico de varredura triangular de corrente em solução sulfocrômica, obtendo a coloração dourada após 35 minutos de imersão. A caracterização da espessura do filme por refletância espectral revelou uma espessura do filme de aproximadamente 140 nm.

#### 5.4. MICRORUGOSIDADE E NANORUGOSIDADE DO FILME DE INTERFERÊNCIA

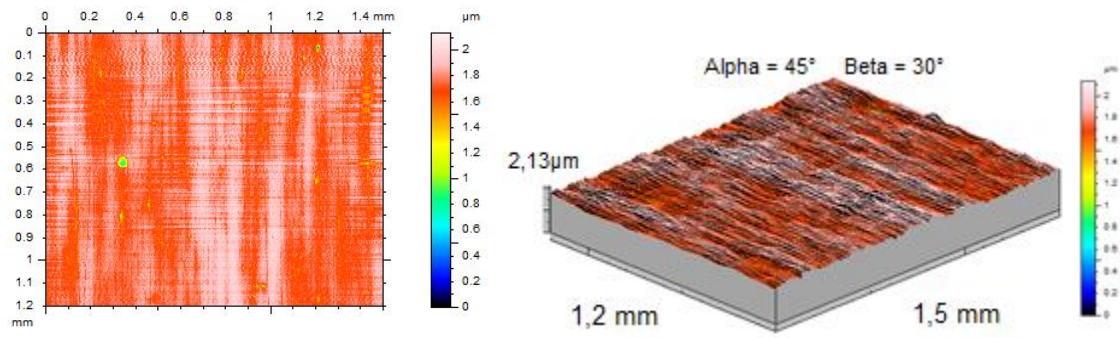
##### 5.4.1. Microrrugosidade

Na Figura 23 são apresentados os resultados de rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) obtidos pelo método de perfilometria. Para o aço inoxidável ferrítico observamos uma significativa alteração, com aumento da rugosidade após o processo de coloração, mas não sendo possível avaliar a influência da temperatura nestes resultados. Para o aço inoxidável austenítico a variação na rugosidade foi pouco acentuada após a coloração, mas não é possível observar uma influência significativa do processo de coloração e da temperatura nessa propriedade.

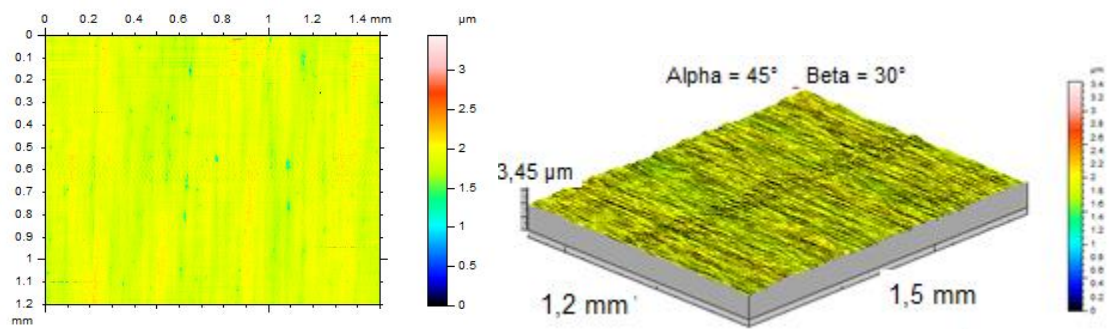


**Figura 23** – Resultados de rugosidade média quadrática obtidos por perfilômetro de contato.

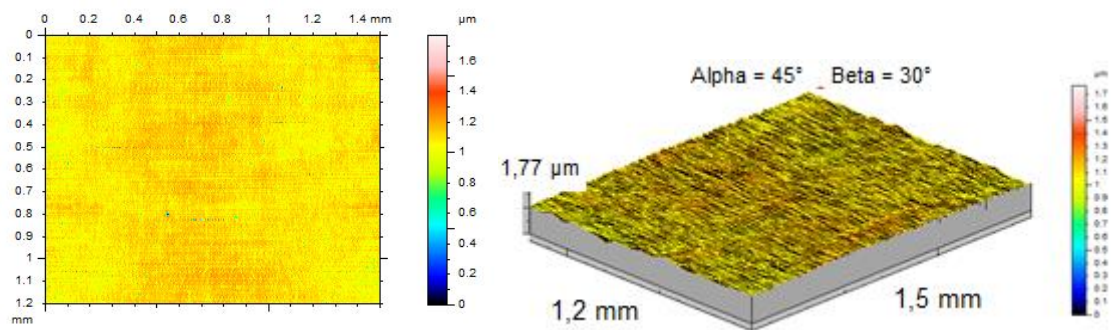
Topografias 2D e 3D também foram geradas no ensaio de perfilometria (Figura 24). É possível observar picos acentuados na amostra colorida do aço inoxidável ABNT 430 (Figura 25), estando esses ausentes no substrato desse aço e nas amostras de substrato e coloridas do ABNT 304 (Figura 26). Esses picos foram analisados mais detalhadamente no ensaio de microscopia óptica, conforme registrado no item 5.5.



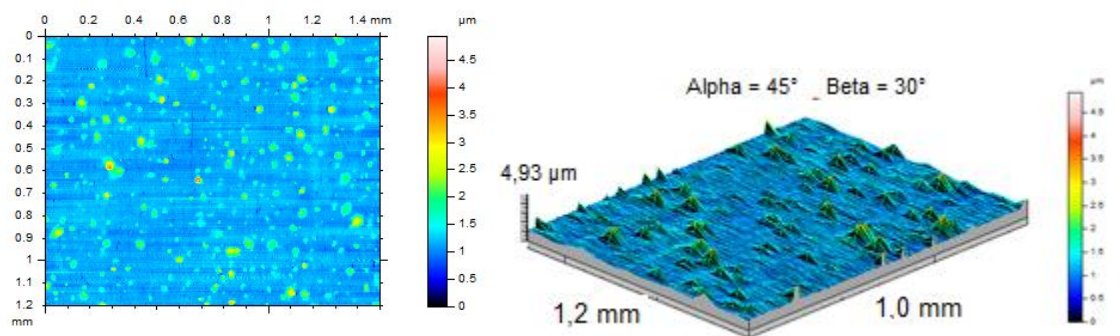
(a) ABNT 304 Substrato



(b) ABNT 304 colorido à 40°C

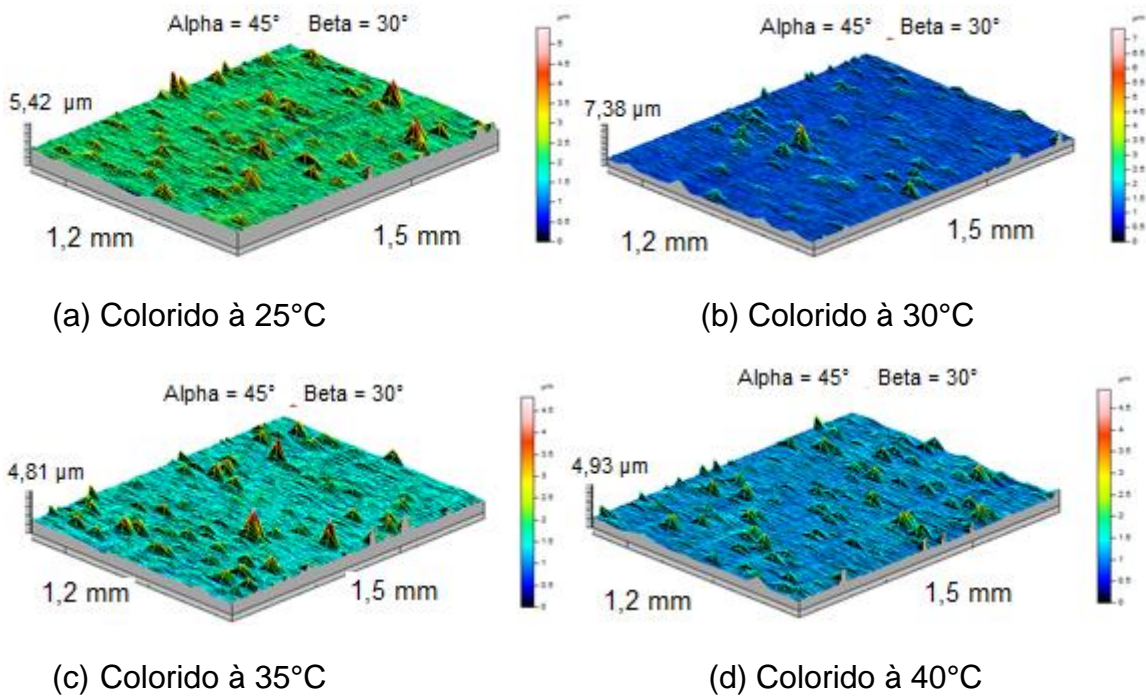


(c) ABNT 430 Substrato

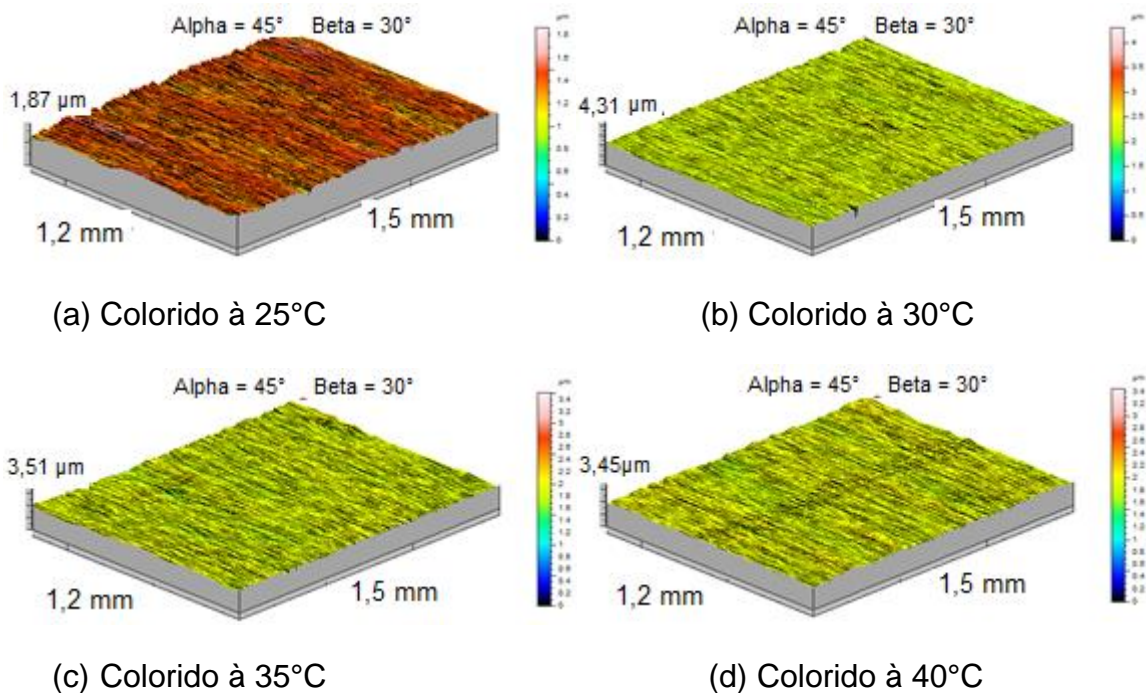


(d) ABNT 430 colorido à 40°C.

**Figura 24** – Perfis 2D e 3D obtidos com perfilômetro de contato.



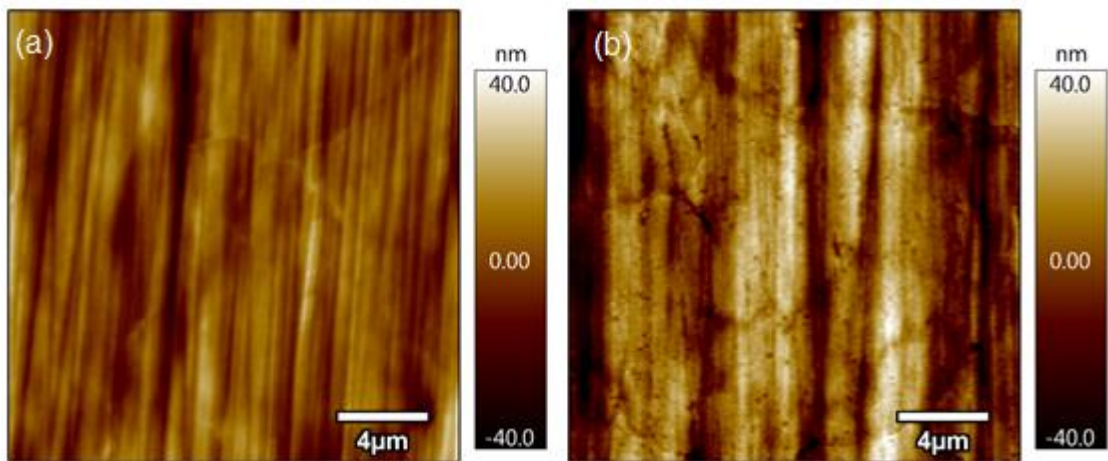
**Figura 25** – Perfis 3D do aço inoxidável ABNT 430 obtidos com perfilômetro de contato.



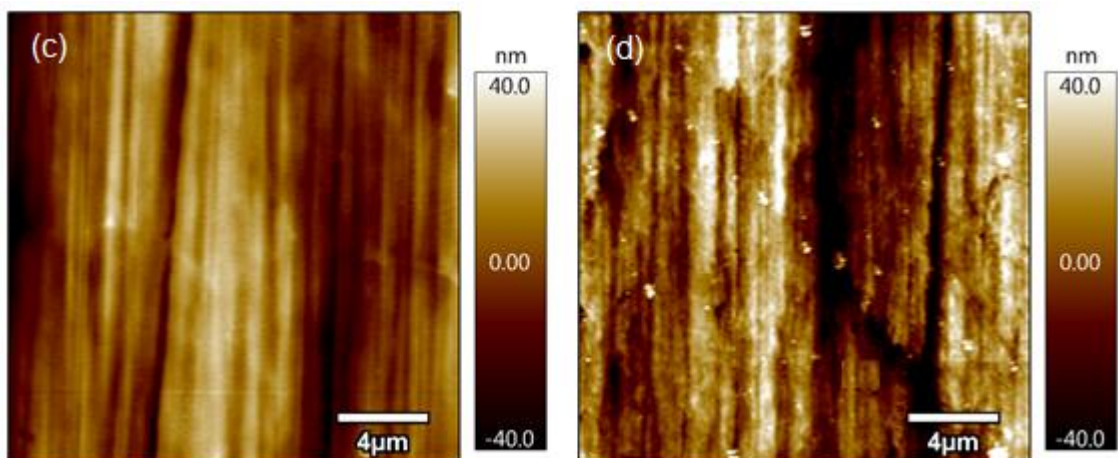
**Figura 26** – Perfis 3D do aço inoxidável ABNT 304 obtidos com perfilômetro de contato.

### 5.4.2. Nanorugosidade

Os valores de nanorugosidade foram obtidos através de MFA, e expressos em rugosidade média quadrática (Rq). A Figura 27 e a Figura 28 apresentam imagens típicas dos substratos e dos filmes de interferência crescidos à 40°C, podendo visualizar maior heterogeneidade na superfície após o crescimento do filme. Essa observação também é conferida ao plotar a imagem 3D obtidas por MFA, apresentadas na Figura 29.

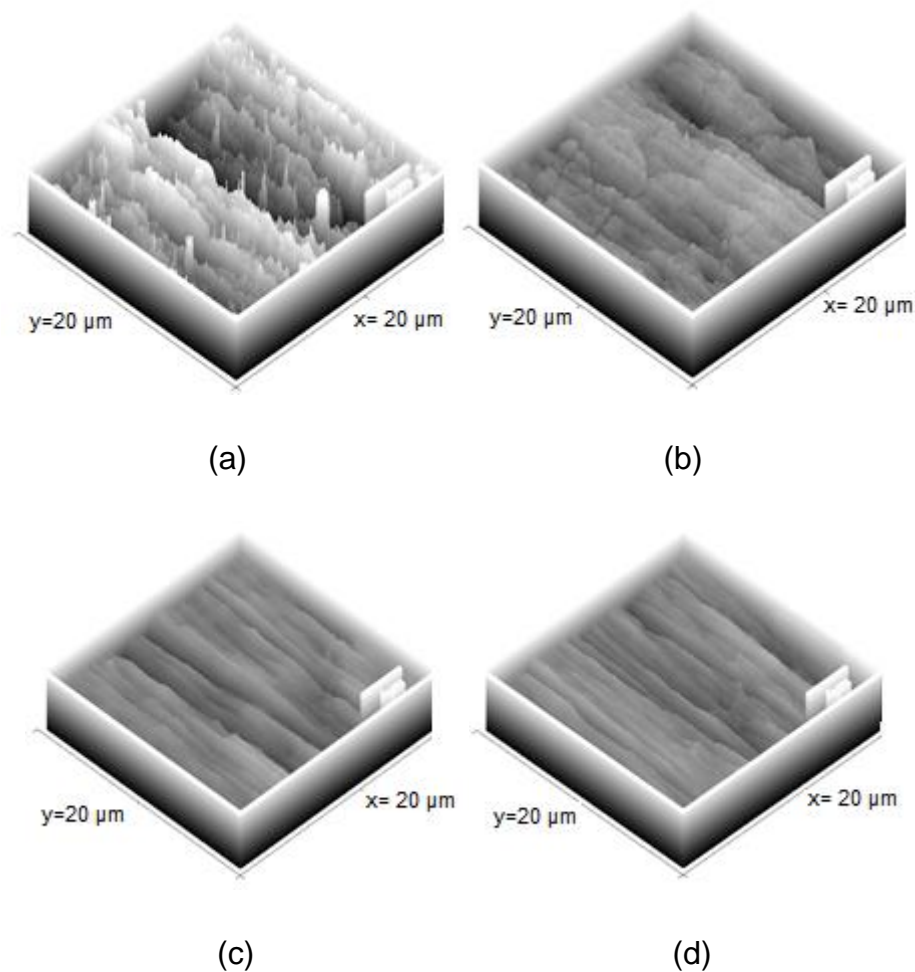


**Figura 27** – Imagens típicas de AFM do aço austenítico ABNT 304, sendo (a) imagens do substrato e (b) imagens do filme colorido à 40°C.



**Figura 28** – Imagens típicas de AFM do aço ferrítico ABNT 430, sendo (c) imagens do substrato e (d) imagens do filme colorido à 40°C.

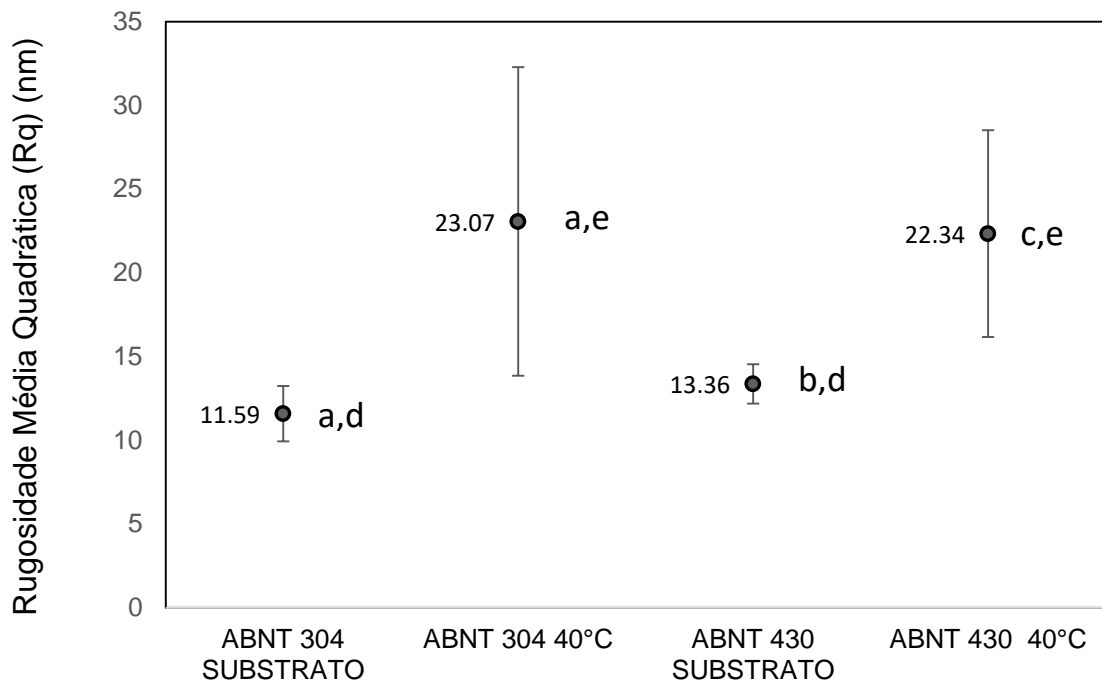




**Figura 29** – Imagens típicas de AFM 3D do aço ferrítico ABNT 430, sendo (a) amostra do filme colorido à 40°C e (c) imagens do substrato, e do aço austenítico ABNT 304 , sendo (b) amostra do filme colorido à 40°C e (d) imagens do substrato.

Na Figura 30 estão registrados os valores médios de  $R_q$ , sendo possível perceber a mudança da nanorugosidade após o processo de coloração, e a variabilidade nos valores da amostra, representados pelo desvio padrão. Ao avaliar os resultados de  $R_q$  observa-se um aumento da nanorugosidade das amostras após a coloração para ambos os aços inoxidáveis. Ao realizar a análise estatística para verificar similaridade, foi aceita a hipótese de igualdade entre as amostras do aço ABNT 304, sendo que esta amostras apresentam desvios altos, mostrando a variabilidade na rugosidade dessas superfícies. Para o aço ABNT 430 foi rejeitada a hipótese de igualdade, confirmando o aumento da nanorugosidade da amostra após a coloração. Ao comparar o tipo de substrato não é verificada diferença significativa na nanorugosidade entre os substratos, bem como ao comparar os dois aços coloridos à 40°C.

Junqueira (2004) avaliou o efeito do tamanho da varredura no Rq do substrato do ABNT 304 e com filme de interferência. Os valores encontrados para varredura de 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  para o substrato foi de 11,09 nm e aproximadamente 15 nm para o filme colorido, valores da mesma ordem de grandeza dos encontrados nesse trabalho.



**Figura 30** – Rugosidade média quadrática (Rq) dos substratos dos aços inoxidáveis e das amostras coloridas à 40°C, obtidos através de MFA. Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. A primeira letra representa a comparação entre mostra colorida e não colorida para o mesmo tipo de substrato (a, b, c), enquanto que a segunda letra representa o comparativo de nanorugosidade entre os tipos de substratos(d) e os dois aços coloridos a 40°C (e). Médias obtidas de 6 replicatas. Fonte: Próprio autor.

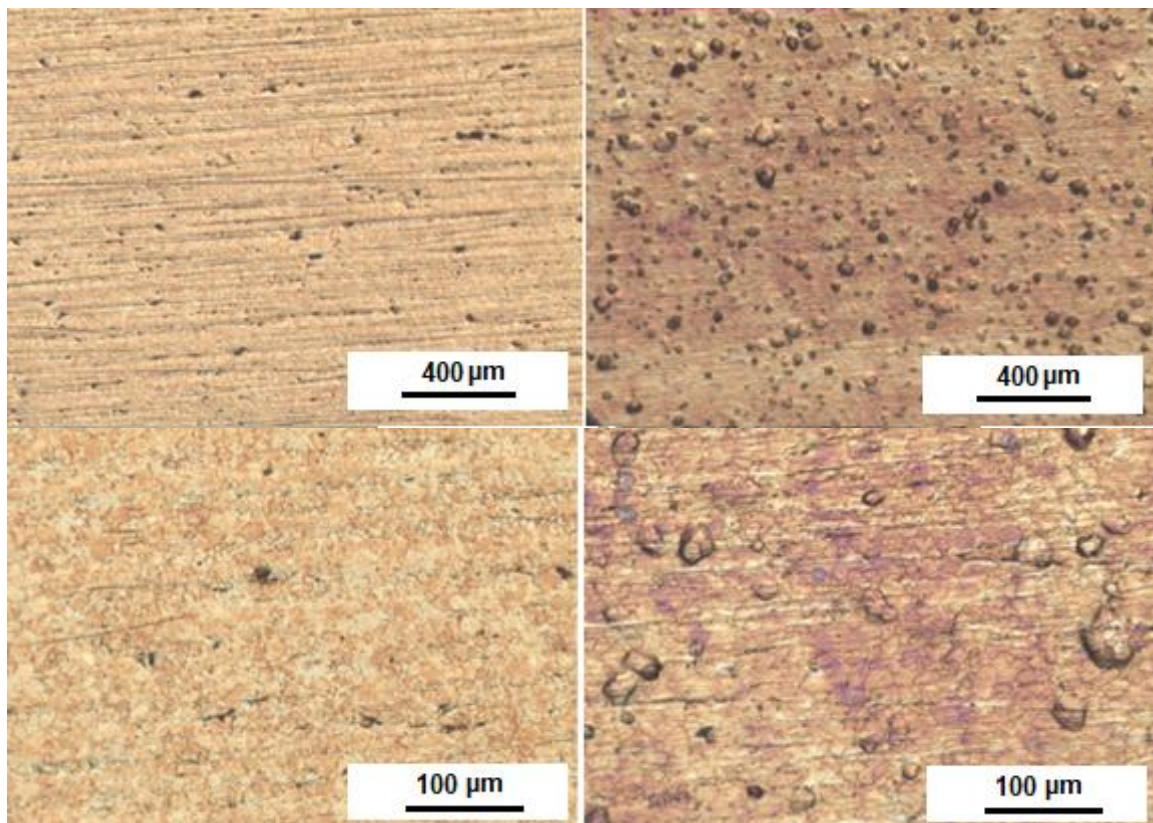
## 5.5. MICROSCOPIA ÓPTICA

Para avaliar mais detalhadamente os picos observados na perfilometria, fez-se uso da microscopia óptica. Foi observada a presença de protuberâncias nas amostras coloridas do aço inoxidável ferrítico, com aspecto de bolhas, como pode

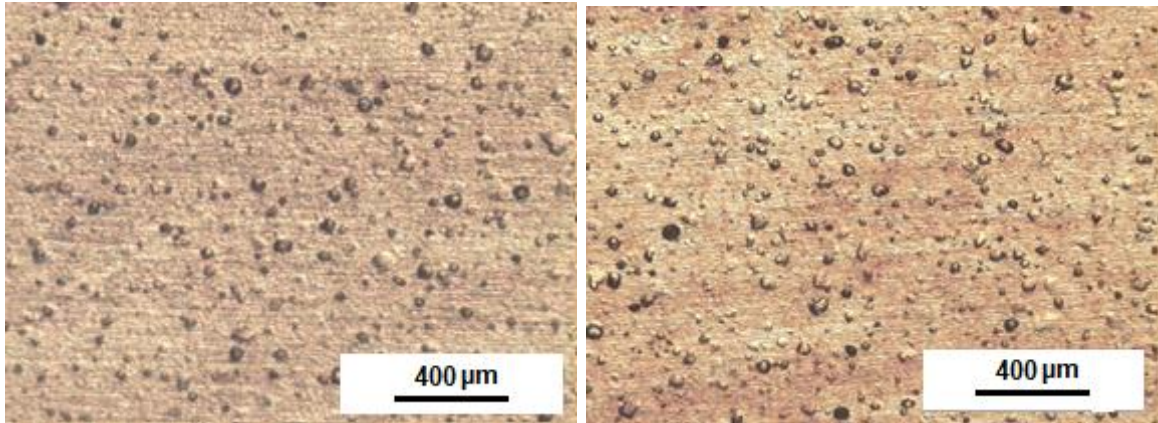
ser observado nas Figura 31 e Figura 32. O mesmo fenômeno não ocorreu no aço inoxidável austenítico. Ao avaliar a influência da temperatura de coloração, observa-se que o fenômeno se repete tanto à 25°C quanto à 40°C.

Ao comparar micrografias do aço ABNT 430 colorido à 25°C e a 40°C (Figura 32), não foram observadas diferenças significativas na quantidade de “bolhas” observadas. Na Figura 33 é evidenciada a borda da amostra, sendo a parte inferior a fração da amostra que estava imersa na solução sulfocrômica e foi colorida, e acima, a parte não imersa, sendo esse o substrato. É evidente a ocorrência das “bolhas” em todas as regiões da amostra onde houve crescimento do filme sobre o substrato ferrítico.

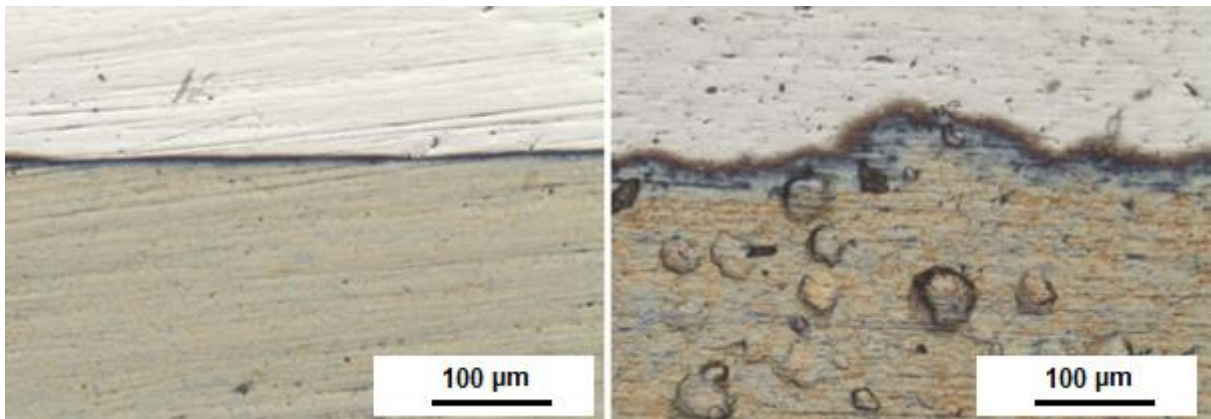
Não foram observados locais preferenciais de coloração, como contornos de grão, maclas ou outros, seja para as amostras coloridas sobre substrato ferrítico ou austenítico, demonstrando homogeneidade na coloração.



**Figura 31** – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C.

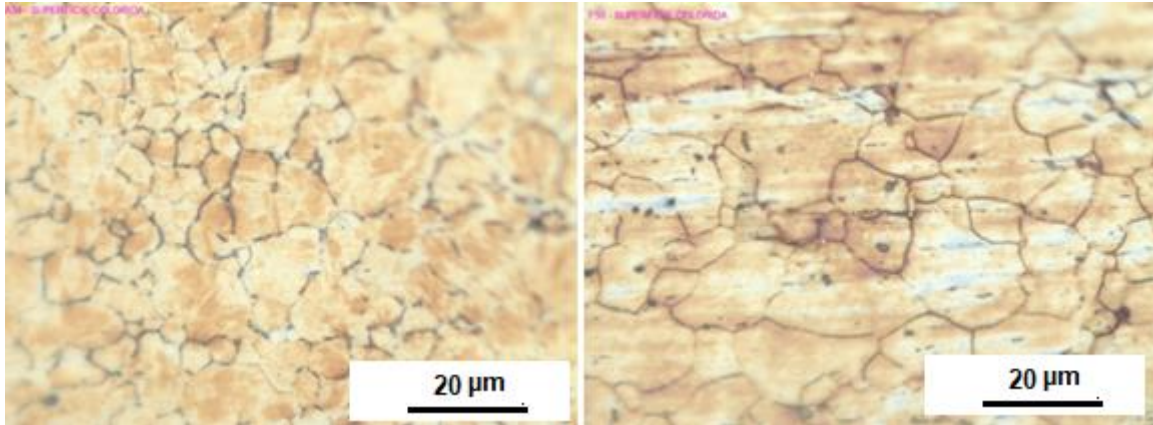


**Figura 32** – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita).



**Figura 33** – Micrografias ópticas típicas da borda de coloração do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C. Parte superior da micrografia evidenciando a superfície do substrato que não estava imerso na solução de coloração.

Nas micrografias apresentadas na Figura 34 observa-se a presença de pontos pretos na micrografia óptica do aço inoxidável ABNT 430, o que não é evidenciado na micrografia do aço inoxidável ABNT 304, supondo se tratar de carbeto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) precipitado. Esse fenômeno de precipitação ocorre no aço ferrítico devido à sua estrutura CCC, pois os sítios intersticiais são menores, e possuem uma baixa solubilidade para o carbono (KRAUSS, 1990).



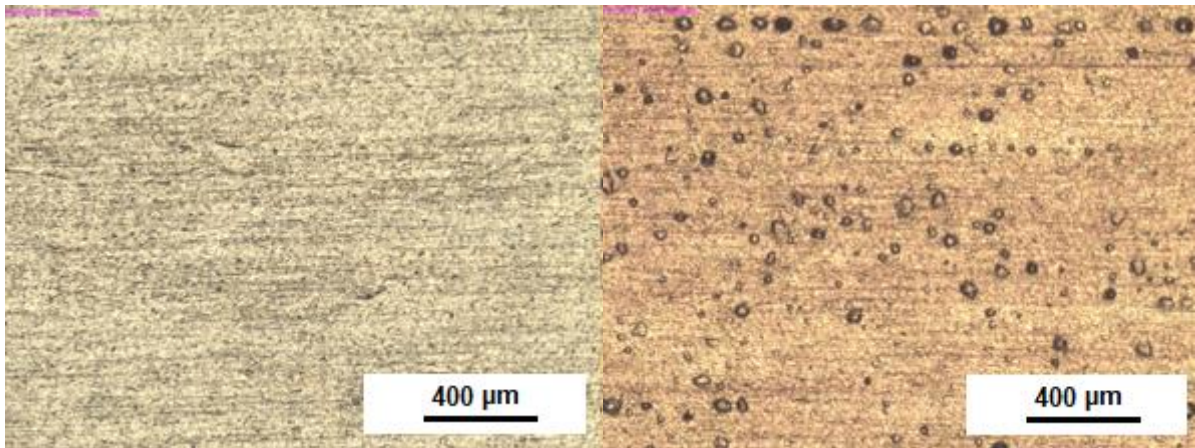
**Figura 34** – Micrografias ópticas típicas do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C.

### 5.5.1. Influência do processo de fixação na rugosidade

Ao analisar os resultados das micrografias ópticas, o aspecto de bolhas induz a pensar sobre a geração de gases, principalmente  $H_2$ , durante o processo de coloração. Reações químicas entre ácidos e metais geralmente liberam gás hidrogênio e formam um sal correspondente (RUSSEL, 1992). Na etapa onde ocorre mais visivelmente a maior geração de  $H_2$  é durante o processo de fixação, onde o eletrodo de trabalho deixa de ser o anodo e torna-se o catodo, podendo ocorrer a liberação de  $H_2$ .

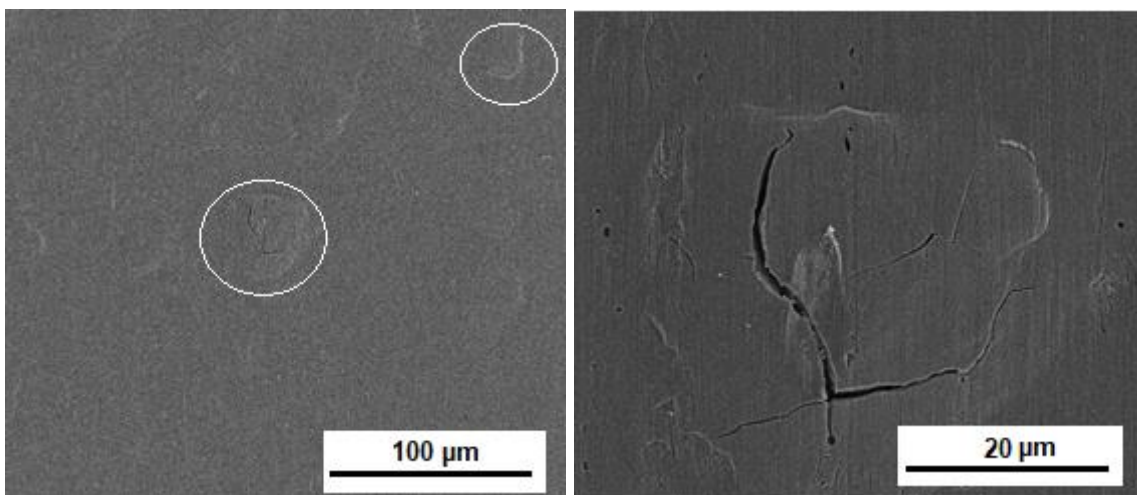
Para avaliar a influência de cada etapa do processo, realizou-se um novo ensaio de coloração, com e sem a etapa de fixação do filme de interferência, a fim de avaliar a influência da etapa na geração dos defeitos. Foram utilizadas as mesmas condições de processo e tempo para o pré-tratamento, coloração e fixação. A coloração foi realizada em banho mantido a 30°C.

Os resultados dos ensaios realizados com e sem a etapa de fixação podem ser comparados nas micrografias da Figura 35, confirmando que a formação das bolhas ocorre na etapa de fixação do filme no aço inoxidável ABNT 430.



**Figura 35** – Micrografias típicas de microscopia óptica do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 30°C, sem realização da etapa de fixação (à esquerda) e com realização da etapa de fixação (à direita).

A observação das imagens de MEV apresentadas na Figura 36 evidencia a presença das protuberâncias no aço ferrítico colorido à 40°C, bem como uma falha indicando um rompimento do filme no local.

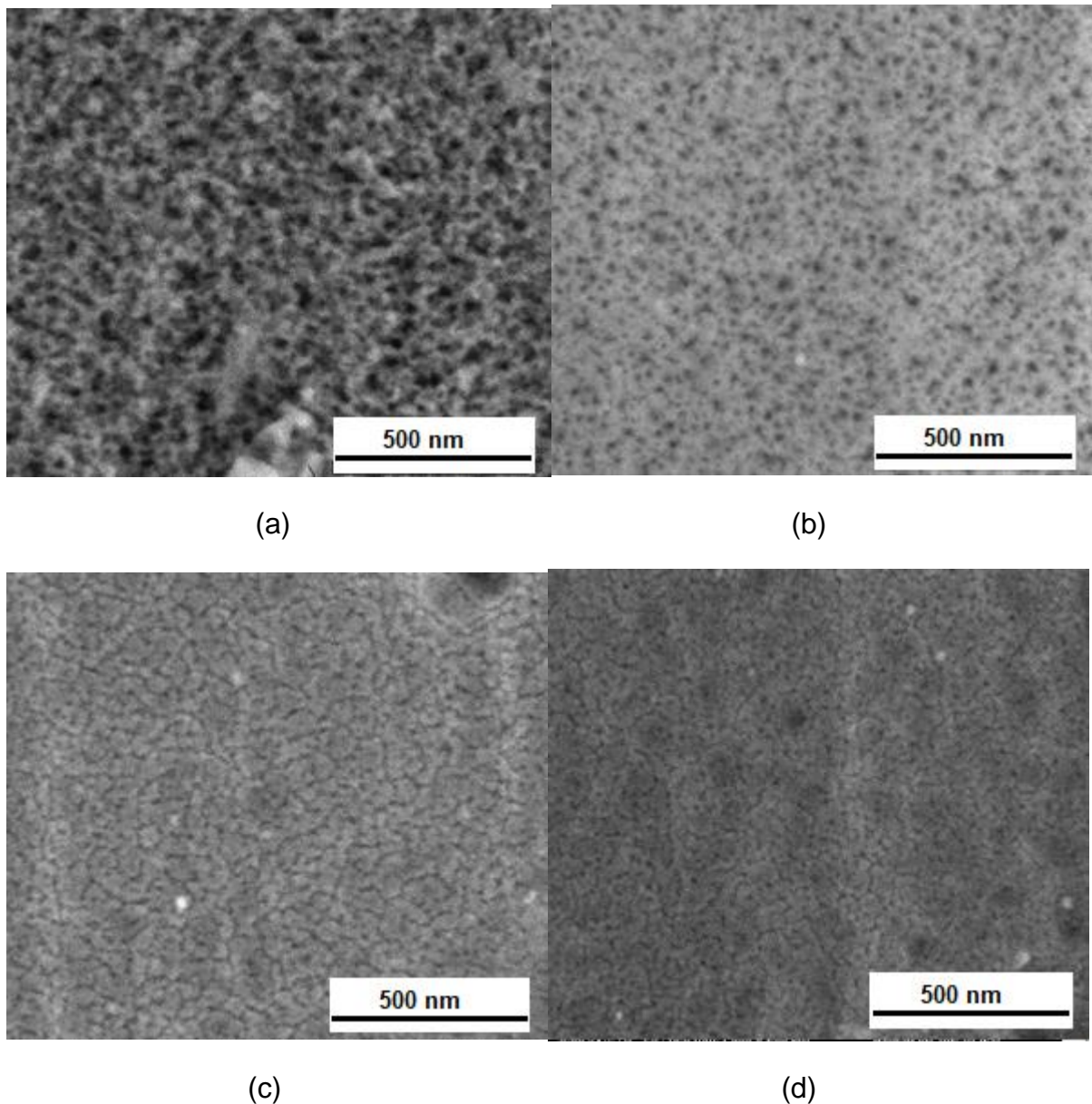


**Figura 36** – Micrografias típicas de MEV do aço inoxidável ABNT 430, coloridos à 40°C, com realização da etapa de fixação, identificando local da ocorrência de “bolhas” (à esquerda). A micrografia óptica em detalhe (à direita) evidencia o perfil de craquelamento no local.

## 5.6. POROSIDADE

Para avaliar a morfologia dos filmes de interferência crescidos sobre o substrato dos aços inoxidáveis ferrítico e austenítico, foram utilizadas imagens

adquiridas no MEV-FEG. Na Figura 37 pode-se observar a porosidade desses filmes de interferência. Para os filmes crescidos sobre o substrato do ABNT 304 a aparência é de um filme mais compacto, com poros menores, aparentemente interligados. Na superfície dos filmes crescidos sobre o substrato ferrítico ABNT 430, há uma homogeneidade na distribuição, aparentemente não tão compactada, com poros independentes, maiores e regulares.



**Figura 37** – Imagens típicas de MEV da superfície de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em diferentes temperaturas, sendo (a) ABNT 430 25°C, (b) ABNT 430 40°C, (c) ABNT 304 25°C, (d) ABNT 304 40°C. Ampliação original: 200.000 X.

As imagens foram analisadas utilizando o programa aplicativo ImageJ para cálculo da fração de área porosa e do diâmetro médio dos poros. Na Tabela 6 os resultados demonstram não haver variabilidade entre as amostras coloridas sobre diferentes substratos e diferentes temperaturas, ao avaliar a fração de área porosa, estando na faixa de 27 a 28%. O tamanho do poro não apresentou variabilidade significativa influenciada pela temperatura do processo de coloração, mas diferiu em relação ao tipo de aço, apresentando poros maiores para o aço ABNT 430, confirmando as observações realizadas nas imagens.

**Tabela 6** – Área porosa e diâmetro do poro das amostras coloridas a 25°C e 40°C

		<b>ABNT 304 25°C</b>	<b>ABNT 304 40°C</b>	<b>ABNT 430 25°C</b>	<b>ABNT 430 40°C</b>
<b>FRAÇÃO DE ÁREA POROSA</b>	Média (%)	27,02 <sup>(a)</sup>	27,60 <sup>(a)</sup>	28,64 <sup>(a)</sup>	28,83 <sup>(a)</sup>
	Desvio Padrão	0,35	0,91	0,55	0,98
<b>DIÂMETRO DO PORO</b>	Média (nm)	16,63 <sup>(b)</sup>	14,92 <sup>(b)</sup>	22,83 <sup>(c)</sup>	22,88 <sup>(c)</sup>
	Desvio Padrão	3,79	3,93	3,66	3,83

Nota: \* Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. Fração porosa: Médias obtidas de 10 medidas em 3 imagens diferentes (30 medidas). Diâmetro do poro: Média obtida de 12 medidas. Fonte: Próprio autor.

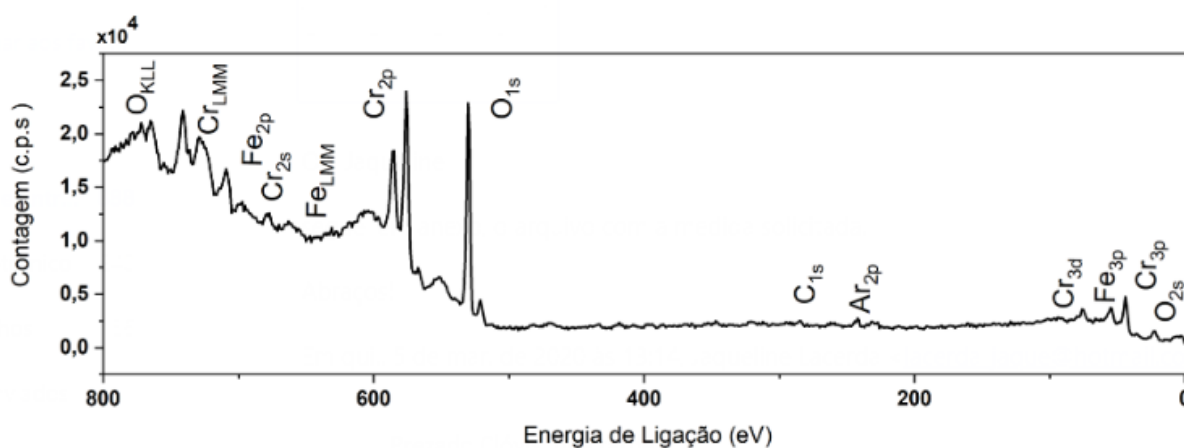
Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, Evans (1977) identificou uma fração porosa de 20-30% nos filmes coloridos por processo químico sobre substrato do aço inoxidável AISI 304, o que concorda com os resultados obtidos neste trabalho.

## 5.7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

### 5.7.1. Espectroscopia de fotoelétrons Espalhados por Raio X



Foram analisadas por Espectroscopia de fotoelétrons Espalhados por Raio X (XPS) as superfícies do aço ABNT 430 colorido à 25°C e 40°C, sendo identificada a presença de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , carbono e oxigênio. Os espécimes químicos determinados (e suas respectivas concentrações) podem ser observados na Tabela 7 e no espectro XPS de baixa resolução na Figura 38. O carbono foi subtraído por tratar-se de possível contaminação, e realizada a normalização da concentração dos demais elementos.



**Figura 38** – Espectro XPS de baixa resolução da amostra ABNT 430 25°C.

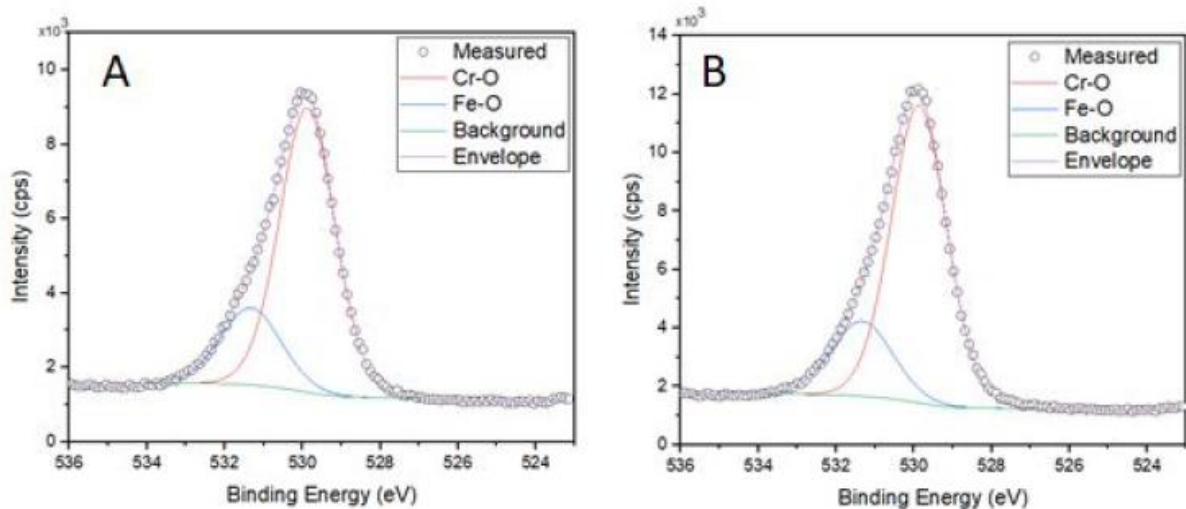
**Tabela 7** – Determinação estequiométrica das amostras medidas a partir das áreas dos picos dos espectros de XPS nas principais regiões de energia: O(1s), Fe(2p) e Cr(2p).

	ABNT 430 25°C	ABNT 430 40°C
Oxigênio (O)	60,7 %	62,3 %
Ferro (Fe)	7,4 %	5,9 %
Cromo (Cr)	31,8 %	31,8 %

Na Figura 39 é possível observar os espectros XPS de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s) referentes às duas amostras. Nas duas amostras, cerca de 77% do oxigênio está ligado ao cromo e 23%, ao ferro. Foi evidenciada uma proporção de oxigênio para cromo de 1,55 (subtraindo da concentração a quantidade de oxigênio sob forma Fe-O e de cromo metálico, o que corrobora com a hipótese de predominância de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como principal componente do filme. É possível que exista uma interface de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (cromita), já que foi medido um sinal de  $\text{Fe}^{2+}$ ,

sendo a concentração deste íon 59,8% e 73,9% da concentração total de ferro nas amostras de ABNT 430 25°C e ABNT 430 40°C, respectivamente. A presença de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  também foi identificada por Fujimoto et al.. (2001) através de análises de EDS acoplado ao microscópio eletrônico de tunelamento, que encontrou um filme poroso em nanoescala cristalina de espinélio de óxido de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , coberto com hidróxido ou óxido de cromo desordenado. O filme foi obtido aplicando um potencial de pulso de onda quadrada no ABNT 304 em um banho quente de ácido sulfúrico.

O sinal de ferro metálico e cromo metálico registrado em ambas as amostras possivelmente tem origem no corpo da amostra. Não foi identificada a presença de  $\text{Cr}^{6+}$  nem de enxofre.

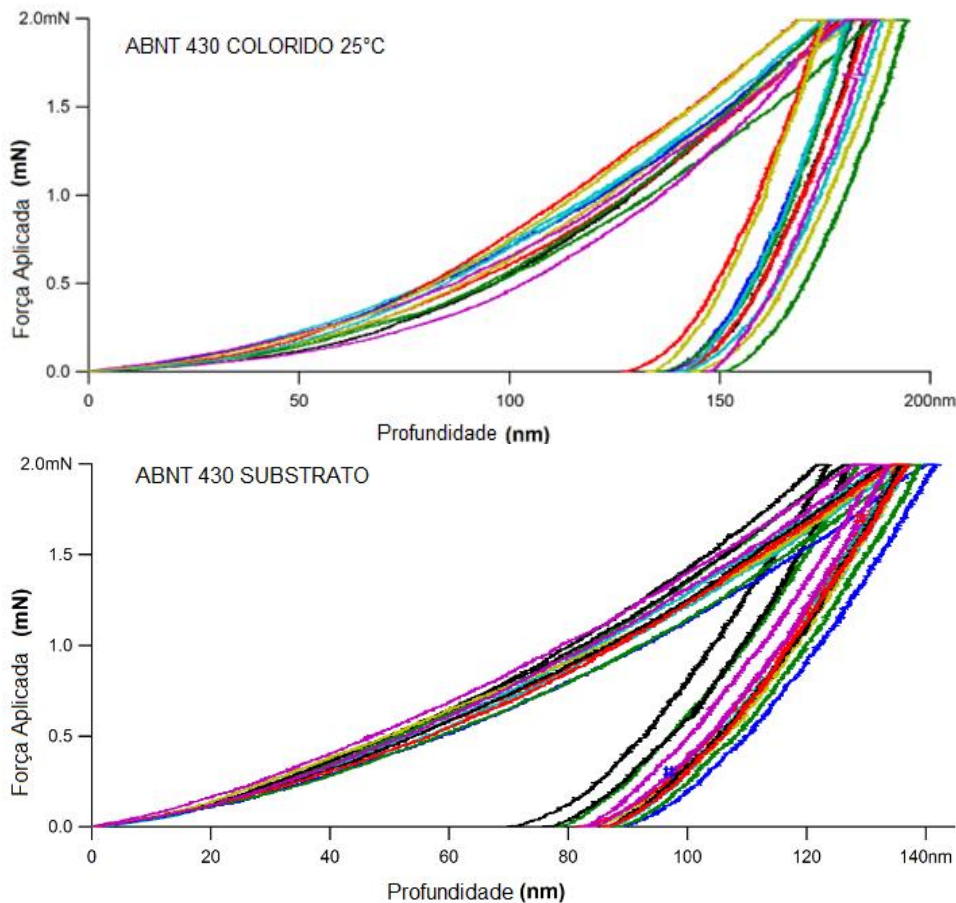


**Figura 39** – Espectro XPS de alta resolução na faixa de energia do oxigênio (O1s). As letras A e B correspondem às amostras ABNT 430 25°C e ABNT 430 40°C, respectivamente.

## 5.8. NANODUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

As curvas de força-deslocamento representadas na Figura 40 foram obtidas em ensaios de penetração instrumentada (EPI) em MFA da superfície dos substratos e dos conjugados filmes de interferência-substrato, aplicando uma carga de 2 mN através de um nanoindentador acoplado ao MFA. Observa-se uma maior profundidade de penetração na força aplicada de 2 mN para o ABNT 430 colorido à 25°C, apresentando uma menor resistência à deformação quando comparado ao seu substrato. Os perfis das curvas de deformação do aço ABNT 430, tanto da

amostra com o filme de interferência quanto do substrato, são semelhantes, ocorrendo uma deformação parcialmente reversível (elástica) após o descarregamento da força (OLIVER; PHARR, 1992). Comportamento semelhante foi observado para as demais amostras analisadas no EPI.



**Figura 40** – Curvas típicas de força-deslocamento do aço ABNT 430 colorido à 25°C e do substrato, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA.

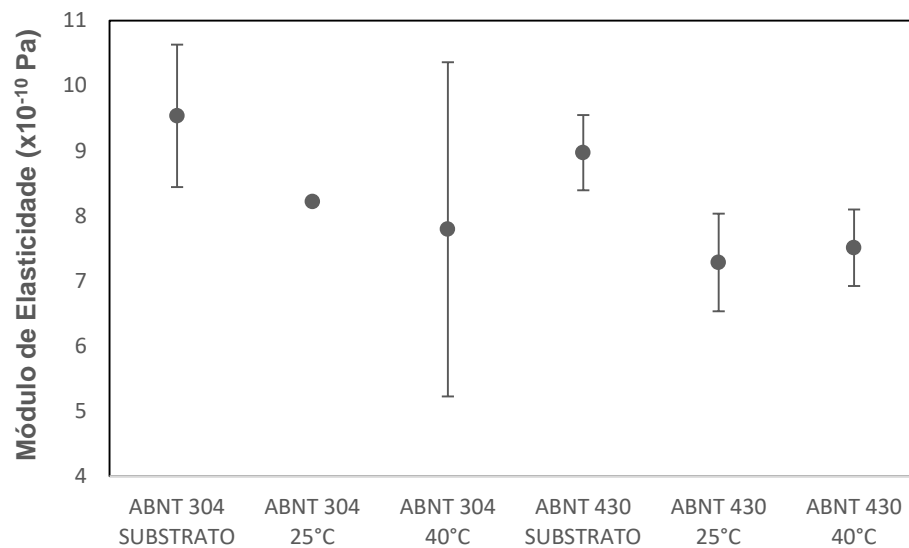
Na Tabela 8 **Tabela 8** estão relacionadas as medidas obtidas em EPI da superfície dos substratos e dos conjugados filmes de interferência-substrato, aplicando uma carga de 2 mN através de um nanoindentador acoplado ao MFA. Os substratos apresentaram maior módulo de elasticidade (Figura 41), havendo redução do mesmo nas amostras coloridas. O aço inoxidável ferrítico apresenta menor módulo de elasticidade tanto para o substrato quanto para o conjugado filme-substrato. Quanto maior o módulo de elasticidade, mais rígido é o material e menor

será a sua deformação elástica (CALLISTER, 2002). Para todas as propriedades mecânicas avaliadas, os substratos mostraram-se estatisticamente idênticos.

**Tabela 8** – Parâmetros nanomecânicos obtidos por penetração instrumentada em MFA dos substratos e dos seus respectivos conjugados filmes de interferência-substrato

	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Profundidade de Penetração (nm)</b>	<b>Nanodureza (GPa)</b>
<b>ABNT 304 SUBSTRATO</b>	93,35 a	130,56 a	7,54 a
<b>ABNT 304 25°C</b>	82,15 b,c,d	155,49 b	4,69 b
<b>ABNT 304 40°C</b>	77,93 b,c	152,33 b	5,22 b
<b>ABNT 430 SUBSTRATO</b>	89,70 a,b	134,85 a	6,94 a
<b>ABNT 430 25°C</b>	72,81 d	184,62 c	2,99 c
<b>ABNT 430 40°C</b>	75,10 c,d	175,13 c	3,48 c

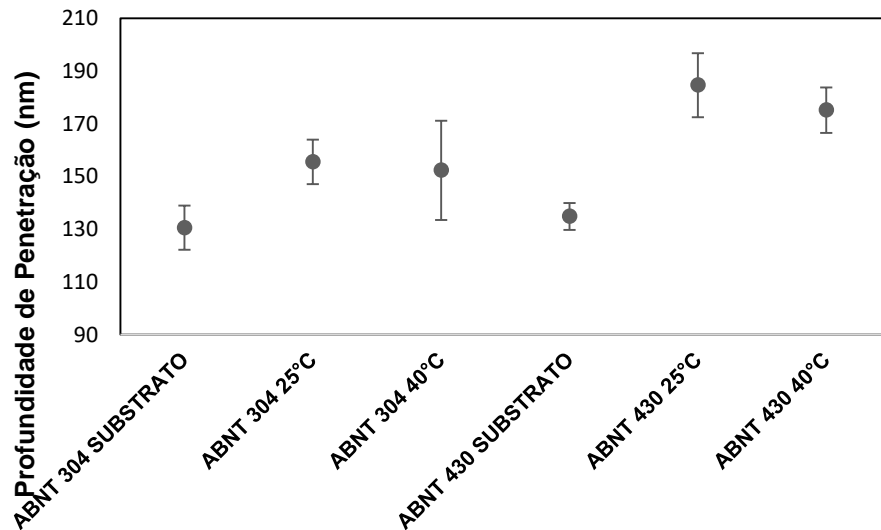
Nota: \* Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. Fonte: Próprio autor.



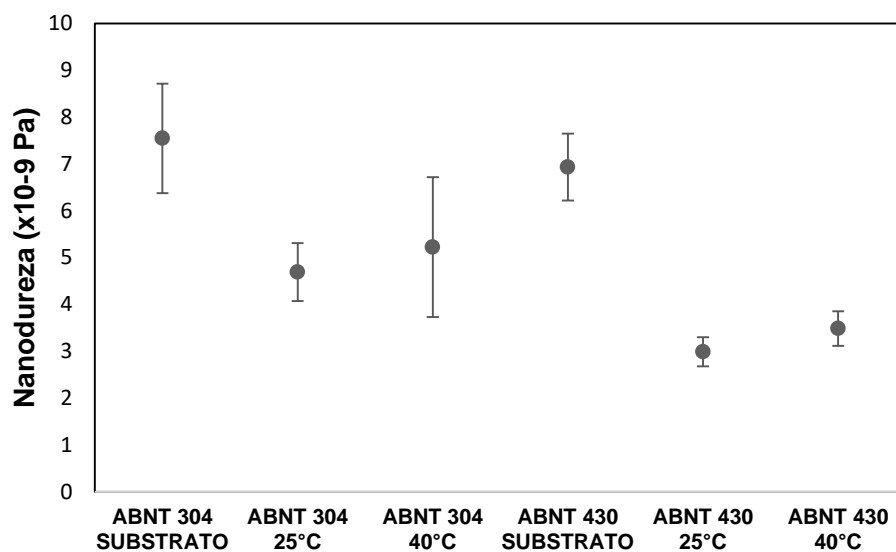
**Figura 41** – Módulos de Elasticidade das amostras de ABNT 304 e ABNT 430 coloridos a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN. Fonte: Próprio Autor.

Os resultados de profundidade máxima de penetração (Figura 42) para as amostras após os processos de coloração são superiores aos substratos, sendo que os filmes de interferência crescidos sobre o substrato ferrítico apresentam maior penetração. Estes resultados estão em acordo com os valores obtidos de

nanodureza (Figura 43), ocorrendo a redução desta após a coloração, sendo esta redução mais significativa para os filmes sobre o substrato ferrítico, o que torna os filmes de interferência menos resistentes a uma deformação plástica localizada. Conforme discutido anteriormente no item 5.5, o filme de interferência sobre o substrato do aço ABNT 430 possui poros maiores, sendo esse um fator relevante na dureza do filme.



**Figura 42** – Profundidade máxima de penetração nos filmes coloridos por interferência a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN utilizando penetrador Berkovich . Fonte: Próprio Autor.



**Figura 43** – Nanodureza nos filmes coloridos por interferência a 25°C e 40°C, e dos respectivos substratos, obtidos por ensaio de penetração instrumentada em MFA a uma carga de 2 mN utilizando penetrador Berkovich . Fonte: Próprio Autor.

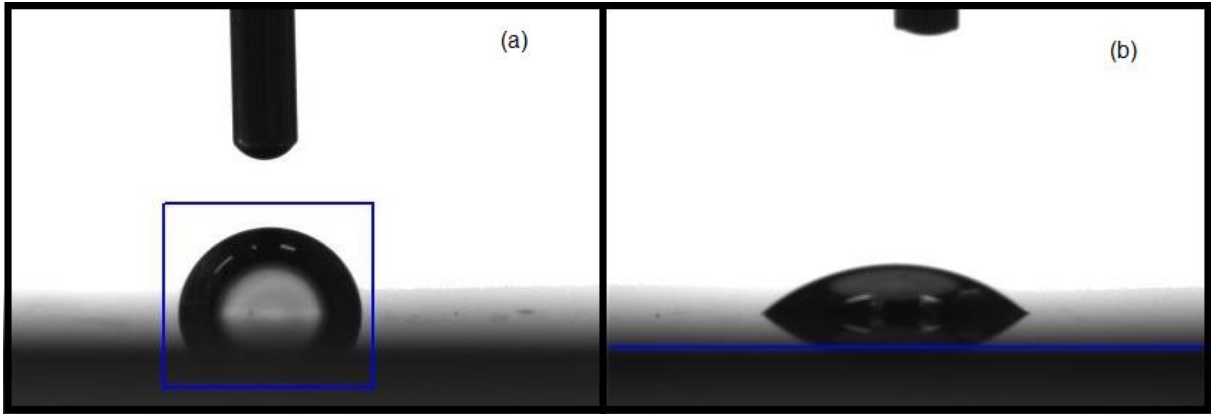
Não é possível avaliar diferença significativa nos parâmetros nanomecânicos medidos ao variar a temperatura do processo de coloração.

Devido às limitações do equipamento, a força aplicada de 2mN provocou uma penetração superior a 10% da espessura do filme de interferência, não sendo possível isolar a influência do substrato, conforme regra de 1/10 de Bückle (OLIVER; PHARR, 1992).

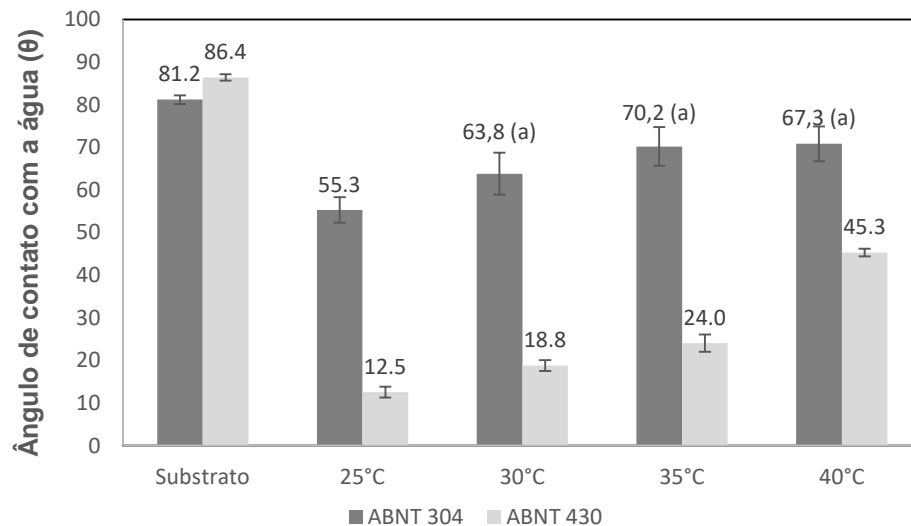
Junqueira et al. (2006) propuseram uma relação direta da porosidade (nm) com a dureza, ao avaliar as propriedades de filmes de interferência crescidos sobre substrato de aço inoxidável ABNT 304 em diferentes condições de processo, na cor dourada, sendo que filmes de interferência com maior diâmetro de poro (maior porosidade) apresentaram menor dureza e maior deformação. Os resultados encontrados nesse trabalho confirmam esta evidência.

#### 5.9. MOLHABILIDADE DOS FILMES DE INTERFERÊNCIA

Foi avaliada a molhabilidade dos filmes em relação à água e óleo. As Figura 44 e Figura 45 mostram a variação do ângulo de contato da gota de água com a superfície do substrato e dos filmes. É possível verificar o aumento da hidroflicidade da superfície com o processo de coloração, sendo esta mais acentuada para o filme crescido sobre o substrato do aço inoxidável ABNT 430. Pode ser observada também a influência da temperatura de coloração, ocorrendo um aumento no ângulo de contato à medida que aumenta a temperatura de coloração. No aço ABNT 304 ocorre o mesmo efeito de aumento na molhabilidade após o processo de coloração, mas a influência da temperatura de coloração não ocorre de maneira tão acentuada e direta, visto que as amostras coloridas a 35°C e 40°C foram consideradas estatisticamente idênticas.



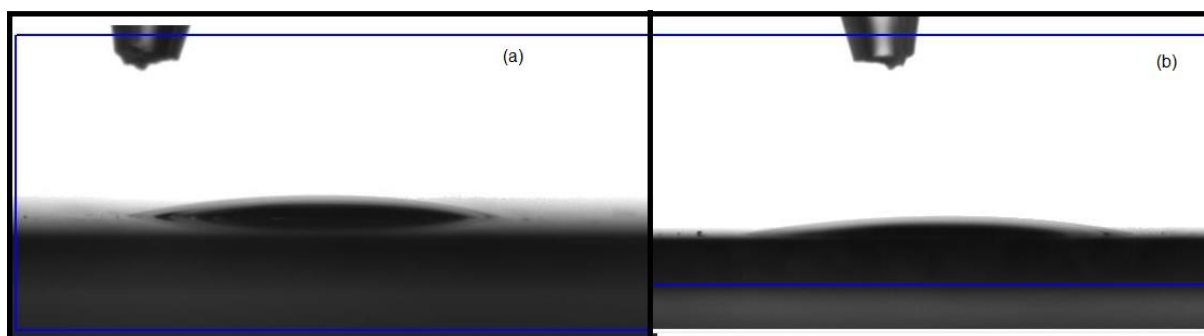
**Figura 44** – Imagem típica do ângulo de contato entre a superfície e uma gota de água. As letras (a) e (b) correspondem às amostras ABNT 430 Substrato e ABNT 430 40°C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.



**Figura 45** – Valores médios do ângulo de contato das amostras para avaliação molhabilidade em água. \* Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. Médias não representadas por letras são diferentes entre si. Fonte: Próprio autor.

A obtenção de filmes hidrofóbicos é interessante para melhoria da resistência à corrosão nos aços revestidos com esses filmes devido à menor impregnação da água nos poros da superfície (HOUMARD et al., 2009<sup>b</sup>). A hidroflicidade também é interessante tendo em vista a elaboração de superfícies super-hidrofóbicas, pois superfícies rugosas e hidrofílicas possuem alta energia de superfície, podendo ser modificadas com moléculas de baixa energia para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, como o trabalho realizado por Qu et al. (2018).

Ao avaliar o ângulo de contato da superfície com óleo verificamos que as superfícies dos substratos de aço inoxidável são oleofílicas (Figura 46), e tornam-se ainda mais oleofílicas após o processo de coloração, sendo inviável inclusive a medição do ângulo de contato em óleo, ocorrendo um espalhamento quase que completo do óleo sobre a superfície colorida, conforme registrado na Figura 47 e na Tabela 9.



**Figura 46** – Imagens típicas do ângulo de contato entre a superfície das amostras de aço inoxidável e uma gota de óleo. As letras (a) e (b) correspondem às amostras ABNT 430 Substrato e ABNT 430 40°C, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

**Tabela 9** – Ângulos de contato medidos entre a superfície das amostras estudadas e uma gota de óleo.

	Ângulo de Contato com o óleo ( $\theta$ )
<b>ABNT 304 Substrato</b>	14,2 ± 2,4
<b>ABNT 304 25°C</b>	N.D.
<b>ABNT 304 30°C</b>	N.D.
<b>ABNT 304 40°C</b>	N.D.
<b>ABNT 430 Substrato</b>	10,0 ± 0,4
<b>ABNT 430 25°C</b>	8,0 ± 1,5
<b>ABNT 430 30°C</b>	N.D.
<b>ABNT 430 40°C</b>	N.D.

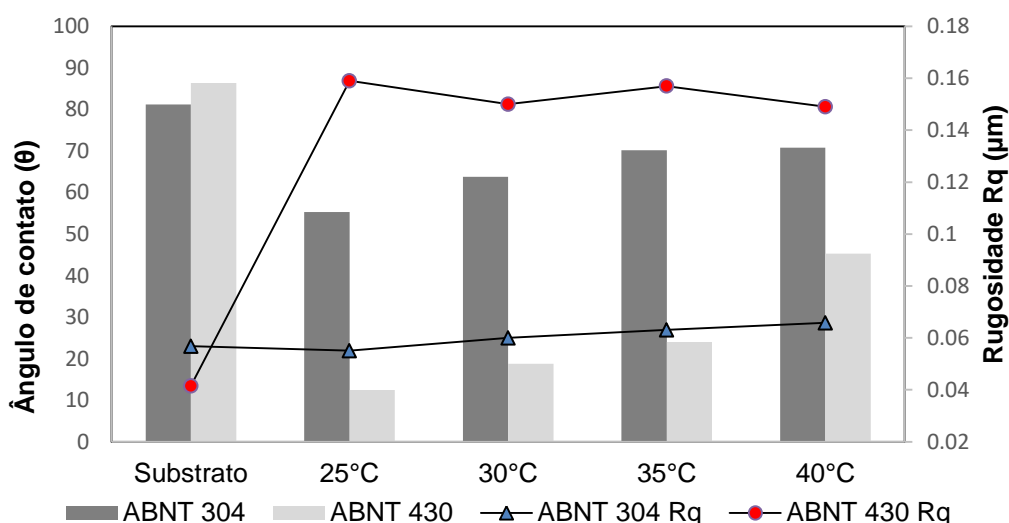
Nota: N.D. significa “não detectado”, ou seja, ângulo de contato abaixo do limite de detecção do equipamento. Fonte: Próprio Autor.

O efeito de amplificação de superfícies reais heterogêneas e rugosas, dos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter podem ser confirmados comparando com os resultados do ensaio de rugosidade por perfilometria (Figura 47). O aumento pronunciado na microrugosidade da superfície colorida do aço ABNT 430 provocou uma amplificação do efeito hidrofílico da superfície. Kubiak et al. (2011) estudaram a influência da rugosidade no ângulo de contato de diferentes superfícies, e

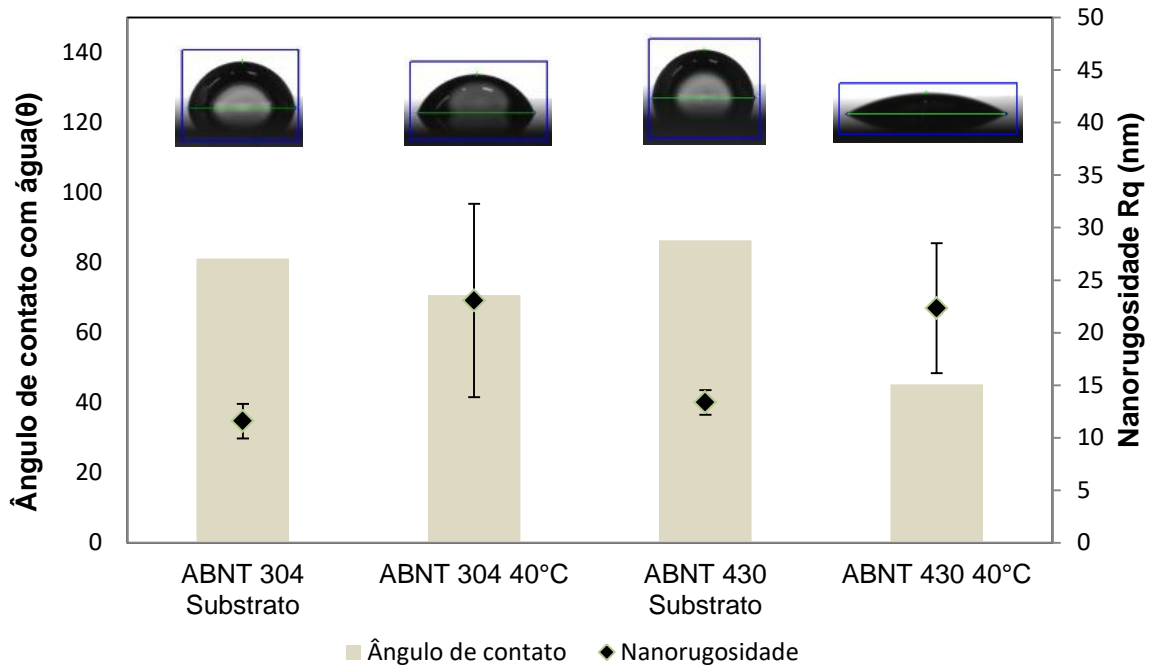


confirmaram a forte influência da rugosidade na molhabilidade de diferentes superfícies de engenharia, com comportamentos semelhantes. Os resultados de  $R_q$  por perfilometria possivelmente foram influenciados pela presença de “bolhas”, conforme visto no item 5.4. Ao analisar os dados de nanorugosidade obtidos por MFA., o mesmo efeito de aumento da molhabilidade com o aumento da nanorugosidade pode ser observado para a superfície colorida e seu substrato, conforme apresentado na Figura 48. Apesar dos ensaios de nanorugosidade apresentarem resultados estatisticamente semelhantes devido à sua grande variabilidade dentro de algumas amostras, é percebido que os resultados encontrados para as médias e influência sobre a molhabilidade são condizentes com o esperado conforme a literatura.

Ao se avaliar a molhabilidade em água, estamos avaliando predominantemente a interação polar da superfície, assim como ao avaliar a molhabilidade em relação ao óleo utilizado, estamos avaliando as interações apolares do óleo com a superfície, ou seja, a afinidade dos revestimentos com líquidos que possuem ligações O-H (polares) ou C-H (apolares) (CARNEIRO, 2017; (HOUMARD et al., 2009). Considerando que para ambos os líquidos, água e óleo, houve um aumento da molhabilidade, podemos supor que o efeito da composição química dos filmes contribui de maneira menos expressiva que a rugosidade das superfícies.



**Figura 47** – Valores médios do ângulo de contato das superfícies com uma gota de água e da rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) obtida por perfilometria para substratos e amostras coloridas em diferentes temperaturas. Fonte: Próprio autor.



**Figura 48** – Valores médios do ângulo de contato das superfícies com uma gota de água e a rugosidade média quadrática (Rq) obtida por MFA para substratos e amostras coloridas em diferentes temperaturas. Fonte: Próprio Autor.

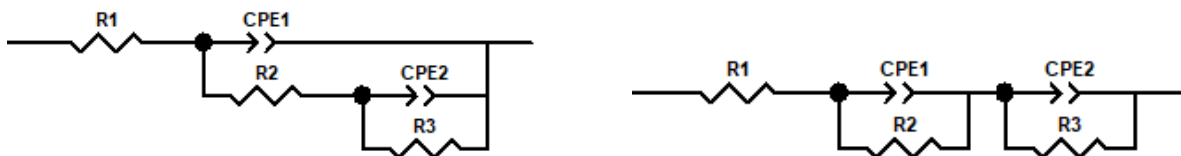
## 5.10. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR IMPEDÂNCIA

Os dados obtidos nos ensaios de EIE foram analisados, ajustando aos circuitos elétricos equivalentes apresentados na Figura , sendo a melhor adaptação ao circuito (a) para os aços inoxidáveis com filmes de interferência, e ao circuito (b) os substratos. Segundo Luo et al. (2018), este modelo assume que o filme passivo é uma camada porosa que pode sofrer alterações nas propriedades microestruturais e elétricas, assumindo também que este filme foi preenchido com eletrólito. R1 representa a resistência da solução, R2 e CPE1 a impedância e o elemento de constante de fase associados ao filme de interferência, R3 e CPE2 representam a impedância e o elemento de constante de fase associados ao processo de corrosão na interface metal/óxido. Realizou-se a simulação com o programa aplicativo ZVIEW a fim de se obter os parâmetros associados à proposta de circuito realizada, com seus respectivos valores relacionados na Tabela 10. A qualidade dos dados para ajuste do modelo foi avaliada considerando o Chi-quadrado menor que  $10^{-3}$  e erro inferior a 10%. O CPE representa a descrição de uma mudança de frequência de

fase entre o potencial alternado e a sua resposta de corrente. O CPE é definido na representação de impedância como:

$$Z(\omega) = Z_0(i\omega^{-n}) \quad (12)$$

onde  $Z_0$  é a constante CPE,  $\omega$  é a frequência angular (em rad/s),  $i^2 = -1$  é o número imaginário e  $n$  é o expoente do CPE, sendo este último definido como a força do CPE, variando entre 0 e 1.. O CPE pode representar a resistência ( $n=0$ ,  $Z_0 = R$ ), capacitância ( $n=1$ ,  $Z_0 = C$ ) ou a impedância de Warburg ( $n=0,5$ ,  $Z_0=W$ ) (LUO et al., 2014). Quando o eletrodo é rugoso, e sua superfície é heterogênea, geralmente o  $n$  é menor que um, e não se tem a condição de um capacitor ideal. Neste caso, se usa o elemento de constante de fase, CPE (constant phase element).



**Figura 52** – Circuitos elétricos equivalentes das amostras coloridas (a) e no substrato (b). Fonte: Próprio autor.

**Tabela 10** – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de impedância para os aços inoxidáveis coloridos à 25°C, 40° e substrato, em solução de NaCl 3,5% m/v.

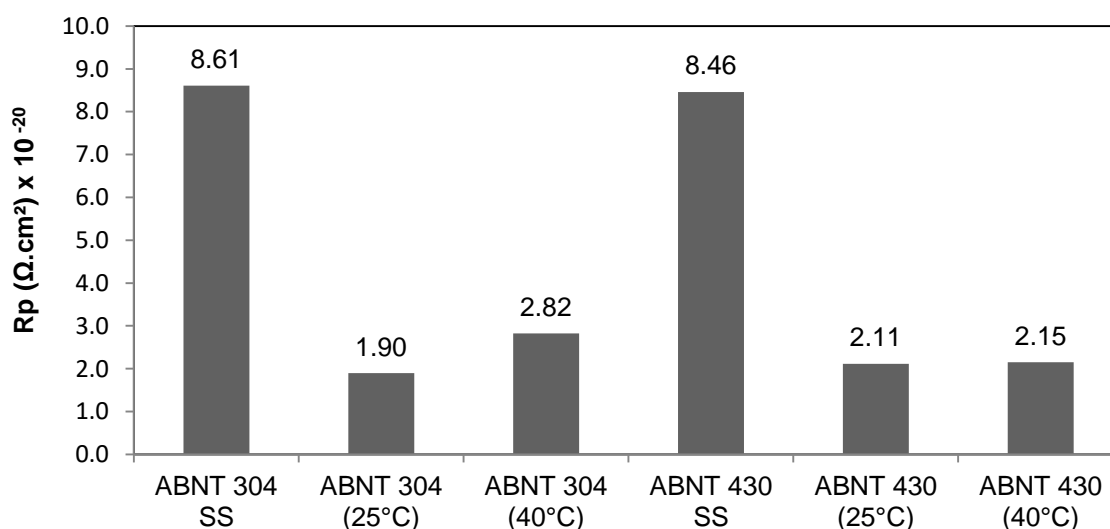
AMOSTRAS	R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE1-T ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	n1	R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE2-T ( $\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	n2	R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
ABNT 304 SS	57,3 <sup>(a,b)</sup>	$6,0 \times 10^{-5}$ <sup>(d)</sup>	0,92	$5,09 \times 10^{-5}$ <sup>(e)</sup>	$6,85 \times 10^{-5}$ <sup>(h)</sup>	0,93	$8,61 \times 10^{20}$ <sup>(i)</sup>
ABNT 430 SS	52,4 <sup>(b)</sup>	$5,2 \times 10^{-5}$ <sup>(d)</sup>	0,88	$4,93 \times 10^{-5}$ <sup>(e)</sup>	$4,35 \times 10^{-4}$ <sup>(g)</sup>	0,70	$8,61 \times 10^{20}$ <sup>(i)</sup>
ABNT 304 25°C	67,5 <sup>(a)</sup>	$7,1 \times 10^{-5}$ <sup>(d)</sup>	0,66	$2,08 \times 10^{-2}$ <sup>(f)</sup>	$2,98 \times 10^{-5}$ <sup>(g,h)</sup>	0,75	$1,90 \times 10^{20}$ <sup>(k)</sup>
ABNT 304 40°C	57,4 <sup>(b)</sup>	$1,4 \times 10^{-4}$ <sup>(c,d)</sup>	0,53	$4,80 \times 10^{-2}$ <sup>(f)</sup>	$7,35 \times 10^{-5}$ <sup>(h)</sup>	0,91	$2,82 \times 10^{20}$ <sup>(j)</sup>
ABNT 430 25°C	61,0 <sup>(a,b)</sup>	$2,7 \times 10^{-4}$ <sup>(c)</sup>	0,75	$3,75 \times 10^{-2}$ <sup>(f)</sup>	$1,84 \times 10^{-4}$ <sup>(g,h)</sup>	0,76	$2,11 \times 10^{20}$ <sup>(k)</sup>
ABNT 430 40°C	56,4 <sup>(b)</sup>	$8,4 \times 10^{-5}$ <sup>(d)</sup>	0,76	$3,48 \times 10^{-1}$ <sup>(f)</sup>	$2,60 \times 10^{-4}$ <sup>(g,h)</sup>	0,66	$2,15 \times 10^{20}$ <sup>(k)</sup>

\* Médias obtidas a partir de 3 ensaios de impedância. Médias que compartilham a mesma letra são significativamente semelhantes pelo teste de Tukey, em um intervalo de confiança de 95%. Fonte: Próprio autor.

O circuito proposto para o substrato de aço inoxidável significa uma corrosão mais generalizada na interface metal/óxido. Desta maneira, considerando os

circuitos propostos, o mecanismo de corrosão é diferente nos aços coloridos em relação ao substrato passivado. No aço colorido, a corrosão é localizada nos poros.

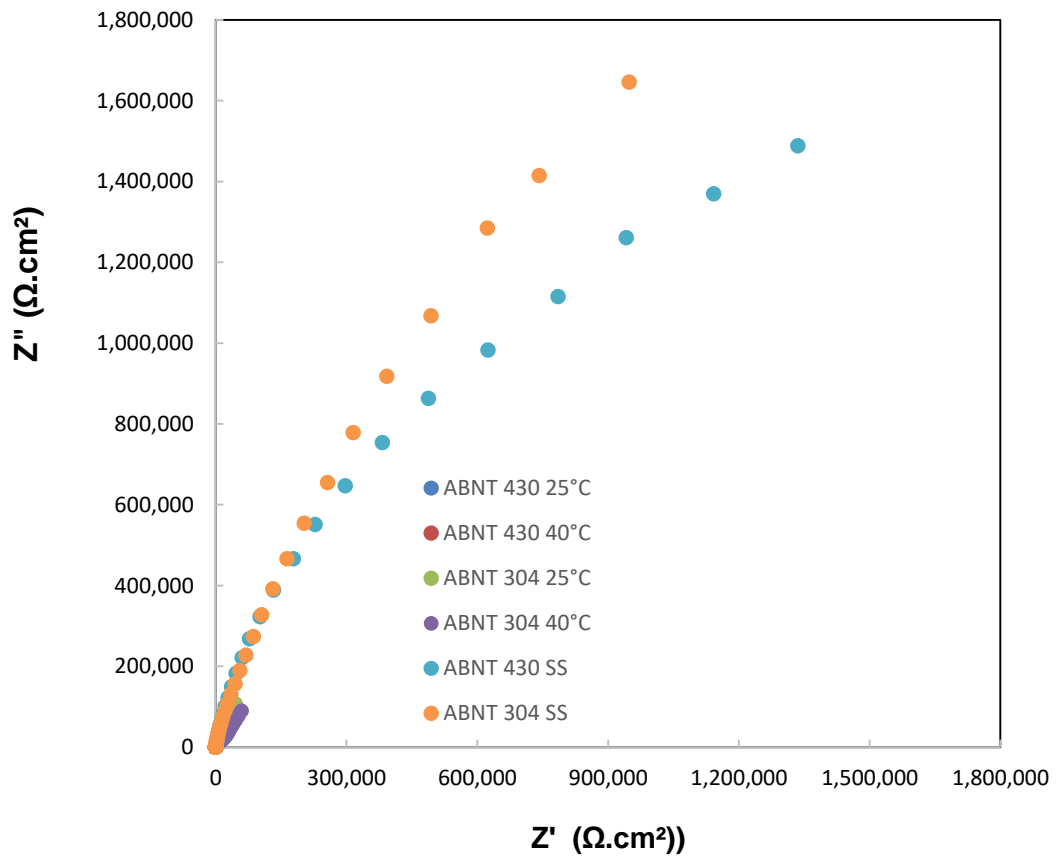
Os valores de R2 e CPE-1 apresentados na Tabela 10 das amostras de substrato indicam uma maior resistência à transferência de cargas da camada passiva, em relação aos filmes de interferência, mas observa-se que o caráter protetivo dos filmes de interferência, relacionado ao parâmetro R3 sobre o metal base são na mesma ordem de grandeza da camada passiva. Esse comportamento pode ser confirmado ao observar a Figura 53, que representa a resistência à polarização ( $R_p$ ) como a soma de R2 e R3. O filme de interferência formado a 25°C sobre substrato ABNT 304 apresentou valor de resistência à polarização ligeiramente inferior às demais amostras analisadas. O caráter capacitivo é confirmado pelos valores de n na simulação de Nyquist, que encontram-se superiores a 0,5 e inferiores a 1. Os parâmetros eletroquímicos dos filmes são muito semelhantes, não havendo diferenciação significativa entre o tipo de substrato ou temperatura de coloração, de acordo com a comparação estatística das médias.



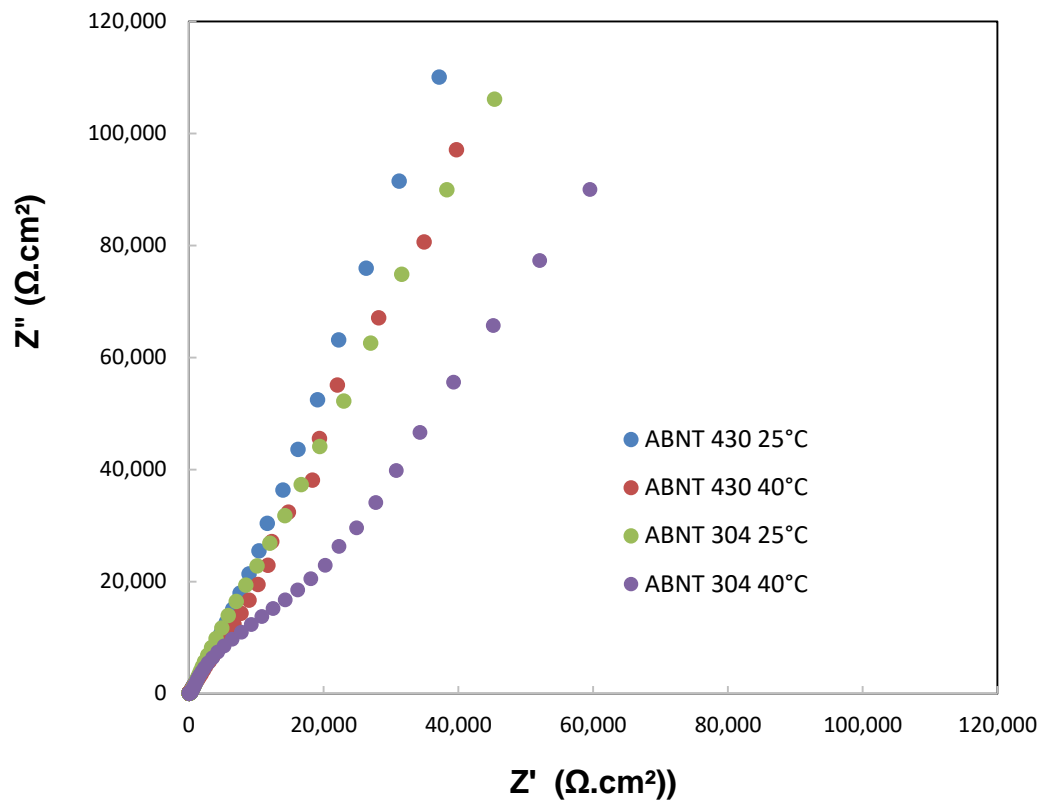
**Figura 49** – Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços ABNT 304 em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do substrato e temperatura de coloração.

Foram obtidas as curvas de Nyquist (Figura 50 e Figura 51), observando-se a maior resistência à corrosão em meio salino do aço ABNT 304 em relação ao aço

ABNT 430. A Figura 55 representa um detalhe da Figura 54 para os aços coloridos, onde se observa uma tendência do aço ABNT 430 colorido a uma mesma temperatura apresentar maior impedância que o aço ABNT 304. A menor resistência à corrosão no meio salino foi apresentada pelo aço ABNT 304 colorido a 40°C.

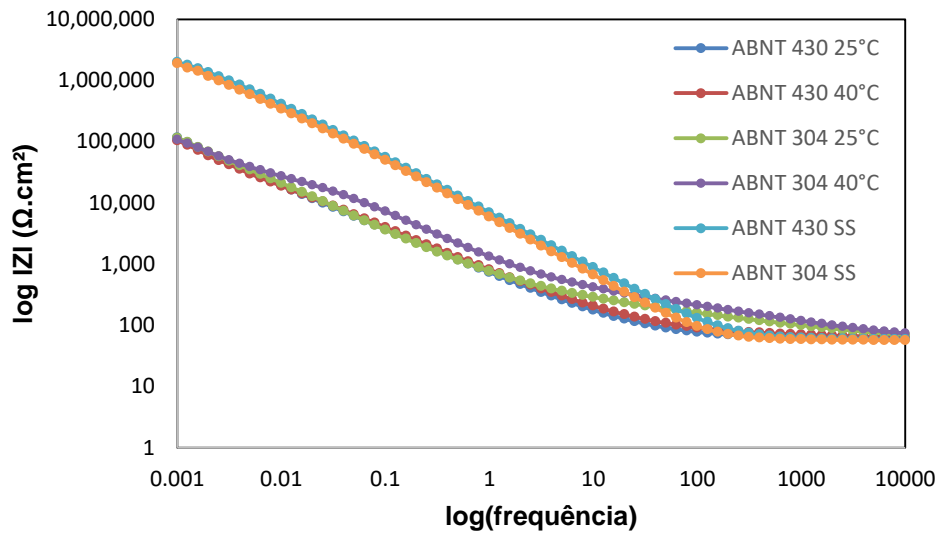


**Figura 504** – Diagrama de Nyquist com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos, em NaCl 3,5% m/v.



**Figura 51** – Diagrama de Nyquist, em detalhe, com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas.

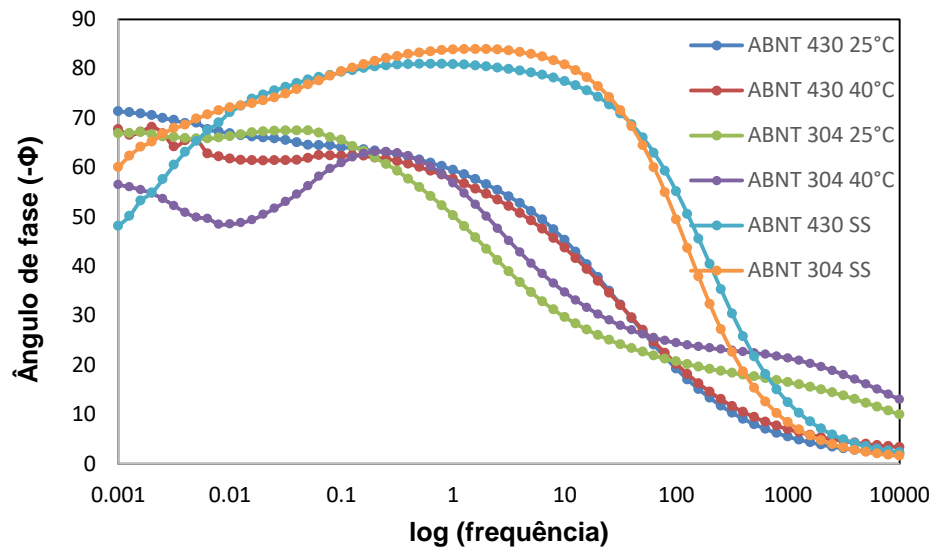
Para o módulo da impedância representados no diagrama de Bode (Figura 52), que indica a resistência à corrosão, todas as amostras cobertas com filme de interferência apresentaram valores próximos, independente do substrato ou temperatura de coloração, mostrando-se semelhantes no comportamento de resistência à corrosão (MENEZES; TENTARDIN; CASTRO, 2019). Os substratos apresentaram um módulo de impedância superior, sugerindo uma maior resistência à corrosão.



**Figura 52** – Diagrama de Bode com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos.

Ao analisar o diagrama de Bode em relação ao ângulo de fase (Figura 53), observa-se em uma frequência intermediária um ângulo de fase superior para os substratos, indicando um sistema mais capacitivo e mais resistente à corrosão (LIN; DUH, 2009). Também se observa picos em baixa frequência para os filmes, com ângulos de fase um pouco inferiores ao do substrato, indicando que os processos de transferência de carga ocorrem mais internamente. Quanto mais deslocados os picos para baixas frequências, mais internamente ocorrem os processos corrosivos. Não são observadas reduções significativas no ângulo de fase para baixas frequências, com exceção do aço ABNT 304 colorido a 40°C, presumindo-se uma dificuldade na penetração das espécies ativas e ausência da ocorrência de pites nas condições estudadas para todas as amostras analisadas (WANG et al., 1996).

As curvas da Figura 53 apresentam picos largos, característicos de duas ou mais constantes de tempo, em acordo com o circuito elétrico proposto.



**Figura 53** – Diagrama de Bode com curvas típicas características para aços coloridos em diferentes temperaturas e substratos.

Junqueira et al. (2018) testaram alternativas de soluções oxidantes livres de cromo para o processo de coloração eletroquímica do aço inoxidável AISI 304. Para avaliar o comportamento frente à corrosão dos filmes crescidos em diferentes soluções, utilizaram a espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,5 mol/L. Os valores de R2 e R3 da amostra colorida preparada foram superiores aos valores do substrato, sugerindo um maior caráter protetivo do filme colorido. Para a amostra colorida com solução sulfocrômica, foram encontrados valores de R2 e R3 de  $3,67 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $1,05 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, sendo esses valores com ordens de grandezas aproximadas aos encontrados neste trabalho, considerando haver variações de espessura dos filmes estudados e concentração da solução de NaCl.

Kikuti et al. (2004) realizaram ensaios de EIS em solução de 0,4 mol/L de HCl, associados a testes de imersão, em amostras do aço inoxidável AISI 304 coloridas por diferentes métodos, constando o efeito protetivo contra corrosão dos filmes coloridos. Observaram também que, após períodos mais longos de exposição (8 a 10 h), o comportamento das amostras coloridas e não coloridas foram semelhantes.



## 6. CONCLUSÕES

- Foi possível obter a coloração em dourado dos aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 430 utilizando processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada conforme processo desenvolvido no CETEC (PI 9703991-8), semelhante á referência comercial utilizada.
- O aço ABNT 304 possui maior velocidade de coloração quando comparado ao ABNT 430 em uma mesma temperatura de processo. Avaliou-se as hipóteses de diferença no tamanho de grão dos substratos, comportamento eletroquímico na solução sulfocrômica e formação de sal de níquel durante o processo de coloração, sendo esta última possivelmente a causadora de maior influência na aceleração das reações catódicas e anódicas para a formação do filme.
- A temperatura influencia no processo de coloração, com redução exponencial do tempo de coloração com a elevação da temperatura. Ao variar de 25°C para 40°C a temperatura, a redução no tempo de coloração foi de 17,3% e 36,6% para o aço ABNT 304 e ABNT 430, respectivamente.
- A energia de ativação obtida através do modelo de Arrhenius foi de 9.999 J/mol para o aço inox ABNT 304 e 23.419 J/mol para o aço ABNT 430, mostrando ser esse último mais sensível às variações de temperatura.
- A microscopia óptica mostrou a ocorrência de coloração homogênea na superfície para ambos os substratos, sem locais preferenciais de coloração. Foi identificando também a ocorrência de bolhas nos filmes do aço ABNT 430, formadas na etapa de fixação do filme.
- A fração porosa dos filmes encontra-se na faixa de 27 a 29%, sem variação significativa com a temperatura de coloração, bem como o tamanho do poro.
- O tamanho do poro é influenciado pelo tipo de substrato, apresentando poros maiores para os filmes de interferência sobre substrato ferrítico.
- Os dados de perfilometria demonstraram um aumento acentuado da microrugosidade após a coloração para o aço ABNT 430, possivelmente influenciada pela presença das bolhas oriundas do processo de fixação.

- A nanorugosidade dos filmes obtida por MFA demonstrou maior heterogeneidade da superfície após a coloração para o aço ABNT 430, mas sem diferenças estatisticamente significantes para o aço ABNT 304. Não é possível afirmar diferença na nanorugosidade influenciada pelo tipo de substrato.
- A nanodureza do conjugado filme-substrato diminuiu após o processo de coloração, sendo esta redução mais significativa para os filmes sobre o substrato ferrítico, possivelmente influenciada pelo maior tamanho de poro destes filmes. O módulo de elasticidade também diminuiu após o processo de coloração para ambos os aços. Os parâmetros nanomecânicos avaliados mostraram-se independentes da temperatura do processo de coloração.
- A molhabilidade dos filmes em relação à água e óleo aumentou após a coloração, com o efeito mais pronunciado no aço ABNT 430.
- A molhabilidade dos filmes aumentou após o processo de coloração, mas diminuiu com o aumento da temperatura de coloração. O efeito de amplificação de efeito hidrofílico do modelo de Wenzel foi observado nos resultados de nanorugosidade, onde o aumento da rugosidade da superfície acompanha uma redução do ângulo de contato com a água.
- No ensaio de EIS os resultados sugerem um comportamento frente à corrosão das amostras coloridas inferior à camada passiva do substrato, mas mantendo o caráter protetivo do filme de interferência.
- Existe uma tendência do aço inoxidável ferrítico colorido numa mesma temperatura apresentar maior impedância que o aço austenítico. A menor resistência a corrosão no meio salino foi apresentada pelo aço ABNT 304 colorido a 40°C.
- Foram verificadas que as propriedades morfológicas e nanomecânicas dos filmes em geral não apresentaram impactos negativos ao alterar a temperatura, gerando ganho de produtividade ao processo de coloração ao elevar a temperatura.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a cinética de crescimento dos filmes, com acompanhamento da taxa de crescimento dos filmes ao longo do tempo.
- Avaliar a velocidade de coloração do aço inoxidável ABNT 430 acrescentando níquel em sua solução de coloração.
- Estudar os processos de fixação do filme para compreender a formação de bolhas nos filmes de interferência sobre o substrato do aço ABNT 430.
- Realizar ensaio comparativo de XPS para o aço inoxidável ABNT 304.
- Realizar estudos de adesão e coesão dos filmes sobre os diferentes substratos e coloridos em diferentes temperaturas, com uso de nanoesclerômetro.
- Realizar estudos de coloração com o aço ABNT 439, aço ferrítico com concentração de cromo mais elevada.
- Realizar ensaios de impedância eletroquímica utilizando diferentes períodos de exposição à solução de NaCl 3,5% (m/v).
- Realizar estudo de coloração eletroquímico utilizando soluções livre de cromo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1164-12** - Standard Practice for Obtaining Spectrometric Data for Object-Color Evaluation. West Conshohocken, PA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112**. Standard Test Methods for Determining Grain Size. West Conshohocken;PA, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D523-14** - Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AMUDA, M. O. H.; AKINLABI; E. T.; MRIDHA, S. Ferritic Stainless Steels: Metallurgy, Application and Weldability. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016.

ANTONINI, L.M. **Avaliação do efeito de superfícies nanoestruturadas de Ti6Al4V na indução da osteogênese de células-tronco mesenquimais derivadas de medula óssea murina**. 158 p., Tese de Doutorado, Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS, RS, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4288** - Regras e Procedimentos para Avaliação de Rugosidade. Rio de Janeiro, 2008.

BELLEZZE, T.; GIULIANI, G.; ROVENTI, G. Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: Cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method. **Corrosion Science**, v. 130, p. 113-125, 2018.

BRYUZGIN, E. V., KLIMOV, V. V., REPIN, S. A., NAVROTSKIY, A. V., NOVAKOV, I. A. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties. **Applied Surface Science**, v. 419, p.454–459, 2017.

BUTT, H.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Darmstadt: Wiley-VCH Verlag & Co, 2003.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARNEIRO, A. R. C. **Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas em liga de alumínio através da deposição de recobrimentos sol-gel**. 84 f. Dissertação de mestrado, Mestrado do Departamento de Engenharia Química da UFMG, MG, 2017.

CARNEIRO, A. R. C., FERREIRA, F.A.S, HOUMARD, M. Easy functionalization process applied to develop super-hydrofobic and oleophobic properties on ASTM 1200 aluminum surface. *Surface and Interface Analysis*, p. 1-14, 2018.

CETEC, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Processo de coloração de aços inoxidáveis via eletroquímica**. BR n. PI 9703991-8, 22 jul. 1997, 28 set 1999.

CHENG, Z., XUE, Y., TANG, Z., AN, L., TIAN, Y. A one-step process for chemical coloring on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 4102–4106, 2008.

CHENG, S. L., LIAO, S. Y., SYU, J. H. Growth kinetics and surface properties of single-crystalline aluminum-doped zinc oxide nanowires on silicon substrates. **Ceramics International**, v.42(4), p.5271–5277, 2016.

CHENG, Z.H.; XUE, Y.Q.; JU, H.B. Chemical coloring on stainless steel by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, P. 558-566, 2018.

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. **Eletrochimica Acta**, v.48, n.17, p.2417-2424, 2003.

CORREDOR, J., BERGMANNB, C.P., PEREIRA, M., DICK, L.F.P. Coloring ferritic stainless steel by an electrochemical–photochemical process under visible light illumination. **Surface and Coatings Technology** , v. 245, p. 125–132, 2014.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. US: ASM International ,1996.

DUARTE, R. G., CASTELA, A. S., NEVES, R., FREIRE, L., MONTEMOR, M. F. Corrosion behavior of stainless steel rebars embedded in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study. **Eletrochimica Acta**, v. 124, p. 218-224, 2014.

EVANS, T. E.. Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. **Corrosion Science**, v. 17, n. 2, p. 105-124, 1977.

FOGLER, H. S. **Cálculo de reatores o essencial da engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC. 2009.

FUJIMOTO, S.; TSUJINO, K.; SHIBATA, T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on type 304 stainless steel formed by square wave potential polarisation. **Eletrochimica Acta**, v. 47: p. 543-551, 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GWYDIUN – Free SPM data analysis programa aplicativo. Version: 2.55, 2019. Disponível em: <http://gwyddion.net/download.php>. Acesso em: 15 dez.2019.

HOUARD, M. Revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. Mécanique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009a. França

HOUARD, M., VASCONCELOS, D. C. L., VASCONCELOS, W. L., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C., LANGLET, M. Water and oil wettability of hybrid organic–inorganic titanate–silicate thin films deposited via a sol–gel route. **Surface Science**, v.603, n.17, p.2698–2707, 2009b.

IMAGEJ- Image Processing And Analysis In Java.Versão 1.8.0\_112. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>. Acesso em: 03 jan.2020.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM (ISSF). The ferritic solution: Properties, advantages and applications – **The essential guide to ferritic stainless steel**. Bruxelas, 2007. Disponível em: [http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF\\_The\\_Ferritic\\_Solution\\_Portuguese.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_The_Ferritic_Solution_Portuguese.pdf). Acesso em: 15 jul.2019.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM (ISSF). **Stainless Steel in Figures**. Bruxelas, 2019. Disponível em: [http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF\\_Stainless\\_Steel\\_in\\_Figures\\_2019\\_English\\_public\\_version.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2019_English_public_version.pdf). Acesso em: 15 jul.2019.

JI, K.; XUE, Y.; CUI, Z. A new method for colors characterization of colored stainless steel using CIE and Munsell color systems. **Optical Materials**, v. 47, p. 180-184, 2015.

JUNQUEIRA, R.M.R. **Caracterização de filmes finos de coloração por interferência em aços inoxidáveis**. 119 p., Tese de Doutorado, Doutorado do Departamento de Metalurgia e Materiais da UFMG, MG, 2004.

JUNQUEIRA, R. M. R., LOUREIRO, C.R.O, ANDRADE, M.S., BUONO, V.T.L. Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth-sensing nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2431-2437, 2006.

JUNQUEIRA, R. M. R., LOUREIRO, C.R.O, ANDRADE, M.S., BUONO, V.T.L. Characterization of interference thin films grown on stainless steel surface by alternate pulse current in a sulphochromic solution. **Materials Research**, v. 11, p. 421-426, 2008.

JUNQUEIRA, R. M. R., LOUREIRO, C. R. O., ANDRADE, M. S., BUONO, V. T. L. (2009). The chemical and mechanical characteristics of thermally aged interference thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 203(13), p.1908–1912, 2009.

JUNQUEIRA, R. M. R., MANFRIDINI, A.P.A, LOUREIRO, C.R.O., MENDONÇA, R., MACEDO, W. A. A. Morphological, chemical and mechanical characteristics of an anodic coating on stainless steel, **Surface Engineering**, v. 29, n.5, pp. 379-383, 2013.

JUNQUEIRA, R. M. R., SOARES, R.B., FARIA, R.A.D., LINS, V.F.C. Interference film grown on stainless steel by pulsed current process using chromium free vanadate solution. **Revista Matéria**, v. 23.n.01. ISSN 1517-7076, artigo e-11987, 2018.

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.** , v. 15, n. 4, p.472-480, 2004.

KIKUTI, E., BOCCHI, N., PASTOL, J.L., FERREIRA, M.G., MONTEMOR, M.F., BELO, M. C., SIMÕES, A.M. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. **Corrosion Science**, v. 49, n.5, p. 2303–2314, 2007.

KISH, J.R., IVES, M.B., RODDA J.R. Anodic behaviour of stainless steel S43000 in concentrated solutions of sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 45, p.1571–1594, 2003.

KRAUSS, G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**. Michigan: ASM International, 1990.

KUBIAK, K. J., WILSON, M. C. T., MATHIA, T. G., CARVAL, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. **Wear**, v. 271(3-4), p. 523–528, 2011.

LAKSHMI, R. V., BHARATHIDASAN, T., BERA, P., & BASU, B. J. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol–gel nanocomposite coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p.3888–3894, 2012.

LI, Y., IVES, M.B., COLEY, K.S., RODDA, J.R. Corrosion of nickel-containing stainless steel in concentrated sulphuric acid. **Corrosion Science**, v.46, p.1969–1979, 2004.

LI, Y., IVES, M.B., COLEY, K.S. Corrosion potential oscillation of stainless steel in concentrated sulphuric acid: I. Electrochemical aspects. **Corrosion** , v. 48, p.1560–1570, 2006.

LOUREIRO, C.R.O., CARVALHO, C.R., CARDOSO, J.A., JUNQUEIRA, R. M. R. Efeito da chuva ácida em aços inoxidáveis coloridos. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 60, n.1, p. 45-48, 2007.

LUO, H., SU, H., LI, B., YING, G. Electrochemical and passive behaviour of tin alloyed ferritic stainless steel in concrete environment. **Applied Surface Science**, v.439, 232–239, 2018.

MANFRIDINI, A. P.A., LOUREIRO, C.R.O., ANDRADE, M.S., JUNQUEIRA, R. M. R. Avaliação do desempenho de aços inoxidáveis coloridos em diferentes concentrações de cromo por processo eletroquímico. **Tecnologia em Materiais, Metalurgia e Mineração**, v. 6, n. 4, p. 210-214, 2010.

MANFRIDINI, A. P.A. **Estudo das propriedades de filmes de interferência crescidos em diferentes temperaturas sobre aços inoxidáveis**. 81 p. Dissertação de Mestrado, Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT (UFOP, CETEC, UEMG), MG, 2009.

McCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer Science, 2010.

MENEZES, F.L., TENTARDIN, E.K., CASTRO, M.M.R. Electrochemical characterization of ZrN and ZrSiN coatings on 316L stainless steel after a long time of immersion in saline solution. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 05, n.03, 2019.

MINITAB 19 Statistical Programa aplicativo. Versão Trial: Minitab. Disponível em: <https://www.minitab.com/pt-br/products/minitab/free-trial/>. Acesso em: 15 jan.2020.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

OGURA, K., LOU, W., NAKAYAMA, M. Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method, **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 18, pp. 2849-2853, 1996.

PENG, S., DENG, W. A simple method to prepare superamphiphobic aluminum surface with excellent stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 143-150, 2015.

PAST: Paleontological statistics programa aplicativo package for education and data analysis. Versão: 2.17: Hammer & Harper, 2020. Disponível em: [http://priede.bf.lu.lv/ftp/pub/TIS/datu\\_analize/PAST/2.17c/download.html](http://priede.bf.lu.lv/ftp/pub/TIS/datu_analize/PAST/2.17c/download.html). Acesso em 01 fev.2020.

Qu, J., Yu, C., Cui, R., Qin, J., Wang, H., Cao, Z. Preparation of super-hydrophobic and corrosion resistant colored films on chemically etched 304 stainless steel substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 354, p. 236-245, 2018.

RUIZ, F.J., ÂNGULO, C., AGELL, N., SANCHEZ, M. A qualitative learning system for human sensory abilities in adjustment tasks. In: 26th International Workshop on Qualitative Reasoning (QR 2012). **Symposium conducted at the meeting of Institute for Creative Technologies (ICT)**, 2012, Los Angeles. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/264896680\\_A\\_qualitative\\_learning\\_system\\_for\\_human\\_sensory\\_abilities\\_in\\_adjustment\\_tasks](https://www.researchgate.net/publication/264896680_A_qualitative_learning_system_for_human_sensory_abilities_in_adjustment_tasks). Acesso em: 01 jun.2019.

RICHARDSON, J.A., ABDULLAHI, A.A. Corrosion in Sulfuric Acid. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2017.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. V. 1. São Paulo:McGraw-Hill, 1992.



SANTOS, T.M.O. **Avaliação das Características Anti-impressões Digitais em Aços Inoxidáveis Coloridos Revestidos com Nanofilmes de Óxidos**. 88 p., Dissertação de Mestrado, Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT (UFOP, CETEC, UEMG), MG, 2013.

SILVA, A.L.V.C; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª edição. São Paulo: Blucher, 2010.

TORRES, A.A.; CORREA, O.V.; ANTUNES, R.A. Influência do tamanho de grão sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304. In: 22º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência Dos Materiais, 2016, Natal, RN, Brasil. **Anais eletrônicos...** : 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais / CBECiMat - Rio Grande do Norte: Natal, 2016. Disponível em: < <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/306-011.pdf>>. Acesso em: 01 jun.2019.

VEIKOA, V., ODINTSOVAA, G., GORBUNOVAA, E., AGEEVA, E., SHIMKOB, A., KARLAGINAA, Y., ANDREEVA, Y. Development of complete color palette based on spectrophotometric measurements of steel oxidation results for enhancement of color laser marking technology . **Materials & Design**, v. 89, p. 684 – 688, 2016.

VIEGAS, L.S., FERREIRA, J.Z. Estudo comparativo de filmes interferentes crescidos sobre aço AISI 204 através do método eletroquímico aplicando corrente de onda quadrada. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 14, n. 1, p. 85-89, jan./mar 2017.

WANG, J.H.; DUH, J.G. Colour tone and chromaticity in a colored film on stainless steel by alternating current electrolysis method. **Surface and Coatings Technology**. V.73, p. 46-51, 1995.

WANG, J. H.; DUH, J. G.; 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(1-3), p. 248–254, 1996.

WU, L.Y.L., NGIAN, S.K., CHEN, Z., XUAN, D.T.T. Quantitative test method for evaluation of anti-fingerprint property of coated surfaces. **Applied Surface Science**. V. 257, p.2965–2969, 2011.

YAN, Y. Y., GAO, N., BARTHLOTT, W. Mimicking Natural Superhydrophobic Surfaces and Grasping the Wetting Process: A Review on Recent Progress in Preparing Superhydrophobic Surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 80-106, 2011.

XIA, B., LIU, H., FAN, Y., CHEN, T., CHEN, C., & WANG, B. Novel fabrication of nano functionalized amorphous tungsten oxide coatings with colorful superamphiphobic surface study. **Materials & Design**, v. 135, p.51–61, 2017.

ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG, Y., & WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **J. Mater. Chem.** , v. 18, p. 621–633, 2008.

## APÊNDICE A – DADOS DE ANÁLISE DE COR E BRILHO DAS AMOSTRAS INDIVIDUAIS.

**Tabela 11** – Determinação numérica de cor das amostras DO AÇO ABNT 304 após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente.

ABNT 304 - AUSTENÍTICO												
	TEMPE RATURA	BRILHO		COR						VARIÇÃO DA COR EM RELAÇÃO À REFERÊNCIA		
		(°C)	G.U.	L	C	h	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta h$			
		$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S			
<b>REFERÊNCIA ABNT 304</b>		302,6	1,28	55,6	0,6	60,5	0,8	77,2	1,2	-	-	-
<b>A33-25-A</b>	25	256,8	1,44	51,6	0,4	45,4	0,5	70,1	0,9	-7%	-25%	-9%
<b>A33-25-B</b>	25	264,6	2,64	53,0	0,2	46,6	0,2	73,3	0,5	-5%	-23%	-5%
<b>A33-25-C</b>	25	269,6	0,88	53,7	0,2	47,4	0,5	75,7	0,5	-3%	-22%	-2%
<b>A33-25-D</b>	25	253,2	2,64	50,4	0,3	43,8	0,7	66,3	1,0	-9%	-28%	-14%
<b>A35-30-A</b>	30	255,2	1,76	53,9	0,9	46,2	0,4	77,3	2,0	-3%	-24%	0%
<b>A35-30-B</b>	30	258,8	0,32	53,1	0,9	46,4	1,5	75,5	2,1	-5%	-23%	-2%
<b>A35-30-C</b>	30	257,8	1,04	53,1	0,6	46,4	0,4	75,5	1,2	-5%	-23%	-2%
<b>A35-30-D</b>	30	258,2	0,32	50,8	0,2	45,1	0,6	68,4	0,6	-9%	-25%	-11%
<b>A30-35-A</b>	35	287,6	0,48	56,6	1,7	45,5	1,1	83,3	1,1	2%	-25%	8%
<b>A30-35-B</b>	35	271,8	2,24	56,3	1,1	45,1	1,3	82,0	2,2	1%	-25%	6%
<b>A30-35-C</b>	35	277,8	1,44	54,9	1,0	48,5	0,2	77,8	2,0	-1%	-20%	1%
<b>A30-35-D</b>	35	275,4	1,52	56,6	0,9	44,9	1,4	82,7	1,8	2%	-26%	7%
<b>A34-40-A</b>	40	263,6	2,08	54,5	0,8	47,1	0,4	78,6	1,7	-2%	-22%	2%
<b>A34-40-B</b>	40	274,6	1,76	53,6	0,7	49,6	0,3	74,8	1,5	-4%	-18%	-3%
<b>A34-40-C</b>	40	258,0	1,6	53,0	1,3	47,8	0,6	73,7	3,1	-5%	-21%	-4%
<b>A34-40-D</b>	40	269,8	4,24	53,4	1,1	49,3	0,7	74,1	2,6	-4%	-18%	-4%

Nota:  $\bar{x}$  trata-se da média amostral e s o desvio padrão da amostra. Foram realizadas 5 leituras para os ensaios de brilho e cor.

**Tabela 12** – Determinação numérica de cor das amostras do aço ABNT 430 após a coloração e variação das coordenadas cromáticas da cor dourada em relação a uma amostra colorida industrialmente.

ABNT 430 - FERRÍTICO												
	TEMPE RATURA (°C)	BRILHO		COR						VARIÇÃO EM RELAÇÃO A REFERÊNCIA		
		G.U.		L	C	h	L	C	h			
		$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S			
<b>F49-25-A</b>	25	242,2	3,4	<b>59,9</b>	<b>0,3</b>	<b>31,5</b>	<b>0,2</b>	<b>80,2</b>	1,6	8%	-48%	4%
<b>F49-25-C</b>	25	221,8	0,3	<b>58,6</b>	<b>0,3</b>	<b>29,5</b>	<b>0,1</b>	<b>76,9</b>	1,4	5%	-51%	0%
<b>F49-25-D</b>	25	226,4	0,6	<b>59,9</b>	<b>0,3</b>	<b>30,2</b>	<b>0,5</b>	<b>81,3</b>	0,8	8%	-50%	5%
<b>F49-25-E</b>	25	205,6	1,1	<b>61,5</b>	<b>0,1</b>	<b>28,3</b>	<b>0,4</b>	<b>86,7</b>	0,3	10%	-53%	12%
<b>F39-30-A</b>	30	215,6	0,9	<b>57,7</b>	<b>0,2</b>	<b>30,8</b>	<b>0,5</b>	<b>76,4</b>	0,7	4%	-49%	-1%
<b>F39-30-B</b>	30	224,6	1,1	<b>57,0</b>	<b>0,3</b>	<b>30,5</b>	<b>0,6</b>	<b>72,4</b>	1,1	2%	-50%	-6%
<b>F39-30-C</b>	30	214,6	0,7	<b>57,8</b>	<b>0,4</b>	<b>30,7</b>	<b>0,1</b>	<b>76,7</b>	1,3	4%	-49%	-1%
<b>F39-30-D</b>	30	231,2	1,4	<b>58,4</b>	<b>0,5</b>	<b>32,1</b>	<b>0,6</b>	<b>76,1</b>	1,6	5%	-47%	-1%
<b>F25-35-A</b>	35	228	2,8	<b>55,4</b>	<b>0,4</b>	<b>30,5</b>	<b>0,6</b>	<b>67,7</b>	1,8	0%	-50%	-12%
<b>F25-35-B</b>	35	226,6	0,9	<b>56,8</b>	<b>0,8</b>	<b>33,1</b>	<b>0,9</b>	<b>70,6</b>	2,6	2%	-45%	-9%
<b>F25-35-C</b>	35	220,8	1,9	<b>57,5</b>	<b>0,6</b>	<b>31,9</b>	<b>0,2</b>	<b>76,5</b>	2,1	3%	-47%	-1%
<b>F25-35-D</b>	35	221,2	1,0	<b>56,9</b>	<b>0,3</b>	<b>31,5</b>	<b>0,3</b>	<b>73,4</b>	1,2	2%	-48%	-5%
<b>F50-40-A</b>	40	251,6	2,3	<b>58,6</b>	<b>0,8</b>	<b>35,5</b>	<b>0,4</b>	<b>75,0</b>	2,4	5%	-41%	-3%
<b>F50-40-B</b>	40	242	2,0	<b>58,3</b>	<b>1,3</b>	<b>35,3</b>	<b>0,7</b>	<b>74,8</b>	3,9	5%	-42%	-3%
<b>F50-40-C</b>	40	272,6	2,5	<b>60,6</b>	<b>0,3</b>	<b>38,0</b>	<b>0,3</b>	<b>77,7</b>	0,7	9%	-37%	1%
<b>F50-40-D</b>	40	250,2	0,6	<b>60,2</b>	<b>0,5</b>	<b>34,6</b>	<b>0,1</b>	<b>79,4</b>	1,2	8%	-43%	3%

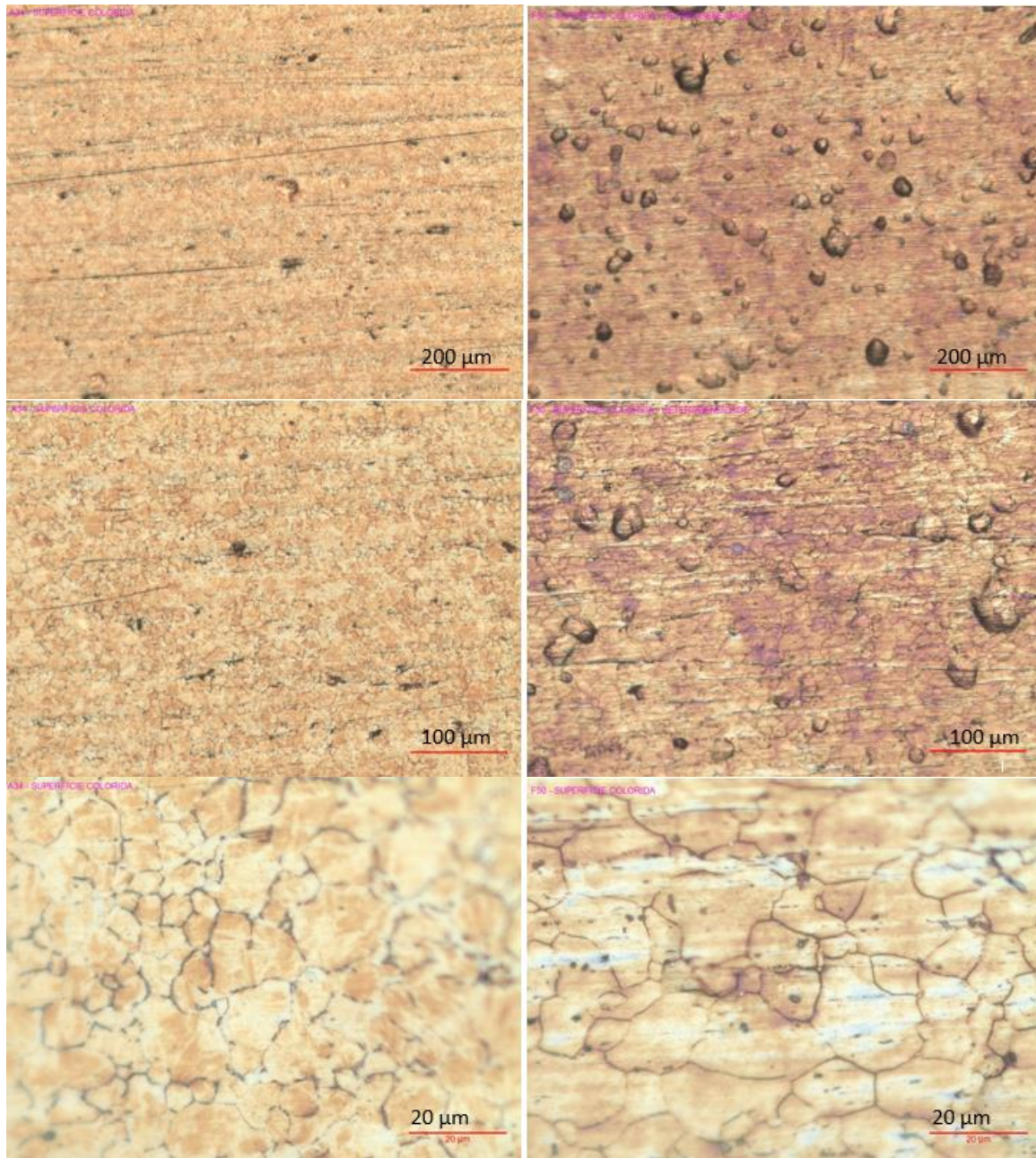
Nota:  $\bar{x}$  trata-se da média amostral e s o desvio padrão da amostra. Foram realizadas 5 replicatas para os ensaios de brilho e cor.

## APÊNDICE B – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS AMOSTRAS

**Quadro 1** – Planejamento experimental das amostras preparadas e relação de ensaios realizados. O “x” define a replicata utilizada para a realização de cada ensaio.

Replicatas Preparadas	Planejamento Experimental								
	MEV UFMG	MFA	XPS	Perfilometria	MEV Aperam	EIS	MO	WCA	OCA
A33-25-A									
A33-25-B	X	X							
A33-25-C				X		X	X	X	X
A33-25-D									
A35-30-A									
A35-30-B				X				X	X
A35-30-c									
A35-30-D									
A30-35-A									
A30-35-B									
A30-35- C				X				X	X
A30-35-D									
A34-40- A				X	X	X	X	X	
A34-40- B	X	X							
A34-40- C									
A34-40- D									X
F49-25- A			X						
F49-25- C				X		X	X	X	X
F49-25- D	X	X							
F49-25- E									
F39-30- A									
F39-30- B									
F39-30- C				X				X	X
F39-30- D									
F25-35- A									
F25-35- B									
F25-35- C				X				X	X
F25-35- D									
F50-40- A			X						
F50-40- B									X
F50-40- C				X	X	X	X	X	
F50-40- D	X	X							

Nota: A identificação das amostras no formato PXX-YY- Z é definida como P: A=ABNT 304, F=ABNT 430; XX:sequência numérica dos ensaios; YY: temperatura do ensaio de coloração; Z: sequência da replicata.

**APÊNDICE C – IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA**

**Figura 54** – Micrografias típicas de microscopia óptica do aço inoxidável ABNT 304 (à esquerda) e do aço inoxidável ABNT 430 (à direita), coloridos à 40°C. Ampliações: 25 x – 400 μm; 50 x – 200 μm; 100 x – 100 μm; 500 x – 20 μm.