



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**"Estudo de propriedades de filmes de interferência crescidos em diferentes temperaturas sobre aços inoxidáveis"**



**Autor: Ana Paula de Andrade Manfridini**  
**Orientadora: Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira**  
**Co-Orientadora: Dra. Margareth Spangler Andrade**



**Abril de 2009**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Ana Paula de Andrade Manfridini

"Estudo de propriedades de filmes de interferência  
crescidos em diferentes temperaturas sobre aços  
inoxidáveis"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da  
REDEMAT, como parte integrante dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia  
de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfícies  
Orientadora: Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira  
Co-Orientadora: Dra. Margareth Spangler Andrade

Ouro Preto, abril de 2009

M276e      Manfredini, Ana Paula de Andrade.  
Estudo de propriedades de filmes de interferência crescidos em diferentes temperaturas sobre aços inoxidáveis [manuscrito] / Ana Paula de Andrade Manfredini – 2009.  
xii, 67 f.: il. color., graf., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira.  
Co-orientadora: Profa. Dra. Margareth Spangler Andrade.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. REDEMAT. Centro Tecnológico de Minas Gerais.  
Área de concentração: Engenharia de superfície.

1. Aço inoxidável - Corrosão - Teses. 2. Aço inoxidável -- Propriedades mecânicas - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 669.14.018

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)

À minha mãe, Maria Carmen e à minha irmã, Lívia.

## **Agradecimentos**

À minha orientadora Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira pela oportunidade, confiança e orientação dada durante toda a realização deste trabalho.

À Dra. Margareth Spangler Andrade pela co-orientação.

Aos amigos do Setor de Tecnologia Metalúrgica do CETEC pelas discussões técnicas e pelos momentos de descontração.

À Célia, pela paciência, ajuda constante, pertinentes sugestões e principalmente pela amizade.

À Ana Luiza e ao Vilela pelo treinamento no Laboratório de Nanoscopia.

Aos colegas de mestrado, em especial Madrith e Paula pelas horas de estudo em grupo, e pela companhia em Ouro Preto.

À minha mãe Maria Carmen e à minha irmã Lívia, pelo incentivo e respeito às minhas escolhas e decisões.

Ao CETEC, pela disponibilidade de profissionais e laboratórios.

À Fundação Gorceix, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

# Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Notações.....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Notações.....</b>	<b>x</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivo.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
3.1. Aço inoxidável colorido .....	4
3.2. Mecanismo de formação do filme .....	6
3.3. Caracterização do filme de interferência.....	7
3.3.1. Determinação numérica da cor.....	7
3.3.2. Espessura do filme de interferência .....	9
3.3.2. Morfologia do filme de interferência .....	11
3.3.3 Ensaio de Penetração Instrumentada .....	17
3.4. Avaliação do desempenho do aço inoxidável colorido.....	25
3.4.1. Resistência ao Desgaste por abrasão.....	25
3.4.2 Resistência à corrosão .....	27
<b>4. Material e Métodos.....</b>	<b>33</b>
4.1 Preparação de amostras .....	33
4.2. Caracterização dos filmes de interferência.....	34
4.2.1. Refletância espectral .....	34
4.2.2. Microscopia de força atômica .....	34
4.2.3. Ensaio de penetração instrumentada.....	35
4.3. Avaliação do desempenho do aço inoxidável colorido.....	36
4.3.1. Resistência ao desgaste por abrasão.....	36
4.3.2. Resistência à corrosão .....	36
4.4. Análise estatística.....	37
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>38</b>
5.1 Efeito da temperatura no tempo de coloração.....	38
5.2. Caracterização do filme de interferência.....	39
5.2.1. Determinação numérica de cores .....	39
5.2.1. Espessura dos filmes .....	40
5.2.3. Morfologia.....	42
5.2.4. Propriedades Mecânicas.....	47
5.3. Avaliação do desempenho dos aços inoxidáveis coloridos.....	52
5.3.1. Resistência ao desgaste por abrasão.....	52

5.3.2. Resistência à corrosão por pites .....	55
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>57</b>
<b>7. Relevância dos resultados.....</b>	<b>58</b>
<b>8. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>59</b>
<b>9.-Referências Bibliográficas.....</b>	<b>60</b>

## Lista de Figuras

- Figura 3.1.** Interferência luminosa do filme de óxidos com a superfície do aço inoxidável.(Junqueira,2004).....04
- Figura 3.2.** Sistema tridimensional de coordenadas cromáticas (Billmeyer & Saltzman.1981).....08
- Figura 3.3.** Espectro de refletância de aço inoxidável colorido em pulsos alternados de potencial em diferentes tempos de eletrólise (a: 40, b:60, c: 70, d: 90 min). (Fonte adaptada: Ogura *et al.*,1994).....11
- Figura 3.4.** Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de MFA. (Neves *et al.*, 1998).....13
- Figura 3.5.** Variação da curva de distribuição de altura em superfícies (a) mais irregular e (b) menos irregular. (Fonte adaptada: Mummery, 1992).....15
- Figura 3.6.** Representação esquemática dos diferentes tipos de poros e trincas. Tipo 1: Poro/Trinca passante, Tipo 2: Poro/Trinca aberto não passante, Tipo 3: Poro/Trinca fechado, Tipo 4 e 5: Poros/ Trincas contíguo e penetrante no substrato, respectivamente. (Ponte e Maul., 2001).....16
- Figura 3.7.** Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. Os valores indicados são:  $P_{max}$ = carga máxima de penetração;  $h_{max}$ = deslocamento do penetrador em  $P_{max}$ ;  $h_f$ = profundidade final da impressão depois da descarga e  $S$ =rigidez de contato durante a descarga. (Oliver e Pharr, 1992).....19



<b>Figura 3.8.</b> Representação esquemática da superfície da amostra (i) nas situações de carga máxima e após descarregamento, $h_c$ , $h_{max}$ e $h_p$ são as profundidades de contato, profundidade na situação de carga máxima e profundidade da impressão residual, respectivamente, sendo p: ponta do penetrador e s: deslocamento da superfície no perímetro de contato. (ISO 14577-1).....	20
<b>Figura 3.9.</b> Efeito do empilhamento e afundamento superficiais na área de contato (a) seção transversal, onde $h_t$ é a profundidade do penetrador e $h_p$ é a profundidade do penetrador na presença de empilhamento ou afundamento superficiais; (b) visualização plana das impressões residuais. (Ficher-Cripps, 2002).....	23
<b>Figura 3.10.</b> Desenho esquemático ilustrando a corrosão por pites como um processo autocatalítico. (Fontana, 1986).....	28
<b>Figura 3.11.</b> Representação esquemática de uma curva de polarização. (Fonte adaptada: Szklarska Smialowska, 1986).....	29
<b>Figura 4.1.</b> Gráfico de velocidade de carregamento e descarregamento na forma de um trapézio para ensaio de penetração com carga máxima aplicada de $1000\mu\text{N}$ . Penetrador Berkovich.....	35
<b>Figura 5.1.</b> Efeito da temperatura na cinética da reação de coloração.....	38
<b>Figura 5.2.</b> Espectro típico de refletância da amostra de aço inoxidável ABNT 304.....	40
<b>Figura 5.3.</b> Espectros típicos de refletância das amostras de aço inoxidável coloridas por processo eletroquímico em diferentes temperaturas.....	41
<b>Figura 5.4.</b> Imagens típicas de MFA do (a) substrato e dos filmes das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado por processo eletroquímico de corrente pulsada em temperaturas de (b) 25, (c) 35, (d) 55, (e) $75^\circ\text{C}$ e (f) da amostra colorida pelo processo CETEC. (Escala em $Z=40\text{nm}$ ).....	43

<b>Figura 5.5.</b> Imagens típicas de MFA dos filmes das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado por corrente pulsada em temperaturas de (a) 25, (b) 35, (c) 55, (d) 75°C. (Escala em Z= 40nm).....	44
<b>Figura 5.6.</b> Perfil topográfico típico da superfície das amostras de aço inoxidável colorido nas temperaturas de 25 e 75°C. (Escala em Z=40nm).....	45
<b>Figura 5.7.</b> Curvas Força-Deslocamento obtidas por EPI em amostras de aço inoxidável coloridas a 25, 35, 55 e 75°C, amostras de substrato e aço colorido pelo processo CETEC.....	47
<b>Figura 5.8.</b> Imagens de MFA típicas das impressões residuais obtidas em ensaios de penetração instrumentada nas amostras de (a) substrato e aço colorido nas temperaturas (b) 25, (c) 35, (d) 55 , (e) 75°C e (f) pelo processo CETEC.....	50
<b>Figura 5.9.</b> Perfil topográfico obtido por MFA para impressão residual em amostras típicas de (a) substrato e (b) aço colorido.....	52
<b>Figura 5.10.</b> Resistência ao desgaste dos filmes de interferência obtidos no intervalo de 25°C a 75°C.....	53
<b>Figura 5.11.</b> Curvas típicas de polarização em solução de NaCl 3% do substrato e do aço inoxidável colorido em dourado nas temperaturas de 25°C, 35°C, 55°C, 75°C e pelo processo CETEC a 0,170 mV*s <sup>-1</sup> .....	55

## Lista de Tabelas

<b>Tabela V.1.</b> Coordenadas cromáticas das amostras de aço após as etapas de coloração e fixação do filme. ....	39
<b>Tabela V.2.</b> Espessura dos filmes de interferência das amostras coloridas nas temperaturas indicadas.....	41
<b>Tabela V.3.</b> Rugosidade, $R_q$ (nm) e porosidade das amostras de filmes de interferência nas temperaturas indicadas. ....	46
<b>Tabela V.4.</b> Dureza, módulo de elasticidade (E), trabalho total elasto-plástico ( $W_{total}$ ) e $hf/h_{max}$ das amostras coloridas em diferentes temperaturas. Ensaios de penetração instrumentada realizados com carga de $1000\mu N$ . ....	48
<b>Tabela V.5.</b> Parâmetros eletroquímicos das amostras de aço coloridas em dourado, nas temperaturas indicadas, obtidos a partir dos ensaios de polarização em solução de NaCl 3%. ....	56

## Lista de Notações

<b>A</b>	Área de contato
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>Auger</b>	Microscopia de elétrons Auger
<b>C</b>	Saturação
<b>CETEC</b>	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
<b>CIE</b>	“ <i>Commission Internationale de l’Eclairage</i> ”
<b>d</b>	Espessura do filme de óxidos
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>E</b>	Módulo de elasticidade
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potencial de corrosão
<b>EEOC</b>	Espectroscopia de emissão óptica por centelhamento
<b>E<sub>i</sub></b>	Módulo de elasticidade do diamante
<b>EPI</b>	Ensaio de Penetração Instrumentada
<b>E<sub>pite</sub></b>	Potencial de pite
<b>E<sub>r</sub></b>	Módulo de elasticidade reduzido
<b>FD</b>	Curva força-deslocamento
<b>FESEM</b>	<i>Field Emission Scanning Eletron Microscopy</i>
<b>GDOES</b>	<i>Glow Discharge Optical Emision Spectrometry</i>
<b>H</b>	Dureza
<b>h</b>	Tonalidade
<b>h<sub>c</sub></b>	Profundidade de contato
<b>h<sub>f</sub></b>	Profundidade final da impressão depois da descarga
<b>h<sub>max</sub></b>	Deslocamento do penetrador na carga máxima de penetração
<b>h<sub>p</sub></b>	Profundidade da impressão residual
<b>HRC</b>	Dureza Rockwell C
<b>i<sub>a</sub></b>	Corrente anódica
<b>i<sub>c</sub></b>	Corrente catódica
<b>I<sub>corr</sub></b>	Corrente de corrosão
<b>INPI</b>	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
<b>L</b>	Luminosidade
<b>M</b>	Elemento de liga presente no aço inoxidável
<b>MEVAR</b>	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

<b>MFA</b>	Microscopia de Força Atômica
<b>M<sub>p</sub>Cr<sub>q</sub>O<sub>r</sub></b>	Filme de interferência
<b>M<sup>Z+</sup></b>	Cátion metálico
<b>n</b>	Índice de refração do filme de óxidos
<b>P</b>	Carga
<b>P<sub>max</sub></b>	Carga máxima de penetração
<b>R<sub>p</sub></b>	Resistência à polarização
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>R<sub>q</sub></b>	Rugosidade média quadrática
<b>S</b>	Rigidez de contato durante a descarga
<b>SIMS</b>	<i>“Secondary ion mass spectrometry”</i>
<b>U.V</b>	Ultra-violeta
<b>W<sub>total</sub></b>	Trabalho realizado na deformação elástico-plástica
<b>v</b>	Coefficiente de Poisson
<b>v<sub>i</sub></b>	Coefficiente de Poisson do penetrador
<b>η</b>	Sobrepotencial
<b>λ<sub>mín</sub></b>	Comprimento de onda mínimo
<b>λ<sub>máx</sub></b>	Comprimento de onda máximo
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de determinação

## Resumo

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades de filmes de interferência crescidos por um método eletroquímico de corrente pulsada desenvolvido pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, utilizando solução sulfocrômica com baixo teor de cromo em diferentes temperaturas. Foram avaliadas as características físicas, morfológicas e mecânicas, bem como a resistência ao desgaste por abrasão e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos obtidos a partir desta metodologia. Além da caracterização destes materiais, procurou-se avaliar a possível influência da temperatura de crescimento do filme nas propriedades do material. Constatou-se que a cinética do processo de coloração em solução com baixo teor de cromo é exponencialmente influenciada pela temperatura e que os filmes de interferência coloridos em dourado crescidos em diferentes temperaturas são porosos e possuem espessura em torno de 130nm. A rugosidade superficial dos filmes crescidos nas temperaturas de 35°C, 55°C e 75°C é significativamente maior do que a dos filmes obtidos a 25°C. O substrato de aço inoxidável e o aço inoxidável colorido apresentam comportamentos mecânicos diferentes quando submetidos a ensaios de penetração instrumentada: no substrato ocorre o fenômeno de empilhamento superficial, enquanto no aço colorido ocorre o afundamento superficial. As propriedades mecânicas do conjugado filme-substrato são influenciadas pela temperatura de obtenção dos aços inoxidáveis coloridos, sendo que os filmes crescidos a 75°C são mais macios em relação aos crescidos nas demais temperaturas. A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis coloridos em dourado independe da temperatura utilizada no processo de crescimento do filme, entretanto a resistência ao desgaste por abrasão aumenta progressivamente com o aumento da temperatura.

## **Abstract**

In this work, the properties of colored interference thin films grown by an electrochemical pulsed current process developed at Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, using sulfochromic solution with a low chromium concentration at different temperatures were investigated. The physical, morphological and mechanical characteristics as well as wear abrasion resistance and corrosion resistance of colored stainless steel were evaluated. By the characterization of these materials, the influence of growth temperature of the film on the properties of the material was assessed. It was found that the kinetics of the coloration process in low chromium concentration is exponentially affected by temperature and the colored interference golden film grown at different temperatures are porous and have thickness of about 130nm. The surface roughness of films grown at temperatures of 35°C, 55°C and 75°C is significantly higher than the film roughness obtained at 25°C. From depth-sensing indentation experiments it was observed two phenomena: pile up for the uncoated substrate and sink-in for the colored stainless steel. The mechanical properties of the colored stainless steel are influenced by temperature of coloration process. The film grown at 75°C are softer than the ones colored in 25°C, 35°C and 55°C. The pit corrosion resistance of colored stainless steel are independent of process temperature, however the wear abrasion resistance increases with coloration temperature.

## 1. Introdução

Uma tecnologia para coloração de aços inoxidáveis por processo eletroquímico de corrente pulsada em solução sulfocrômica foi desenvolvida pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC, e patenteada junto ao Instituto Nacional da Propriedade Intelectual, INPI, em 2006 (PI 9703991). O desenvolvimento deste processo incluiu a otimização dos parâmetros operacionais em escala de laboratório e, em uma segunda etapa, a transposição para a escala industrial, quando a tecnologia foi transferida para uma indústria mineira que fabrica e comercializa o aço inoxidável colorido para o mercado nacional e internacional.

Apesar de o processo desenvolvido no Cetec ser considerado uma tecnologia limpa por atender à legislação ambiental, a atual preocupação em se desenvolver processos cada vez mais sustentáveis ambientalmente motivou os pesquisadores desta instituição a desenvolverem um novo processo de coloração em que são empregadas soluções ácidas com teor de cromo mais baixo que no processo patenteado. A redução do teor de cromo na solução de coloração resulta na minimização da geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos, o que reduz o impacto ambiental bem como os custos do processo de coloração.

O estudo das características de filmes tem sido considerado relevante no desenvolvimento de novos processos e produtos, pois a partir do conhecimento de suas estruturas e propriedades é possível compreender seus mecanismos de crescimento e prever o comportamento do material revestido em serviço. No caso dos filmes de interferência produzidos pelo processo eletroquímico utilizando baixo teor de cromo, a caracterização dos mesmos será fundamental para validar o novo processo de coloração em desenvolvimento.

Dentro desse contexto, propõe-se realizar um estudo de caracterização física, morfológica e mecânica dos filmes de interferência produzidos pelo processo eletroquímico de corrente pulsada em solução contendo 70g/L de ácido crômico, bem como avaliar o seu desempenho frente ao desgaste e à corrosão. A concentração da solução de coloração empregada neste trabalho representa uma redução de 72% no teor de cromo em relação ao da utilizada no processo patenteado pelo CETEC, que é de 250g/L. Amostras de aço inoxidável colorido em dourado nas temperaturas de 25°C, 35°C, 55°C e 75°C foram utilizadas para o estudo do efeito da temperatura nas características e desempenho do filme colorido por interferência.



A caracterização física, morfológica e mecânica dos filmes de interferência requer o uso de técnicas de alta resolução, considerando que a espessura de tais filmes varia entre 100 e 500nm. Além disso, a elevada aderência dos filmes dificulta o descolamento dos mesmos da superfície do substrato para que possam ser caracterizados isoladamente. Nesse trabalho, a caracterização foi realizada utilizando técnicas de refletância espectral, microscopia de força atômica e ensaios de penetração instrumentada. Foram também estudadas a resistência ao desgaste por abrasão e a resistência à corrosão do aço inoxidável colorido em diferentes temperaturas a fim de investigar as possíveis correlações entre os parâmetros estudados.

## **2. Objetivo**

Este estudo teve como objetivo principal estudar as propriedades de filmes de interferência crescidos na superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 pelo processo eletroquímico de corrente pulsada utilizando solução contendo baixo teor de cromo em diferentes temperaturas.

### **Objetivos específicos:**

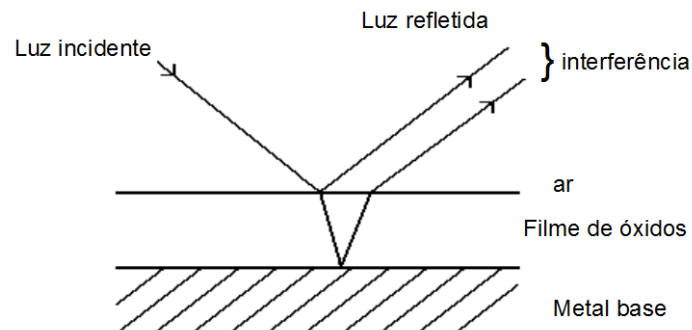
- Colorir as amostras de aço inoxidável ABNT 304 pelo método eletroquímico utilizando como eletrólito solução sulfocrômica de baixo teor de cromo nas temperaturas 25°C, 35°C, 55°C e 75°C;
- Quantificar as cores obtidas pelo processo de coloração eletroquímico utilizando solução com baixo teor de cromo;
- Estimar a espessura e avaliar a morfologia dos filmes de interferência;
- Estudar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis coloridos obtidos em solução com baixo teor de cromo;
- Avaliar o desempenho dos aços inoxidáveis coloridos em relação à resistência ao desgaste por abrasão e resistência à corrosão por pites;
- Avaliar a influência da temperatura nas características dos filmes de interferência crescidos no intervalo de 25°C a 75°C.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Aço inoxidável colorido

Os aços inoxidáveis, devido às suas características de alta resistência mecânica e à corrosão, são amplamente utilizados em diversos setores da indústria e tem sido cada vez mais empregados como revestimentos para exteriores e interiores. A diversidade de acabamentos superficiais utilizados para os aços inoxidáveis, tais como superfícies espelhadas, lixadas ou coloridas, oferece aos arquitetos a possibilidade de criar diversas concepções de revestimento de grande impacto (Junqueira, 2004).

Aços inoxidáveis podem ser coloridos a partir do crescimento de filmes de interferência em sua superfície, que ao interagir com a luz ambiente, resulta no aparecimento de cores espectrais. A Figura 3.1 mostra esquematicamente a trajetória de um feixe de luz sobre uma chapa de aço inoxidável colorido.



**Figura 3.1.** Interferência luminosa do filme de óxidos com a superfície do aço inoxidável.

(Junqueira, 2004)

Uma parte da luz incidente é refletida na superfície do filme enquanto a outra é difratada pelo filme e refletida na interface metal/filme. A distância percorrida pela luz dentro do filme de óxidos pode provocar uma defasagem entre as ondas. Assim, os vários comprimentos de onda presentes na luz visível sofrem interferência em diferentes intensidades, possibilitando a predominância de um determinado comprimento de onda no feixe resultante, que será responsável pela sensação de cor. Uma seqüência básica de cores - bronze, marrom, azul,

dourado, vermelho e verde - pode ser produzida, variando-se a espessura da camada de óxidos, que cresce com o tempo de tratamento (Evans, 1977).

Diferentes métodos para crescimento de filme de interferência podem ser utilizados tais como oxidação térmica, química e eletroquímica. A oxidação térmica consiste num tratamento realizado preferencialmente em um recipiente fechado sob uma corrente de gás que pode ser argônio, hélio ou nitrogênio molecular em temperaturas que variam entre 500°C e 900°C. O método de oxidação química para coloração de aços inoxidáveis foi desenvolvido por Evans *et al.* (1973) e consiste na imersão do aço em uma solução altamente oxidante contendo 250g/L de CrO<sub>3</sub> e 500g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mantida a uma temperatura entre 80°C e 85°C, e subsequente tratamento catódico para endurecimento do filme. Devido às dificuldades encontradas na reprodutibilidade das cores obtidas pelo processo químico de imersão, diferentes processos eletroquímicos foram propostos na literatura para coloração de aços inoxidáveis.

Nos processos eletroquímicos, o filme de óxidos pode ser crescido na superfície do aço pela aplicação de pulsos alternados de potencial (Fujimoto *et al.*, 1993; Ogura *et al.*, 1994; Junxi *et al.*, 1999), pulsos alternados de corrente (Lin & Duh, 1996; Wang & Duh, 1995), varredura triangular de corrente (Ogura *et al.*, 1996) ou superposição de sinais de corrente alternada e corrente contínua (Conrado *et al.*, 2001). Esses processos apresentam vantagens em relação ao processo químico tais como: menor tempo de imersão para a formação do filme, uniformidade da cor e maior resistência ao desgaste (Sone *et al.*, 1991; Lin *et al.*, 1995).

Com o aumento do rigor das legislações ambientais que visam reduzir ou eliminar o uso de metais tóxicos, como o cromo, nos processos produtivos, diversos autores têm investigado métodos alternativos de coloração em aços inoxidáveis. Nesses métodos, a concentração de cromo da solução de coloração é minimizada ou opera-se em temperaturas inferiores a 80°C, o que torna o processo mais sustentável sob o ponto de vista ambiental.

Um método de coloração de aço inoxidável, conduzido à temperatura ambiente e utilizando pulsos alternados de potencial em solução composta de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mol/L e CrO<sub>3</sub> 2,5mol/L foi desenvolvido por Ogura *et al.* (1994). Nesse método, amostras de chapas de aço inoxidável são submetidas a pulsos de potencial por períodos de até aproximadamente 30 minutos,

resultando na formação de filmes coloridos por interferência, com variação de tonalidades de azul, dourado vermelho e verde.

Fujimoto *et al.* (1993) propuseram um processo para coloração de aço inoxidável em temperaturas entre 50° C e 80° C pela aplicação de pulsos alternados de potencial em solução de ácido sulfúrico isenta de cromo. Nesse processo, o potencial do eletrodo de aço é modulado como onda quadrada e aplicado imediatamente após imersão na solução ácida. Estes autores demonstraram que o crescimento do filme colorido por interferência é possível, modulando-se os potenciais da onda quadrada entre os potenciais da região ativa do cromo e do ferro e da região transpassiva do cromo.

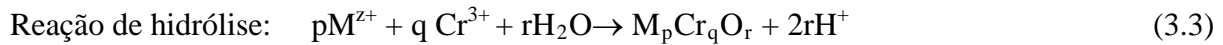
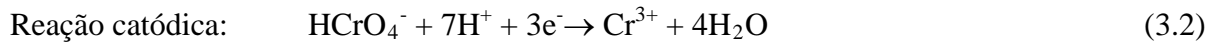
Em 1997, pesquisas conduzidas no CETEC levaram ao desenvolvimento de um novo processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mol/L e CrO<sub>3</sub> 2,5mol/L, à temperatura ambiente, para o qual foi concedida patente junto ao INPI (CETEC, 1999). O processo foi transferido para a escala industrial comprovando a viabilidade de se colorir, com reprodutibilidade, em tempos de coloração de no máximo 40 minutos e sem problemas de evaporação da solução. Conrado *et al.* (2001) também realizaram colorações de aço inoxidável utilizando o método de superposição de sinais de corrente alternada e corrente contínua em solução de ácido crômico 2,5mol/L e ácido sulfúrico 5mol/L à temperatura ambiente, mas este estudo foi conduzido apenas em escala de laboratório.

### **3.2. Mecanismo de formação do filme**

O mecanismo de formação do filme de interferência na superfície de aços inoxidáveis pelo método de oxidação química foi proposto por Evans (1977) e tem sido também adotado para os processos de coloração eletroquímicos, com exceção dos processos realizados apenas em ácido sulfúrico (Fujimoto *et al.*, 1993; Conrado *et al.*, 2001).

Com base em observações da estrutura do filme ao microscópio eletrônico de transmissão, Evans propôs que o filme é formado por reações simultâneas de dissolução e precipitação. O aço dissolve-se nas regiões anódicas, enquanto a redução do Cr (VI) da solução para Cr (III) ocorre nas regiões catódicas. Quando a concentração do cromo trivalente proveniente das reações anódicas e catódicas atinge um valor crítico, o filme de óxidos é formado pela reação

de hidrólise. Evans *et al.* (1973) sugeriram a seguinte seqüência de reações para a formação do filme de óxidos pelo mecanismo de dissolução e precipitação.



Ao notar que o aumento da espessura do filme era acompanhado de um decréscimo de peso do substrato, Evans (1977) propôs um modelo onde o filme se comportaria como uma membrana porosa, que propiciava a difusão dos produtos resultantes da dissolução do aço na fase líquida sob um gradiente de concentração na interface filme/solução. Uma vez iniciada a nucleação do filme, a dissolução anódica prosseguia na base dos poros. Como não eram formados sítios novos de dissolução anódica e a dissolução prosseguia naqueles existentes, o autor supôs que os produtos de dissolução estavam sendo removidos pela solução de coloração que penetrava nos poros. Já os sítios catódicos estariam na camada mais externa do filme em formação. Uma vez que a reação catódica envolve alto consumo de íons hidrogênio para cada cromo trivalente produzido, a solução na camada limite estaria com valores de pH mais elevados que o da solução de coloração. Essa condição possibilitaria a ocorrência da nucleação e crescimento do filme, já que na condição de alta acidez da solução de coloração, seria improvável a formação do filme. (Evans, 1977)

### 3.3. Caracterização do filme de interferência

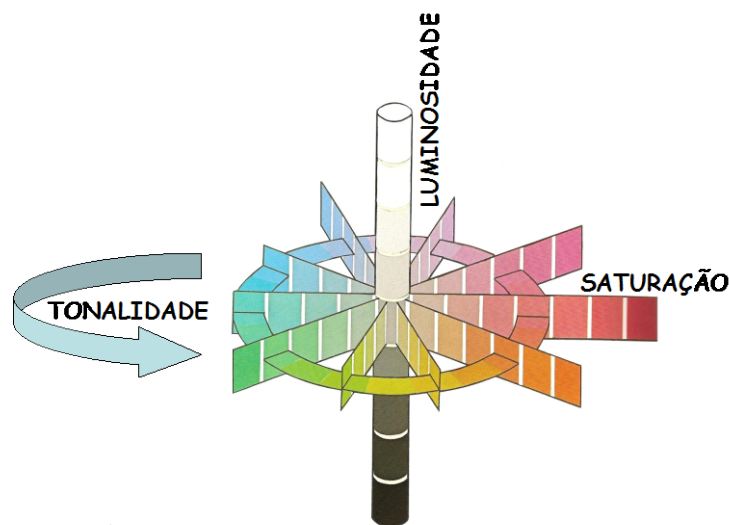
Nos últimos anos, vem sendo intensificada a utilização de filmes finos com as mais variadas aplicações. Diante desse fato, torna-se necessário caracterizar e medir as propriedades superficiais dos materiais revestidos para melhor compreender o comportamento do sistema filme-substrato e fazer predições da sua vida em serviço.

#### 3.3.1. Determinação numérica da cor

Para produtos decorativos como o aço inoxidável colorido, onde a cor é o principal atributo, é fundamental que se disponha de uma medida quantitativa da mesma, para atender às questões de reprodutibilidade das diferentes cores (Junqueira *et al.*, 1998<sub>b</sub>). A possibilidade de se

quantificar a cor elimina a subjetividade da inspeção visual e permite o estabelecimento de critérios rigorosos de definição das diversas cores, garantindo um bom controle da qualidade do produto ou uma determinação da cor com alto índice de precisão.

A cor de um corpo é função da radiação eletromagnética que o atinge e das propriedades do mesmo em refletir, transmitir ou absorver essa radiação. Por outro lado, a percepção humana da cor está relacionada a impulsos transmitidos dos olhos para o cérebro, quando os primeiros são estimulados pela radiação da energia do visível. De acordo com o modelo proposto pela “Comission Internationale de l’Eclairage” (CIE), a percepção visual da cor pelo ser humano pode ser descrita para uma determinada fonte de luz, um dado ângulo de observação e por três parâmetros de cor em um sistema espacial de coordenadas cromáticas retangulares (L, a, b). Os parâmetros de cor também podem ser representados por sistema de coordenadas cilíndricas ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$ ), onde  $L^*$  é a luminosidade (branco-preto),  $C^*$  é a saturação (pálido-vívido) e  $h^*$  a tonalidade (verde, vermelho, azul, amarelo) da cor, conforme mostrado na Figura 3.2 (Hunter, 1987).



**Figura 3.2.** Sistema tridimensional de coordenadas cromáticas. (Billmeyer & Saltzman, 1981)

A CIE recomenda o uso de iluminantes padronizados A, B, C e D. Os iluminantes do grupo A correspondem às luzes incandescentes, do grupo B são os representados pelas luzes fluorescentes. No grupo C, estão incluídas as fontes de alta intensidade de descarga e finalmente os iluminantes do grupo D são representados pelas luzes na faixa de 380 a 830nm,

que correspondem à média da luz do dia e são recomendados para avaliação da cor de materiais brilhantes. Quanto ao ângulo de observação, pode ser de 2 e 10°, sendo que o ângulo de 10° é o mais utilizado, provavelmente porque o ângulo do observador é maior.

Apesar de a expressão da cor em coordenadas cromáticas já eliminar a subjetividade da avaliação, na maioria das vezes os valores das coordenadas cromáticas só fazem sentido se utilizados comparativamente com padrões ou amostras referências. Tais comparações irão gerar as escalas de diferenças de cores. Estas diferenças são muito úteis quando se deseja controlar, por exemplo, as alterações de cor resultantes da ação do tempo ou de algum tratamento. Assim, as diferenças totais de cores ( $\Delta E^*$ ) entre dois pontos de cor, 1 e 2, das coordenadas cromáticas  $L^*C^*h^*$  são dadas, segundo Hunter (1987) por:

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (C^*_1)^2 + (C^*_2)^2 - 2C^*_1C^*_2 \cos(\Delta h^*)) \quad (3.4)$$

Onde  $L^*$  é a luminosidade,  $C^*$  é a saturação e  $h^*$  é a tonalidade.

As medidas de cores podem ser realizadas em espectrofotômetros de refletância. As medidas obtidas nesses equipamentos são mais precisas, uma vez que os valores das coordenadas cromáticas contêm informações de cada comprimento de onda.

### 3.3.2. Espessura do filme de interferência

A espessura de um filme pode ser considerada a primeira informação atribuída à sua natureza, sendo as propriedades e comportamento do material revestido dependentes deste parâmetro de referência (Ohring, 1992).

Dependendo das características de cada filme e substrato, diferentes técnicas podem ser utilizadas para avaliar a espessura de filmes finos, como a microscopia eletrônica, a espectroscopia de elétrons Auger, a espectroscopia de emissão ótica por centelhamento-EEOC (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*- GDOES) e a refletância espectral.

Furieux *et al.* (1981) ao observar seções de aço inoxidável colorido preparada por ultramicrotomia, em um microscópio eletrônico de transmissão, encontraram valores de espessura dos filmes de interferência entre 0,25 $\mu$ m e 0,4 $\mu$ m para diferentes tempos de



tratamento. Utilizando perfis de concentração obtidos por espectroscopia Auger, Junqueira *et al.* (1998<sub>a</sub>) determinaram a espessura de filmes de coloração em dourado e verde, obtidos por processo químico, tendo encontrado os valores de 300 e 400nm, respectivamente. Valores de espessura da ordem de 70 e 450nm para filmes coloridos em marrom e verde por método eletroquímico foram determinados por Junqueira *et al.* (2008) a partir dos perfis de profundidade obtidos por EEOC. Evans *et al.* (1973), Ogura *et al.* (1996) e Blower *et al.* (1974) avaliaram a espessura de filmes de interferência crescidos em aço inoxidável por processo químico e eletroquímico pela técnica de refletância espectral e constataram que a espessura dos filmes aumenta com o tempo de coloração. Independente da técnica utilizada para determinação da espessura dos filmes de interferência, os autores são unânimes ao afirmar que a espessura de tais filmes aumenta com o tempo de coloração.

A técnica de refletância espectral é um método óptico em que a determinação da espessura de filmes é conduzida a partir de medidas de refletância na região do ultravioleta e do visível. Esse método tem sido muito utilizado, pois é um ensaio rápido, não destrutivo e que utiliza equipamentos relativamente baratos (Ohring, 1992). As espessuras dos filmes de interferência têm sido avaliadas por essa técnica por diversos autores (Ogura *et al.*, 1994; Fujimoto *et al.*, 2001; Vázquez-Santoyo *et al.*, 2005; Kikuti *et al.*, 2006).

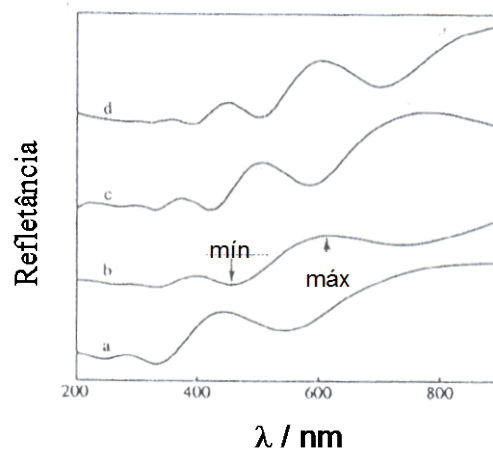
A Figura 3.3 apresenta espectros de refletância de amostras de aço inoxidável coloridas pelo método de pulsos alternados de potencial em diferentes tempos de eletrólise, obtidos por Ogura *et al.* (1994). Nessa figura, observam-se picos de reflexões máximos e mínimos, correspondentes a valores de comprimento de onda  $\lambda_{máx}$  e  $\lambda_{mín}$ , respectivamente.

A ocorrência de máximos e mínimos no espectro é uma característica de cores produzidas pelo fenômeno de interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do material (Kikuti, 2001).

A espessura do filme de óxidos,  $d$ , pode ser estimada a partir da seguinte equação:

$$d = \frac{\lambda_{mín}}{4n \left( 1 - \frac{\lambda_{mín}}{\lambda_{máx}} \right)} \quad (3.5)$$

em que  $n$  é o índice de refração do filme de óxidos, tendo-se assumido para ele o valor de 2,2 (Evans *et al.*, 1973).



**Figura 3.3.** Espectro de refletância de um aço inoxidável colorido em pulsos alternados de potencial em diferentes tempos de eletrólise (a: 40, b:60, c: 70, d: 90 min). (Fonte adaptada: Ogura *et al.*, 1994)

### 3.3.2. Morfologia do filme de interferência

A caracterização morfológica dos filmes finos (menores que  $1\mu\text{m}$ ) é de grande importância, pois permite entender as relações entre microestrutura e propriedades dos materiais revestidos. O conhecimento de parâmetros morfológicos, como rugosidade e porosidade de filmes finos a partir de avançadas técnicas auxilia no direcionamento na aplicação tecnológica desses materiais (Ohring, 1992).

A morfologia dos filmes de interferência obtidos por processo químico foi primeiramente investigada por Evans *et al.* (1973) utilizando microscopia eletrônica de transmissão. Segundo esses autores, a quantidade de poros encontrada foi em torno de  $10^{15}/\text{m}^3$  e o tamanho dos poros foi cerca de 10-20nm, levando a uma fração de área ocupada por poros de 20 a 30%. A partir da técnica de erosão por feixe iônico, esses autores observaram que o tamanho e a densidade dos poros eram constantes por todo o filme e independentes de sua espessura. Com base nestas observações, os autores idealizaram um modelo de estrutura do filme no qual este seria constituído de poros de paredes paralelas e perpendiculares ao substrato.

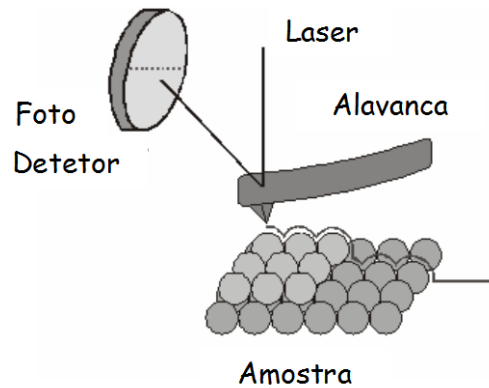
Furneaux *et al.* (1981), utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, observaram que, para o mesmo tempo de coloração, os filmes obtidos pelo método químico pareciam relativamente uniformes em espessura e textura e eram compostos de cristalitos na faixa de 6 a 14nm. Os autores também constataram a natureza porosa do filme, porém, ao invés dos poros paralelos bem definidos propostos por Evans *et al.* (1973), foi observada uma rede tortuosa de poros. Já Ogura *et al.* (1993), utilizando a microscopia de tunelamento, estudaram a morfologia do filme de óxidos crescidos pelo método eletroquímico. As imagens obtidas a partir do microscópio de tunelamento revelaram que os filmes de interferência eram constituídos de cristalitos de 5 a 10nm e de poros da ordem de 5nm, uniformes em grande parte do filme, o que está de acordo com as observações feitas por Furneaux *et al.* (1981) para filmes de interferência obtidos pelo processo químico.

Junqueira *et al.* (2006), utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEVAR), caracterizaram morfologicamente os filmes de interferência obtidos por método eletroquímico com diferentes pulsos. Esses autores observaram que a presença de vazios e descontinuidades na morfologia do revestimento é afetada pelo tamanho do pulso aplicado: filmes mais compactos e menos porosos são obtidos em pulsos menores e filmes menos densos e mais porosos são obtidos em pulsos maiores.

No estudo da morfologia de filmes finos, a microscopia de varredura por sonda tem sido amplamente utilizada (Junqueira *et al.*, 1998<sub>c</sub>; Zhang *et al.*, 2003; Vázquez-Santoyo *et al.*, 2005). A vantagem de se usar essa técnica na caracterização de superfícies é que as medidas são realizadas com resolução nanométrica e as imagens são adquiridas em três dimensões, o que permite a avaliação topográfica do material e de parâmetros morfológicos importantes, tais como porosidade e rugosidade (Kiely *et al.*, 1997). A microscopia de varredura por sonda engloba diferentes técnicas como microscopia de varredura por tunelamento, microscopia de força atômica, de força lateral, de modulação de força, de força magnética, força elétrica e outras. Dentre essas técnicas, a microscopia de força atômica (MFA) tem sido a mais utilizada no estudo morfológico de filmes de interferência.

Na técnica de MFA, uma sonda extremamente fina com raio de curvatura da ordem de 5nm, inserida na extremidade de uma alavanca, varre a superfície da amostra com uma força constante. O movimento de varredura é controlado por um tubo piezoelétrico que varre a sonda em uma área da amostra ou varre a amostra em relação à sonda. As forças de interação

sonda-amostra, que fazem a alavanca defletir quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, são monitoradas pela reflexão de um laser atrás da alavanca, cujo sinal é enviado para um foto detector. As diferenças de voltagem no foto detector são responsáveis pela formação das imagens topográficas, conforme ilustrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de MFA.

(Neves *et al.*, 1998)

As forças de interação sonda-amostra podem ser de natureza atrativa ou repulsiva, dependendo da distância sonda-amostra. Quando a distância é grande, a interação é praticamente nula. Quando a sonda aproxima-se da amostra, aproximadamente 50nm, forças atrativas passam a atuar, tipicamente de Van der Waals. A força atrativa aumenta até que a distância sonda-amostra seja da ordem da separação interatômica e, a partir desse momento as forças de interações tornam-se repulsivas, provocadas pelas interações entre as nuvens eletrônicas da sonda e da amostra. (Neves *et al.*, 1998; Araújo, 2005).

Conforme o caráter da interação, o microscópio de força atômica pode operar no modo contato, não-contato e contato intermitente. No modo contato, a interação da sonda-amostra é repulsiva, as imagens obtidas possuem altíssima resolução, porém pode ocorrer a deterioração e mudança morfológica da superfície da amostra devido à interação com a sonda. No modo não-contato, a interação é atrativa e a resolução da imagem fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. Já no modo de contato intermitente, o regime é tanto atrativo como repulsivo, neste modo de operação é possível obter imagens com altas resoluções, reduzindo os problemas de deformação da amostra presentes no modo contato,

pois a movimentação é feita com a sonda no ar, reduzindo as forças de atrito entre a sonda e a amostra. (Neves *et al.*, 1998; Araújo, 2005)

É importante ressaltar que as imagens de MFA representam uma convolução da superfície da amostra com a sonda utilizada. Um bom entendimento da interação sonda-amostra é importante para saber avaliar as imagens resultantes. Para isto, não é apenas necessário conhecer o material do qual a amostra é constituída, mas também a geometria e composição da sondas.

Utilizando a microscopia de força atômica, Junqueira *et al.* (1998<sub>c</sub>) e Kikuti *et al.* (2006) avaliaram a morfologia de filmes de interferência depositados sobre aços inoxidáveis por método eletroquímico antes e após sua fixação à superfície dos substratos. Esses autores concluíram que o processo de fixação do filme reduz a rugosidade dos aços coloridos. Já Kikuti *et al.* (2006) acrescentaram que esse decréscimo na rugosidade após a fixação dos filmes está associada à deposição de uma camada sobre uma camada já existente ou devido ao estreitamento dos poros, decorrente da precipitação de cromatos nas paredes desses poros.

Já Zhang *et al.* (2003) utilizaram a MFA para investigar o crescimento de filmes de interferência sobre aço inoxidável 304. Eles observaram o surgimento de poros durante o crescimento do filme passivo e concluíram que essas estruturas são responsáveis pelo rápido crescimento do filme.

Vázquez-Santoyo *et al.* (2005) também utilizaram a técnica de MFA para caracterizar morfologicamente filmes de interferência crescidos sobre aços inoxidáveis e constataram a existência de contornos de grãos bem definidos e que os grãos austeníticos possuem uma estrutura de “ilhas”. Esses autores constataram ainda que os grãos de austenita do substrato atuam como centros ativos onde ocorre a reação catódica resultando no crescimento do filme de interferência.

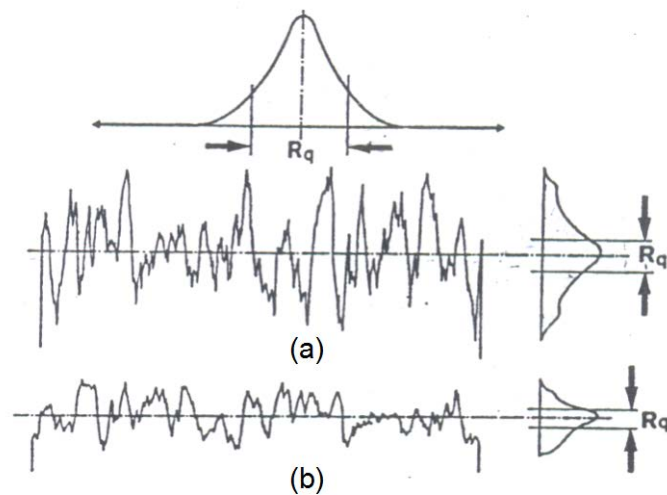
### ***Rugosidade***

A rugosidade é uma medida que caracteriza o nível de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias de uma superfície. A rugosidade de uma superfície é basicamente

quantificada a partir de parâmetros relacionados à altura (amplitude) e largura (ou espaçamento) das irregularidades e de parâmetros híbridos (relacionados tanto à amplitude quanto ao espaçamento) (Gadelmawla *et al.*,2002).

Na caracterização da topografia superficial de um material, as medidas de rugosidade que se baseiam nos parâmetros de amplitude são as mais importantes e são utilizadas para medir os desvios verticais da superfície. Um dos parâmetros mais utilizados para expressar o valor de rugosidade é a rugosidade média quadrática (Rq), que corresponde ao desvio de altura médio sobre o perfil medido no comprimento varrido.

A rugosidade média quadrática é uma medida que possui uma significância estatística, pois descreve a distribuição de altura em torno do valor médio, embora não forneça informações espaciais da superfície (Kiely *et al.*,1997). A Figura 3.5 apresenta a variância da curva de distribuição de altura representada pelo Rq, em duas superfícies distintas. (Mummery, 1992).



**Figura 3.5.** Variação da curva de distribuição de altura em superfície (a) mais irregular e (b) menos irregular. (Fonte adaptada: Mummery, 1992)

Para uma imagem tridimensional  $N \times N$ , onde a altura dos pixels é  $h(x,y)$ , Rq é dado por:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (h_{ij} - \bar{h})^2} \quad (3.6)$$

## Porosidade

Poros e trincas são os principais tipos de descontinuidade presentes em revestimentos e podem surgir durante a nucleação ou o estágio de crescimento, devido à rugosidade do substrato, à condição metalúrgica da superfície, presença de partículas sólidas e aprisionamento de bolhas de hidrogênio (Junqueira *et al.*, 2006; Ponte e Maul, 2001). Segundo Creus *et al.*, 2004, a presença de poros num filme influencia as propriedades do material revestido, pois expõe o substrato ao meio corrosivo, diminuindo a resistência mecânica do conjugado, além de causar uma rápida corrosão localizada do substrato metálico. Essas descontinuidades podem ser diferenciadas como (Ponte e Maul, 2001):

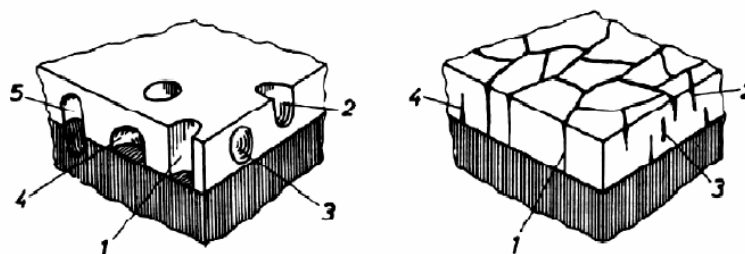
- Poros: defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, os quais não são preenchidos com materiais sólidos ou líquidos.
- Trincas: defeitos com expansão predominantemente em duas dimensões.

Dessa forma, os poros e trincas são classificados como:

1) Poros e Trincas Passantes: atravessam todo o revestimento, desde a superfície até atingir o substrato.

2) Poros e trincas não passantes:

- Aberto não-passante: são abertos para a superfície do revestimento, mas não alcançam o substrato.
- Fechado: não possuem abertura para a superfície do revestimento, estão restritos totalmente no interior do revestimento ou substrato.



**Figura 3.6.** Representação esquemática dos diferentes tipos de poros e trincas. Tipo 1: Poro/Trinca passante, Tipo 2: Poro/Trinca aberto não passante, Tipo 3: Poro/Trinca fechado, Tipo 4 e 5: Poros/ Trincas contíguo e penetrante no substrato, respectivamente. (Ponte e Maul., 2001)

De acordo com Notter and Gabe. (1992), os métodos desenvolvidos para medir a porosidade em revestimentos são divididos em três categorias:

- Físicos, em que são utilizados microscópios;
- Químicos, em que compostos químicos reagem com o substrato tornando os poros visíveis para exame e contagem;
- Eletroquímicos, em que o ataque do substrato é induzido por corrente ou potencial elétrico.

Os métodos eletroquímicos têm sido muito utilizados para determinação da porosidade de filmes pelo fato de fornecerem respostas rápidas e precisas e não serem destrutivos (Creus *et al.*, 2000; Aerts *et al.*, 2007). Já as técnicas baseadas na observação incluem a microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de transmissão e microscopia de força atômica e podem ser utilizadas de acordo com o tipo de poro ou trinca que se deseja visualizar.

No estudo da influência da temperatura na porosidade e propriedades mecânicas de filmes de óxidos de alumínio realizado por Aerts *et al.* (2007), foi concluído que as propriedades mecânicas dos filmes eram prejudicadas pelo aumento da temperatura e isso ocorria devido à maior porosidade existente nos filmes.

Junqueira *et al.* (2006) estudaram as propriedades mecânicas de filmes crescidos por processo eletroquímico em diferentes porosidades e constataram que o decréscimo da porosidade dos aços inoxidáveis coloridos aumenta a dureza e a resistência ao desgaste destes materiais. Entretanto, estudos mais recentes sobre aços coloridos mostram que a porosidade dos filmes de interferência não influencia a resistência à corrosão dos aços coloridos quando avaliados pela técnica de polarização potenciodinâmica (Junqueira *et al.*, 2007).

### **3.3.3 Ensaios de Penetração Instrumentada**

Com o crescimento do uso de materiais com superfícies modificadas para melhoria das propriedades mecânicas e aplicações tribológicas, torna-se necessário um bom conhecimento das propriedades mecânicas da superfície desses materiais. Conhecer a dureza e o módulo de



elasticidade é muito importante para especificar as corretas aplicações desses materiais utilizados nas mais diversas áreas (Lepienski, 2004).

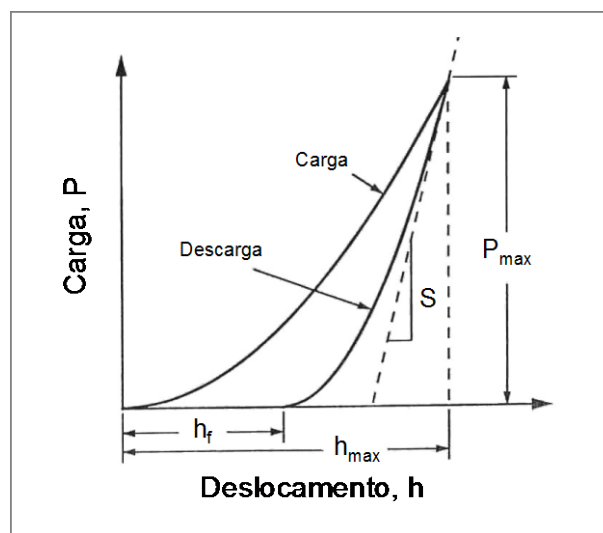
Dureza é uma medida da resistência de um material a uma deformação localizada com uma impressão ou risco pela aplicação de uma força. Os métodos convencionais de medição de dureza envolvem, nos cálculos dessa propriedade, a determinação do tamanho da impressão residual na amostra como função da carga aplicada. Nesses casos, a medida da diagonal da impressão permite calcular a área de contato do penetrador com a amostra e, a partir de então determinar a propriedade dureza. Para os testes de penetração a cargas muito baixas, as impressões residuais são muito pequenas, tornando-se difícil as medidas das diagonais. Neste caso, a medição da dureza é obtida em função da força aplicada e da profundidade de penetração obtidas em sistemas instrumentados de penetração (Fischer-Cripps, 2002).

O método de Ensaio de Penetração Instrumentada (EPI) foi desenvolvido na década de 80 para determinar propriedades de materiais em escala nanométrica e vem sendo bastante empregado na caracterização de filmes finos e materiais nanoestruturados. Por este método, são utilizadas cargas da ordem de milinewtons que resultam em profundidades de penetração em níveis nanométricos. As pequenas impressões obtidas nos ensaios possibilitam determinar propriedades mecânicas, tais como dureza e módulo de elasticidade de pequenos volumes. No caso de filmes finos, a técnica permite estudar suas propriedades com menor influência do substrato, ou até sem a sua influência (Pharr, 1998).

Nos sistemas de penetração instrumentada, à medida que um penetrador de geometria específica é pressionado contra uma superfície de aplicação, é realizada uma medida contínua e simultânea da força ( $F$ ) e da profundidade de penetração ( $h$ ), gerando as curvas força-deslocamento. A partir dessas curvas, do conhecimento sobre a geometria do penetrador e da profundidade de contato, é possível obter a dureza e outras propriedades mecânicas do material, tais como módulo de elasticidade, trabalho mecânico realizado durante a deformação, além de outras informações sobre encruamento e presença de trincas (Fischer-Cripps, 2002). Segundo Page *et al.* (1993), as curvas força-deslocamento (FD) representam impressões digitais de um material; pelo seu formato, é possível fazer previsões sobre seu comportamento mecânico, principalmente se essas curvas forem comparadas com a curva do substrato.

Os penetradores utilizados nos ensaios de nanoindentação são constituídos de diamante e lapidados em diversas formas geométricas. Os diamantes possuem alto módulo de elasticidade, baixa deformação plástica e baixo coeficiente de atrito. O penetrador mais comum é o Berkovich, que consiste de uma pirâmide de três faces com ângulo na face de  $65,3^\circ$  entre a normal e a mediana de cada face. Por possuir uma geometria piramidal de três faces, esse penetrador Berkovich é mais pontiagudo e define melhor a impressão residual, o que é interessante nas aplicações de baixa carga. Entretanto, outros penetradores como o Vickers, cônicos, esfero-cônicos, canto de cubo, entre outros podem ser utilizados. Cada penetrador possui suas vantagens e desvantagens, e são selecionados de acordo com as propriedades que se deseja medir (Lepienski, 2004).

No ensaio de penetração instrumentada (EPI), à medida que o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação plástica e elástica, produzindo uma impressão de dureza com a forma do penetrador até uma profundidade de contato. Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada, o que permite separar efetivamente as propriedades plásticas do material das elásticas. Uma curva típica força-deslocamento de um ciclo carga-descarga está ilustrada na Figura 3.7.

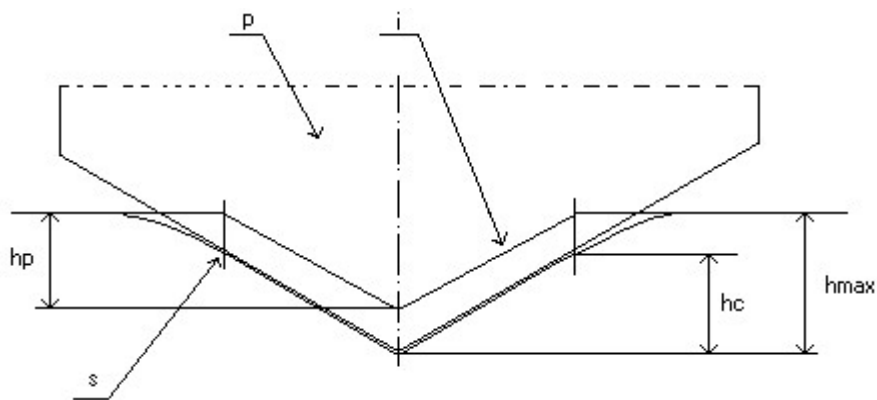


**Figura 3.7.** Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. Os valores indicados são:  $P_{\max}$  = carga máxima de penetração;  $h_{\max}$  = deslocamento do penetrador em  $P_{\max}$ ;  $h_f$  = profundidade final da impressão depois da descarga e  $S$  = rigidez de contato durante a descarga. (Oliver e Pharr, 1992)

Os parâmetros importantes mostrados nesta curva são: a carga máxima ( $P_{\text{máx}}$ ), a profundidade máxima ( $h_{\text{máx}}$ ), a profundidade final ou residual ( $h_f$ ) depois da descarga e a inclinação da curva de descarga ( $S = dP/dh$ ). O parâmetro  $S$  tem as dimensões força por unidade de distância e é conhecido como rigidez de contato elástico. A dureza e o módulo de elasticidade são derivados destas quantidades (Oliver e Pharr, 1992)

A Figura 3.8 apresenta um perfil do contato penetrador/superfície durante a etapa de carregamento e descarregamento, onde é possível acompanhar, paralelamente à curva força-deslocamento, as profundidades de penetração obtidas ao longo do ensaio.

O método de Oliver-Pharr, proposto em 1992, é o método mais aceito e utilizado para cálculo de dureza e módulo de elasticidade em ensaios de nanoindentação, partindo da razão força/área e das curvas força-deslocamento, obtidas nos ensaios.



**Figura 3.8.** Representação esquemática da superfície da amostra (i) nas situações de carga máxima e após descarregamento,  $h_c$ ,  $h_{\text{máx}}$  e  $h_p$  são as profundidades de contato, profundidade na situação de carga máxima e profundidade da impressão residual, respectivamente, sendo  $p$ : ponta do penetrador e  $s$ : deslocamento da superfície no perímetro de contato. (ISO 14577-1)

Foi observado por Oliver & Pharr (1992) que a curva de descarga comporta-se como uma função de potência dada pela expressão:

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (3.7)$$

Em que  $h$  é a profundidade instantânea,  $h_f$  é a profundidade final depois de completada a descarga,  $P$  representa a carga,  $\alpha$  e  $m$  são constantes.

Esses mesmos autores mostraram que a profundidade de contato do material na carga máxima é dada por  $h_c$  e pode ser obtida pela análise da curva de descarga. Eles ainda propuseram um método de cálculo para área de contato, conforme equação 3.8, que considera a curva de descarga como sendo relativa somente à recuperação elástica linear em até 1/3 da parte superior da curva.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon (P_{\max}/S) \quad (3.8)$$

Nesta equação  $\varepsilon$  é um fator de correção dependente da geometria do penetrador e  $S$  é a rigidez de contato dada pela inclinação da reta que tangencia a porção linear da curva de descarga, como apresentado na Figura 3.7 e equação (3.9).

$$S = dP/dh \quad (3.9)$$

Para os penetradores Berkovich, Vickers e esférico o valor de  $\varepsilon$  é de 0,75.

Partindo do cálculo da rigidez de contato ( $S$ ) e da determinação da altura de contato ( $h_c$ ), calcula-se a área de contato, que para um penetrador ideal do tipo Berkovich, é dado pela equação (3.10):

$$A = 24,5 (h_c)^2 \quad (3.10)$$

A dureza pode ser finalmente determinada pela equação:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.11)$$

Sendo  $P$  a carga e  $A$  a área de contato;

Ainda de acordo com o método de Oliver-Pharr, é possível determinar o módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ) pela equação 3.12:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.12)$$

Sendo  $E_r$  o módulo elástico reduzido e  $\beta$  uma constante que depende da geometria do penetrador.

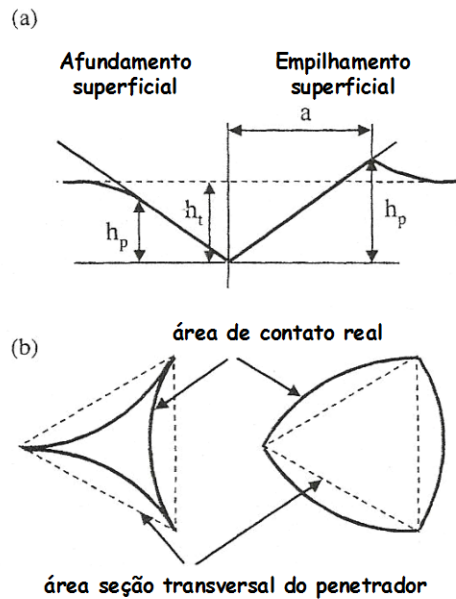
O módulo de elasticidade reduzido inclui o deslocamento elástico que ocorre no penetrador e na amostra. Assim, o módulo de elasticidade do material ( $E$ ) é calculado da seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.13)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson do material de teste (em metais  $\nu \cong 0,3$ ),  $\nu_i$  é o coeficiente de Poisson do penetrador (no diamante  $\nu_i = 0,07$ ) e  $E_i$  o módulo de elasticidade do penetrador (no diamante  $E_i = 1141$  GPa).

Pelo método de Oliver-Pharr (1992), a dureza e o módulo de elasticidade são calculados a partir da determinação da área de contato do penetrador com o material a ser caracterizado. Como o cálculo dessa área depende da carga e das profundidades de penetrações registradas, torna-se necessário avaliar os fatores que afetam o sistema de força do equipamento, seu mecanismo de determinação da profundidade de contato, além de efeitos como empilhamento (“*pile up*”) e afundamento superficial (“*sink in*”) (Lepienski, 2004).

O empilhamento e o afundamento superficiais são fenômenos que dependem da razão entre o módulo de elasticidade e a dureza ( $E/H$ ) e das características de endurecimento por deformação do material. Segundo Tabor, citado por Maneiro *et al.* (2005), quando a amostra é submetida diretamente ao esforço do penetrador, uma porção do material é deslocada ao redor do penetrador e acima da superfície original da amostra, devido à incompressibilidade da deformação plástica, ocorrendo o empilhamento superficial. Quando a porção do material deformada plasticamente é deslocada ao redor do penetrador e abaixo da superfície original da amostra, ocorre o afundamento superficial. A Figura 3.9 ilustra os fenômenos de empilhamento e afundamento superficiais e seus efeitos na área de contato.



**Figura 3.9.** Efeito do empilhamento e afundamento superficiais na área de contato (a) seção transversal, onde  $h_t$  é a profundidade do penetrador e  $h_p$  é a profundidade do penetrador na presença de empilhamento ou afundamento superficiais; (b) visualização plana das impressões residuais. (Ficher-Cripps, 2002)

A Figura 3.9 (b) ilustra que a porção plástica possui uma forma semi-esférica, sendo convexa no empilhamento e côncava no afundamento superficial, fazendo com que área real de contato em ambos os casos seja diferente da área da seção transversal do penetrador. A ocorrência desses fenômenos dificulta a determinação da área de contato do penetrador com a amostra levando a erros na medida das propriedades mecânicas. O empilhamento superficial aumenta a área de contato entre o penetrador e amostra, fazendo com que os valores de dureza e módulo sejam maiores que os valores reais. Já o afundamento superficial diminui a área de contato e os valores obtidos são menores que os reais.

Pharr e Bolshakov (2002) analisaram os efeitos do empilhamento superficial nas medidas de dureza, área de contato e módulo de elasticidade utilizando o método de elementos finitos. Eles concluíram que a razão entre a profundidade final e a profundidade máxima de penetração ( $h_f/h_{max}$ ) é um indicativo de que os efeitos do empilhamento superficial influenciam nos resultados. Segundo esses autores, o empilhamento superficial deve ser considerado quando  $h_f/h_{max} > 0,7$ ; já quando a razão  $h_f/h_{max} < 0,7$ , o empilhamento superficial pode ser desconsiderado.

Sistemas de penetração instrumentada que permitem medir a dureza em escalas nanométricas são aqueles em que células de carga são acopladas em microscópio de varredura por sonda, como o acessório Triboscope/Hysitron. Nesse acessório o principal componente é uma célula de carga constituída de um transdutor capacitivo projetado para fornecer um sinal de saída de alta sensibilidade de força e deslocamento. A tecnologia do transdutor associa uma técnica de deslocamento capacitivo com geração de força eletrostática e funciona como um sensor/atuador, o qual está conectado a uma cerâmica piezoelétrica que opera como instrumento de varredura eletrônico. Considerando que o transdutor e a sonda de penetração estão ambos fixados na cerâmica piezoelétrica, torna-se possível que o próprio penetrador seja capaz de construir a imagem *in situ* de microscopia de varredura por sonda.

A grande vantagem de um sistema com a configuração semelhante ao do Hysitron é que, a partir da imagem gerada imediatamente após o ensaio, é possível avaliar as condições da superfície, como rugosidade e limpeza, além de permitir com relativa facilidade a realização de ensaios automatizados em áreas pré-selecionadas. A capacidade do sistema “Triboscope” de trabalhos com cargas abaixo de 1mN possibilita a análise das propriedades nanomecânicas de filmes muito finos ou ainda para análises de fases muito pequenas, como nanoprecipitados.

Na tentativa de se isolar a influência do substrato na medida dos parâmetros que descrevem o comportamento mecânico dos revestimentos, diferentes modelos teóricos têm sido propostos. A abordagem mais utilizada é a regra de 1/10 de Bückle, a qual prediz que não existe influência do substrato nas propriedades mecânicas de um revestimento se a profundidade de penetração for menor que 10% da espessura do filme. (Oliver e Pharr, 1992)

Na literatura encontram-se relatados resultados de avaliação das propriedades mecânicas de filmes crescidos por processo eletroquímico em diferentes porosidades sobre substrato de aço inoxidável ABNT 304 utilizando cargas de penetração de 5, 10 e 20 mN (Junqueira *et al.*, 2006). Esses autores constataram que a dureza dos filmes diminui linearmente com o aumento da porosidade desses materiais e que este fato é mais evidente em cargas mais baixas. Em trabalho mais recente, Junqueira *et al.* (2008) utilizaram um ultramicrodurômetro para avaliar as propriedades nanomecânicas de filmes de interferência cujas espessuras variam de 80 a 500nm, utilizando cargas de 5mN. Os resultados encontrados mostram que as profundidades de penetração ainda ultrapassam os 10% de profundidade de penetração previstos na regra de Bückle, mesmo para o filme mais espesso, mas mesmo com esta influência do substrato,

ainda foram observadas diferenças significativas entre os valores de dureza no material revestido com o filme de diferentes espessuras, em relação ao substrato.

### **3.4. Avaliação do desempenho do aço inoxidável colorido**

Na avaliação do desempenho de materiais revestidos, deve ser avaliada a sua resistência ao desgaste e principalmente o comportamento da resistência à corrosão (Junqueira *et al.*, 2007).

#### **3.4.1. Resistência ao Desgaste por abrasão**

O desgaste é definido pela *American Society for Testing and Materials* como o dano da superfície ativa de um corpo envolvendo geralmente perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre a superfície e a substância em contato. Segundo Blau (1997), o desgaste pode ser produzido por partículas duras ou por fluidos e também por deslizamento. O desgaste provocado por partículas duras pode ocorrer por abrasão ou erosão.

A resistência à abrasão de um revestimento é um fator crítico na sua durabilidade e está diretamente relacionada com outras propriedades mecânicas, tais como dureza, módulo de elasticidade e resistência a riscos. Para produtos de natureza decorativa como os aços inoxidáveis coloridos, é fundamental considerar a ação de esforços mecânicos leves decorrentes do manuseio do produto que possam afetar a aparência das superfícies coloridas. (Junqueira *et al.*, 1998<sub>b</sub>)

A avaliação da resistência ao desgaste por abrasão de filmes decorativos não é trivial, pois as metodologias existentes para este tipo de ensaio são direcionadas para filmes tribológicos, nos quais a carga empregada é muito maior que a utilizada para revestimentos decorativos. Sendo assim, as informações encontradas na literatura para avaliação da resistência ao desgaste de filmes coloridos por interferência se restringem a ensaios não normalizados, geralmente adaptados de metodologias já existentes (Blower *et al.*, 1974; Kuriama *et al.*, 1991; Junqueira *et al.*, 1998<sub>b</sub>; Lin *et al.*, 1996; Junqueira *et al.*, 2006).

Blower *et al.* (1974), por exemplo, utilizaram uma borracha na forma de uma caneta acrescida de uma carga de 500g para avaliar a resistência ao desgaste dos filmes coloridos. Este



dispositivo era pressionado contra a superfície da chapa de aço colorido em movimentos de ida e volta até expor o metal base. Os resultados apresentados por esses autores indicaram que a amostra colorida e fixada é cem vezes mais resistente do que a amostra sem fixação.

Utilizando um disco de borracha com carga de 500g, Cheng *et al* (2008) avaliaram a resistência ao desgaste de amostras de aço inoxidável coloridas por um processo que combina a coloração química e o processo de fixação do filme em apenas uma etapa. Neste ensaio, o disco de borracha era pressionado contra a amostra de aço e a resistência ao desgaste foi medida como sendo o número de ciclos necessários para desbastar o filme. Esses autores observaram que o aumento da densidade de corrente utilizada no processo de fixação do filme aumentou a resistência ao desgaste dos aços coloridos, porém não compararam com a resistência de filmes obtidos pelo processo eletroquímico ou até mesmo pelo processo químico realizado em duas etapas.

Kuriyama *et al.* (1991) realizaram testes de desgaste com queda de areia ( $Al_2O_3$  400 $\mu$ m, altura da queda de 85cm), onde compararam a resposta do aço inoxidável colorido por processo eletroquímico com alumínio anodizado. Os resultados obtidos indicaram que o aço inoxidável colorido tem uma resistência ao desgaste menor que o alumínio anodizado.

Junqueira *et al.* (1998<sub>b</sub>) também realizam testes de resistência ao desgaste em aços coloridos utilizando um sistema de abrasão constituído de um disco revestido com um pano de polimento metalográfico embebido com uma suspensão aquosa de  $Al_2O_3$  0,25 $\mu$ m adaptado a um motor com velocidade de 100rpm e uma carga de 137,8gf. O desgaste foi medido pela área da elipse formada na superfície das amostras após 2200 ciclos abrasivos, condição em que o substrato estava suficientemente exposto nas amostras de aço colorido. O ensaio foi realizado em amostras submetidas a diferentes tempos de exposição atmosférica e os resultados obtidos através da análise comparativa das áreas das elipses de desgaste mostraram que o aumento do tempo de exposição atmosférica e da temperatura, e a queda da umidade relativa do ar aumentam a resistência ao desgaste dos filmes.

O estudo da resistência ao desgaste de amostras de aço inoxidável coloridas realizado por Lin *et al.*, (1996) mostrou que os filmes apresentam boa aderência e elevada resistência ao contato. O sistema abrasivo empregado consistiu na rotação de uma esfera de aço de 6,2mm de diâmetro e dureza 32 HRC contra a amostra, a carga utilizada foi de 1N e a frequência do

atrito de 5Hz. Esses autores observaram que a morfologia da área desgastada exibe fraturas contínuas e niveladas e que a superfície da bola de aço utilizada no contato não apresenta material transferido do filme de interferência, o que justifica as conclusões encontradas.

Utilizando um sistema para medida da resistência ao desgaste por abrasão em revestimentos, Junqueira *et al.* (2006) avaliaram a resistência à abrasão de amostras de aço inoxidável coloridas em dourado em diferentes níveis de porosidades e concluíram que a morfologia dos sistemas revestidos influencia as propriedades mecânicas dos mesmos: os filmes mais porosos apresentaram menor resistência ao desgaste por abrasão do que os filmes menos porosos.

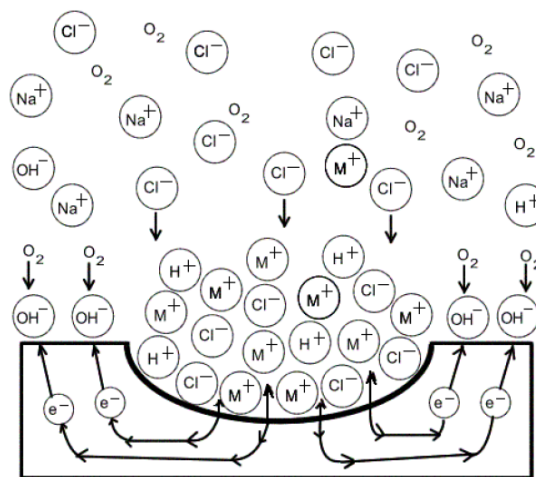
A influência da temperatura na porosidade e propriedades mecânicas de filmes de óxidos de alumínio foi avaliada por Aerts *et al.* (2007). Esses autores constataram que a dureza de tais filmes diminui com o aumento da temperatura do eletrólito e que a resistência ao desgaste permanece constante entre 5°C e 25°C, embora de 25°C a 55°C o aumento da temperatura do eletrólito conduza à formação de filmes anódicos com reduzida resistência ao desgaste.

### **3.4.2 Resistência à corrosão**

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis baseia-se na formação de uma película passivante constituída principalmente de óxido de cromo, que protege sua superfície do meio corrosivo. Esta película é formada na presença de oxigênio do ar, por oxidação do cromo contido no metal base, e possui características protetoras como continuidade, alta resistividade elétrica, baixa porosidade e elevada aderência (Gentil, 1996). Esse fenômeno, denominado passividade, diminui a reatividade do metal e, conseqüentemente sua perda de massa. No estado passivo, a taxa de corrosão do metal é menor em uma faixa de potencial, de modo que o metal resiste satisfatoriamente em um meio no qual a corrosão é termodinamicamente favorável (Fontana, 1986).

Segundo Solomon e Devine (1982), a corrosão por pites é uma das formas mais temidas de corrosão de aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado e principalmente na presença de íons cloreto, inicia-se pela quebra da camada passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou

interfaces. A quebra da passividade é seguida pela formação de uma célula eletroquímica, onde o anodo é uma pequena área do metal ativo e o catodo é uma considerável área do metal passivado, conforme apresentado na Figura 3.10. O aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico, que diminui o pH local, resultando num crescimento autocatalítico do pite no sentido da gravidade, uma vez que o aumento da acidez no interior do pite aumenta a taxa de corrosão (Fontana, 1986). A Figura 3.10 ilustra um processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pites.



**Figura 3.10.** Desenho esquemático ilustrando a corrosão por pites como um processo autocatalítico. (Fontana, 1986)

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis pode ser estudada a partir de diferentes metodologias, tais como ensaios de exposição atmosférica acelerada e não acelerada, curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, ensaios de perda de massa (métodos gravimétricos), imersão em soluções de cloretos e outros.

A polarização eletroquímica é um dos métodos mais utilizados no estudo da corrosão eletroquímica, pois se trata de um ensaio acelerado, realizado em laboratório, onde se simula de maneira rápida o comportamento do material exposto por longo tempo em uma atmosfera semelhante à utilizada no ensaio. O ensaio pode ser conduzido a potenciais do eletrodo controlados, medindo-se neste caso os valores de corrente em função do potencial aplicado. A análise de tais curvas nos permite obter parâmetros eletroquímicos importantes para a avaliação do desempenho dos materiais frente à corrosão, como corrente de corrosão, potencial de corrosão e potencial de pites.

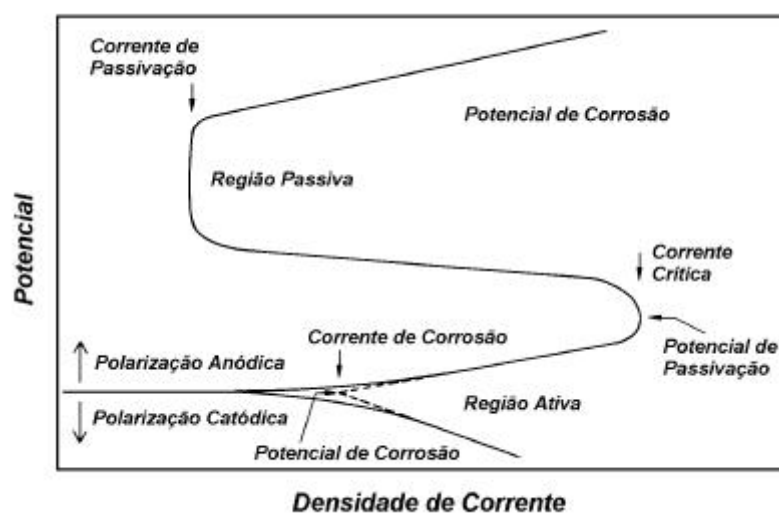
Todo metal imerso em solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram no seu potencial de equilíbrio, possui um potencial  $E$  dado pela equação de Nernst. Porém, se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará e o novo potencial  $E'$  dependerá da corrente aplicada. A diferença entre esses dois potenciais é chamada de sobrepotencial ( $\eta$ ). Quando o potencial inicial é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, esse valor é chamado de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a variação desse potencial em relação à aplicação de corrente é conhecida como polarização (Gentil, 1996).

A polarização ( $\eta$ ) é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação) e foi verificada empiricamente por Tafel, que formulou a seguinte lei:

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{lei de Tafel}) \quad (3.14)$$

Sendo que as constantes “a” e “b” reúnem temperatura, constante dos gases, coeficiente de transferência, número de oxidação da espécie eletroativa e a constante de Faraday;  $\eta$  é a sobretensão em relação ao potencial de corrosão ( $E - E_{\text{corr}}$ );  $i$  é a densidade de corrente medida (Gentil, 1996).

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser representada em um diagrama potencial versus densidade de corrente (Figura. 3.11).



**Figura 3.11.** Representação esquemática de uma curva de polarização. (Fonte adaptada: Szklarska-Smialowska, 1986)

A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel previstas pela equação (polarização catódica  $\eta_c = a_c + b_c \log i_c$ , polarização anódica  $\eta_a = a_a + b_a \log i_a$ ). A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão, possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Na  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_a = |i_c| = i_{\text{corr}}$  (Gentil, 1996; Fontana, 1986).

Outro parâmetro que pode ser obtido das curvas de polarização é a resistência à polarização,  $R_p$ , que se comporta como um resistor em um circuito elétrico, e é definido como

$$R_p = \frac{dE}{di} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (b_a + b_c)} \quad (3.15)$$

Sendo  $I_{\text{corr}}$  a densidade de corrente,  $b_a$  e  $b_c$  as constantes de Tafel na parte anódica e catódica da curva de polarização, respectivamente.

A resistência à polarização pode ser usada para determinar a resistência de um metal sob estudo contra a corrosão. Elevados valores de  $R_p$  implicam em alta resistência à corrosão, enquanto baixos valores de  $R_p$  levam a baixa resistência à corrosão.

O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) corresponde a uma mudança brusca na direção da curva, quando o potencial permanece praticamente constante e a corrente cresce continuamente. Neste potencial, há o rompimento do filme passivo. Outro parâmetro que pode ser obtido a partir das curvas de polarização é a susceptibilidade à corrosão por pites ( $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ ) que, segundo Conrado *et al.* (2003), corresponde ao intervalo de potencial em que as amostras permanecem sem pites, sendo assim quanto maior for este intervalo, mais resistente à corrosão por pites é o material.

A avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos tem sido realizada por diversos autores (Alvial *et al.*, 2006; Kikuti *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 1996; Junqueira *et al.*, 2007), utilizando diferentes técnicas. A caracterização eletroquímica dos filmes coloridos por interferência depositados em aço inoxidável ABNT 316 expostos em atmosfera marinha por dois anos foi conduzida por Alvial *et al.* (2006). Os resultados dos ensaios de polarização

potenciodinâmica anódica e impedância eletroquímica obtidos mostraram que esses filmes funcionam como barreira contra os agentes corrosivos presentes na atmosfera marinha, o que resulta na maior resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos quando comparados com os aços inoxidáveis naturais sem coloração. Além disso, observou-se que as amostras não coloridas apresentam baixas resistências à transferência de carga antes e depois de expostas, o que indica tendência à corrosão localizada.

Wang *et al.* (1996) avaliaram o comportamento frente à corrosão de filmes de interferência crescidos na superfície do aço inoxidável ABNT 304 por processos químicos e eletroquímicos. Foram utilizadas técnicas de polarização anódica e de impedância eletroquímica, tendo sido observado que a susceptibilidade à formação de pites e as características da corrosão, são superiores para os aços coloridos quando comparados aos aços inoxidáveis sem coloração e que as amostras produzidas eletroquimicamente possuem uma resistência à corrosão superior às obtidas por processo químico.

Utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica, Conrado *et al.* (2003) avaliaram a resistência à corrosão uniforme e por pites de amostras de aço inoxidável ABNT 304 coloridas pelo método de pulsos alternados de potencial em diferentes amplitudes (0.41, 0.42, 0.43 e 0.44V) e tempos de eletrólise. Esses autores constataram que as velocidades de corrosão das amostras coloridas eram sempre menores que a das amostras não coloridas e que, dentre as coloridas, aquelas obtidas em amplitudes de potenciais de 0.42 e 0.44V apresentaram os melhores resultados quanto à corrosão uniforme. Entretanto, a susceptibilidade à corrosão por pites foi praticamente a mesma para as amostras de aço inoxidável coloridas e não coloridas.

A resistência à corrosão por pites de amostras de aço inoxidável ABNT 304 coloridas pelo método químico e eletroquímico de pulsos alternados de potencial e varredura triangular de corrente foi estudada por Kikuti *et al.* (2004) utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi concluído que o filme de interferência protege o aço inoxidável quanto à corrosão por pites nas primeiras horas de exposição ao ambiente agressivo, entretanto, para longos períodos de exposição (8-10 horas), as amostras coloridas e não coloridas apresentam o mesmo comportamento.

Junqueira *et al.* (2007) utilizaram a técnica de polarização anódica potenciodinâmica para estudar a resistência à corrosão de filme de interferência com diferentes níveis de porosidade. Nesse estudo não foram observadas diferenças significativas quanto à corrosão por pites dos aços inoxidáveis coloridos em diferentes níveis de porosidade.

## 4. Material e Métodos

### 4.1 Preparação de amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável austenítico ABNT 304 com acabamento tipo “*mirror finish*” produzido e fornecido pela Arcelor Mittal – Inox Brasil. O acabamento altamente brilhante e refletivo desse tipo de aço inoxidável é obtido por um processo úmido de polimento mecânico com pastas abrasivas de diferentes granulometrias até 3000 mesh.

As amostras de aço inoxidável foram cortadas em dimensões de 10cm de comprimento por 4cm de largura, limpas pela imersão em benzina sob agitação ultrassônica por aproximadamente 15 minutos, lavadas com detergente e enxaguadas abundantemente em água potável e secas com jatos de argônio. Em seguida, foram submetidas a um pré-tratamento anódico numa solução de sulfato de sódio 10% (m/v) com aplicação de densidade de corrente de  $1,0\text{A}/\text{dm}^2$  durante 10 minutos, visando nivelar a superfície do aço a ser colorido.

As amostras pré-tratadas foram coloridas em dourado por processo eletroquímico de corrente pulsada conforme descrito na patente PI 9703991, reduzindo-se o teor de cromo da solução de coloração de 250g/L para 70g/L. Para avaliar a influência da temperatura nas propriedades do filme de interferência, a coloração foi realizada nas temperaturas de 25°C, 35°C, 55°C e 75°C. Pulsos de corrente alternada com densidade de  $0,1\text{A}/\text{dm}^2$  e duração total de 5 segundos foram aplicados utilizando um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Echo Chemie.

Numa etapa seguinte, as amostras de aço inoxidável coloridas foram submetidas a um tratamento de endurecimento catódico (processo de fixação) em uma solução de ácido crômico e fosfórico com uma densidade de corrente aplicada de  $0,5\text{A}/\text{dm}^2$  por 15 minutos à temperatura ambiente, o que garante uma maior resistência mecânica ao filme. Ao término das etapas de coloração e fixação, as amostras foram lavadas com água, secas em ar comprimido e caracterizadas a partir dos métodos descritos no item 4.2.



## **4.2. Caracterização dos filmes de interferência**

A caracterização física, morfológica e mecânica dos filmes de interferência foi realizada por técnicas de espectrofotometria de refletância, microscopia de força atômica-MFA, e ensaios de penetração instrumentada (EPI), respectivamente. Além dos aços inoxidáveis coloridos em solução de baixo cromo em diferentes temperaturas, foi realizada também a caracterização do substrato e de amostras coloridas pelo processo patenteado pelo CETEC.

### **4.2.1. Refletância espectral**

A obtenção da cor dourada foi controlada pela medida em um espectrofotômetro de refletância Colorquest II da Hunter Lab. operando na faixa de comprimento de onda do espectro relativa ao visível (400 a 700nm). Os valores das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$  e da diferença de cor  $\Delta E$  foram obtidos pelo programa aplicativo do sistema. Foi utilizado o iluminante  $D_{65}$ , que corresponde à luz natural do dia, e ângulo de observação de  $10^\circ$ .

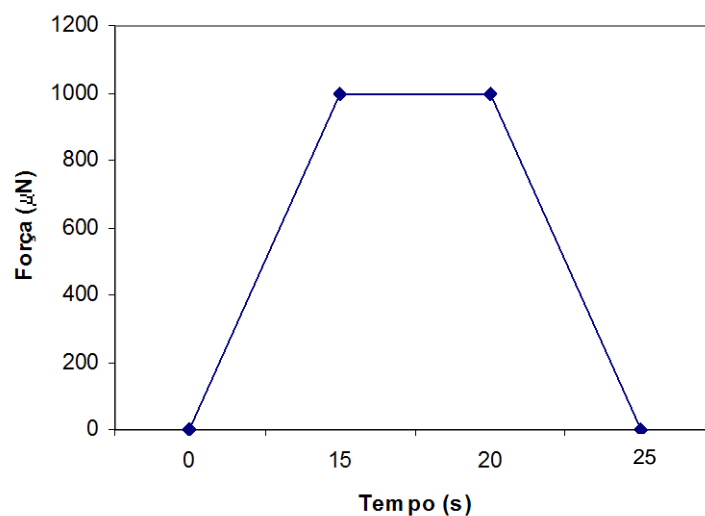
A estimativa das espessuras dos filmes de interferência crescidos sobre amostras de aço inoxidável foi realizada por medidas de refletância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético, utilizando uma esfera de integração acoplada a um espectrofotômetro UV – Visível da Shimadzu, modelo UV – 2401PC. A espessura dos filmes de interferência foi estimada a partir da equação (3.5).

### **4.2.2. Microscopia de força atômica**

A caracterização morfológica do filme de óxidos foi realizada utilizando um Microscópio de Força Atômica Multimode com controlador Nanoscope III operando ao ar no modo contato intermitente com varreduras de  $(2 \times 2)\mu\text{m}$  e de  $(5 \times 5)\mu\text{m}$ . Para eliminar os ruídos introduzidos pela cerâmica piezoelétrica, todas as imagens foram submetidas a um processamento de planarização de ordem zero utilizando a função “*flatten*” do programa da Digital. A partir das imagens obtidas por MFA, foi avaliada a rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) e a porosidade do filme utilizando os programas aplicativos específicos para processamento das imagens do Digital Nanoscope 5.3 e do Image Pro 1999, respectivamente. Foram realizadas sete repetições para cada temperatura.

### 4.2.3. Ensaios de penetração instrumentada

Os ensaios de dureza foram realizados em um sistema de penetração instrumentada Triboscope/Hysitron, acoplado a um microscópio de força atômica da Digital, modelo Dimension 3000. Foram utilizadas cargas de  $1000\mu\text{N}$ , sendo os ciclos de carga e descarga conduzidos em forma de trapézio com 15 segundos para o carregamento, 5 segundos de permanência da carga e 5 segundos para descarga completa, conforme apresentado na Figura 4.1. Para a realização dos ensaios foi utilizado um penetrador de diamante Berkovich.



**Figura 4.1.** Ciclos de carregamento e descarregamento utilizados nos ensaios de penetração com carga máxima aplicada de  $1000\mu\text{N}$ . Penetrador Berkovich.

Os EPI foram realizados em amostras coloridas por processo eletroquímico utilizando solução de coloração em diferentes temperaturas. Amostras de aço coloridas pelo processo patenteado e amostras de substrato também foram ensaiadas. Os ensaios foram realizados com quinze repetições para cada temperatura. A partir das curvas força-deslocamento, foram obtidos os parâmetros como dureza, módulo de elasticidade e  $h_f/h_{\text{max}}$ , utilizando o programa aplicativo do sistema Triboscope que emprega a abordagem de Oliver-Pharr (1992) nos cálculos dos parâmetros. O trabalho total realizado para a deformação elastoplástica ( $W_{\text{total}}$ ) foi calculado pela integração da curva força-deslocamento até a profundidade máxima de penetração.

### **4.3. Avaliação do desempenho do aço inoxidável colorido**

A avaliação do desempenho do aço inoxidável colorido em solução de baixo cromo foi conduzida por ensaios de resistência ao desgaste por abrasão e resistência à corrosão eletroquímica.

#### **4.3.1. Resistência ao desgaste por abrasão**

Os ensaios de resistência ao desgaste foram realizados em uma máquina de abrasão para revestimentos da Suga Test Instruments Co. Ltd., especificada como NUS-ISO3. O ensaio consiste em desbastar o filme pressionando-se a superfície da amostra contra um disco de metal revestido com uma fita abrasiva em ciclos realizados por movimentos de ida e volta, com uma carga constante. A resistência ao desgaste do revestimento foi avaliada pelo número de ciclos abrasivos necessários para expor a superfície do substrato. A área desgastada foi de 3 x 1,2cm, permitindo uma clara avaliação, por inspeção visual, da exposição do substrato. Na execução do ensaio, a cada ciclo de movimentação da mesa está associado um giro de 1 grau do disco abrasivo, de modo a manter sempre nova a lixa a cada ciclo. A carga aplicada foi de 20N e a fita abrasiva utilizada foi a de CrO<sub>3</sub> com granulometria 0,5µm, fornecida pelo fabricante da máquina de abrasão. Os ensaios de abrasão foram realizados com oito repetições para cada condição.

#### **4.3.2. Resistência à corrosão**

As amostras coloridas utilizadas nos ensaios de resistência à corrosão foram cortadas com área de 1cm<sup>2</sup> e embutidas em resina poliéster. Para o contato elétrico das amostras, foi feita uma soldagem, com solda capacitiva, de fios de cobre no lado oposto das chapas. As amostras de substrato, depois de embutidas, foram lixadas na sequência de 240, 320, 400 e 600 mesh.

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em solução desaeada de NaCl 3% a 25°C, previamente desaeada com nitrogênio gasoso, utilizando um sistema potenciostato/galvanostato Autolab da Eco Chemie. A faixa de potencial aplicado foi de -0,6V a 1V e a velocidade de varredura foi de 0,170mV/s. Para realização destes testes, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o eletrodo de referência era

Ag/AgCl 3M, o contra-eletrodo um fio de platina e eletrodo de trabalho era representado pelas amostras com área de 1 cm<sup>2</sup>. A partir das curvas levantadas, foram obtidos os parâmetros eletroquímicos como potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), potencial de pites ( $E_{pite}$ ) e susceptibilidade à corrosão por pites ( $E_{pite}-E_{corr}$ ), para a avaliação da resistência à corrosão das amostras de aço inoxidável colorido em diferentes temperaturas. Para cada condição estudada, foram levantadas seis curvas de polarização.

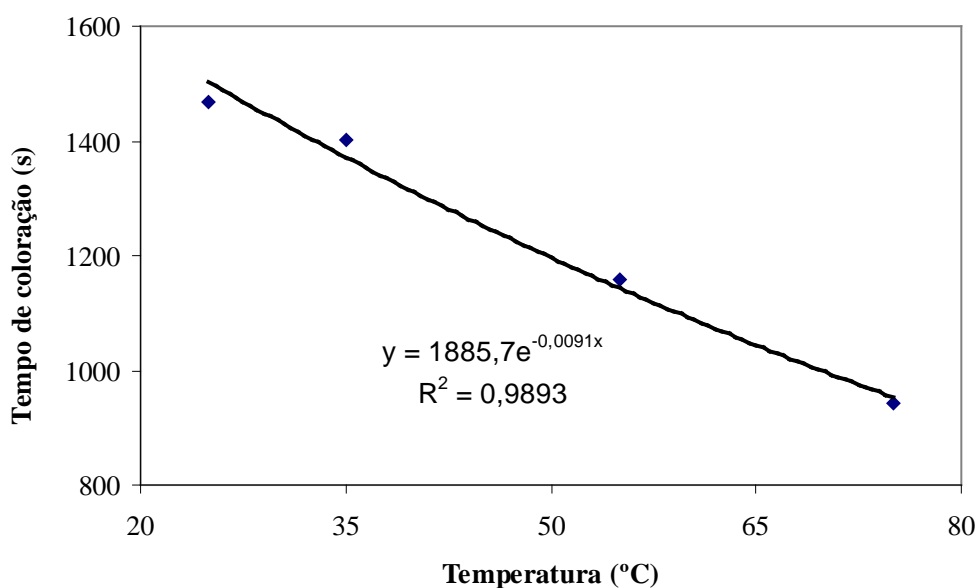
#### **4.4. Análise estatística**

Os testes de Duncan (Snedecor, 1989) a 10% de probabilidade foram adotados para comparação das médias dos parâmetros físicos e morfológicos e das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis coloridos em diferentes temperaturas.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Efeito da temperatura no tempo de coloração.

Para o crescimento de filmes na cor dourada, a partir do processo com baixo teor de cromo, a variação do tempo de coloração com a temperatura, no intervalo de 25 a 75°C, está apresentada na Figura 5.1



**Figura 5.1.** Efeito da temperatura na cinética da reação de coloração.

Uma clara tendência de queda do tempo de coloração com a temperatura pode ser observada na Figura 5.1, onde pode também ser constatado que o tempo necessário para colorir as amostras a 75°C é em média 35% menor do que para as amostras coloridas à temperatura ambiente.

No ajuste destes dados, uma relação exponencial entre tempo e temperatura de coloração foi encontrada com um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9893$ , ou seja, 98,93% das variações de tempo com a temperaturas de coloração suportam um modelo exponencial. Essa equação pode ser utilizada para prever o tempo de coloração necessário para a coloração de uma amostra de aço inoxidável a uma determinada temperatura.

Finalmente, pode-se observar que a temperatura é um parâmetro crítico do processo de coloração eletroquímica por corrente pulsada em baixo teor de cromo e seu controle será fundamental para a cinética de crescimento do filme colorido por interferência.

## 5.2. Caracterização do filme de interferência

### 5.2.1. Determinação numérica de cores

Na Tabela V.1. estão apresentados os valores das coordenadas cromáticas,  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$ , e da diferença de cor,  $\Delta E^*$ , das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado.

**Tabela V.1.** Coordenadas cromáticas das amostras de aço após as etapas de coloração e fixação do filme.

T (°C)	Após a Coloração			Após Fixação			
	L*	C*	h*	L*	C*	h*	$\Delta E^*$
25	61,06	22,86	95,15	56,25	62,12	78,45	1,99
35	54,98	21,84	95,33	49,27	56,64	77,61	4,57
55	48,51	17,76	94,16	45,45	33,42	74,58	12,01
75	41,15	12,36	93,13	40,36	18,24	68,75	17,96

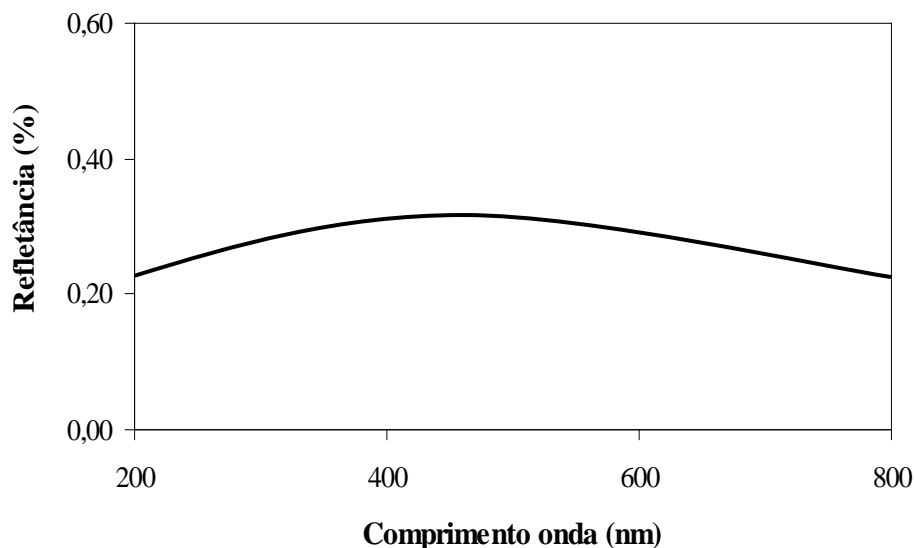
Valor médio (3 repetições) das amostras coloridas em dourado em cada temperatura de estudo.

A partir dos dados apresentados na Tabela V.1, nota-se que os valores da coordenada cromática  $h^*$  após a coloração, que foi o parâmetro selecionado para controle do processo, estão inseridos no intervalo pré-estabelecido característico da cor dourada (85-100) em todas as temperaturas estudadas. Pode-se perceber também que, independente da temperatura utilizada no processo de coloração, os valores das coordenadas cromáticas  $L^*$  e  $h^*$  diminuem, enquanto os valores de  $C^*$  aumentam após a etapa da fixação. No filme crescido a 25°C, o valor de  $h^*$  diminui de 95,15 para 78,45; o de  $L^*$  diminui de 61,06 para 56,25 e o de  $C^*$  aumenta de 22,86 para 62,12 e assim para as demais temperaturas. Isso significa que houve uma alteração, após a fixação, em termos da luminosidade, saturação e tonalidade das amostras, sendo que essa alteração é mais pronunciada nas amostras coloridas a 55°C e 75°C, como pode ser observado pelos valores de  $\Delta E^*$ .

Considerando que a temperatura é um parâmetro crítico do processo de coloração, é razoável supor que estas variações seriam esperadas. Assim, para a reprodução exata das coordenadas cromáticas seria necessária uma comparação na mesma temperatura, como ocorre no processo industrial de coloração.

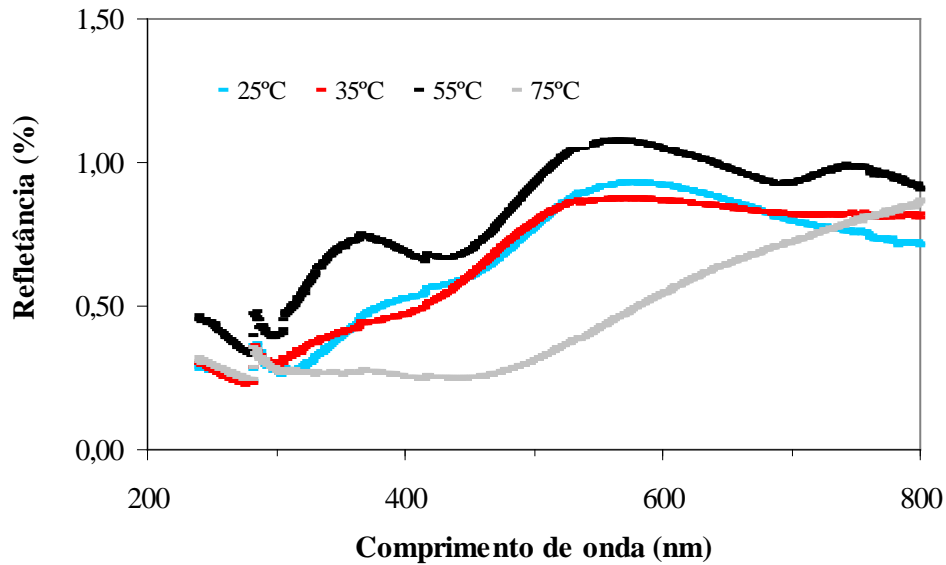
### 5.2.1. Espessura dos filmes

Nas Figuras 5.2 e 5.3 estão ilustrados os espectros de refletância típicos das amostras de substrato e de aço inoxidável coloridas por processo eletroquímico de corrente pulsada nas temperaturas de 25, 35, 55 e 75°C, respectivamente.



**Figura 5.2.** Espectro típico de refletância da amostra de aço inoxidável ABNT304.

Observa-se na Figura 5.2. que a amostra de aço reflete a luz incidente em todo o intervalo de comprimento de onda. Já nos espectros das amostras de aço inoxidáveis coloridos ilustradas na Figura 5.3, observam-se reflexões máximas e mínimas correspondentes a comprimentos de onda  $\lambda_{\text{máx}}$  e  $\lambda_{\text{min}}$ , que é um comportamento típico de cores produzidas pelo fenômeno de interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do material.



**Figura 5.3.** Espectros típicos de refletância das amostras de aço inoxidável coloridas por processo eletroquímico em diferentes temperaturas.

Os valores das espessuras dos filmes coloridos em dourado em diferentes temperaturas, calculados a partir dos espectros de refletância das amostras de acordo com a equação (3.5), estão apresentados na Tabela V.2.

**Tabela V.2.** Espessura dos filmes de interferência das amostras coloridas nas temperaturas indicadas.

Temperatura (°C)	Espessura média* (nm)
25	117,4 <sup>a</sup>
35	133,8 <sup>a</sup>
55	124,6 <sup>a</sup>
75	137,3 <sup>a</sup>

\*Em cada coluna, médias +/-desvio padrão (3 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 10% de probabilidade.

\*\*A espessura média do filme de interferência obtido pelo processo CETEC foi de 129,2nm.

A análise dos resultados apresentados na Tabela V.2 indica que, independente da temperatura utilizada no processo de coloração do aço inoxidável, as espessuras dos filmes de interferência não variam significativamente. Este resultado era esperado, considerando que a



espessura desses filmes está diretamente associada com a tonalidade do aço colorido (Ogura *et al.*, 1996), e neste trabalho todas as amostras foram coloridas em dourado.

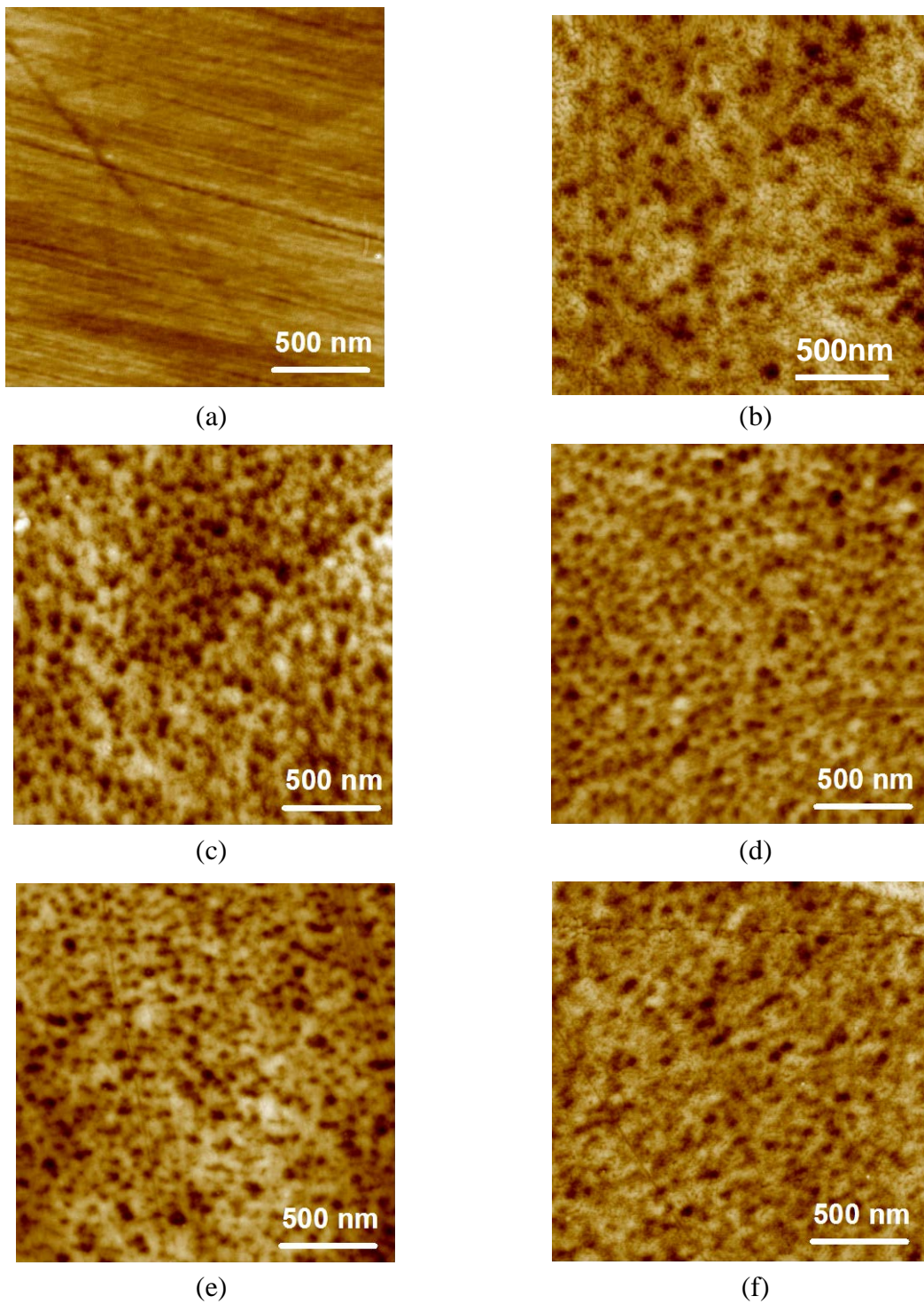
Os valores de espessura encontrados para os filmes coloridos em dourado pelo processo de corrente pulsada estão na mesma faixa que aqueles obtidos por Kikuti *et al.* (2004) e Conrado *et al.* (2003) utilizando técnica de refletância espectral. Kikuti *et al.* (2004) encontraram valores entre 70 e 250nm para filmes crescidos por processo de varredura triangular de corrente em diferentes tempos de eletrólise e Conrado *et al.* (2003) obtiveram valores de espessura entre 80 e 370nm para filmes crescidos por método de pulsos alternados de potencial em diferentes amplitudes e tempos de eletrólise.

O valor de 129,2nm obtido para a espessura do filme colorido em dourado utilizando solução de coloração com concentração de 250g/L de ácido crômico foi semelhante à espessura média encontrada para os filmes crescidos em solução de coloração com teor de cromo de 70g/L, o qual que foi de 128,3nm. Esse fato sugere que a redução do teor de cromo do eletrólito não altera as propriedades ópticas do filme de interferência colorido em dourado.

Valores de espessura próximos a 300nm para filmes de interferência coloridos em dourado por processo eletroquímico foram obtidos por Junqueira (2004) utilizando espectroscopia de emissão ótica por centelhamento, (EEOC). Lin e Duh. (1996) calcularam a espessura de filmes de interferência crescidos pelos métodos de corrente pulsada e químico, utilizando a técnica de espectroscopia de massa de íons secundários- EMIS (“*secondary ion mass spectrometry*”- SIMS), e encontraram valores próximos a 200nm, eles também informaram que não existe diferença significativa entre a espessura dos filmes obtidos pelo método de corrente pulsada e aqueles obtidos pelo método químico.

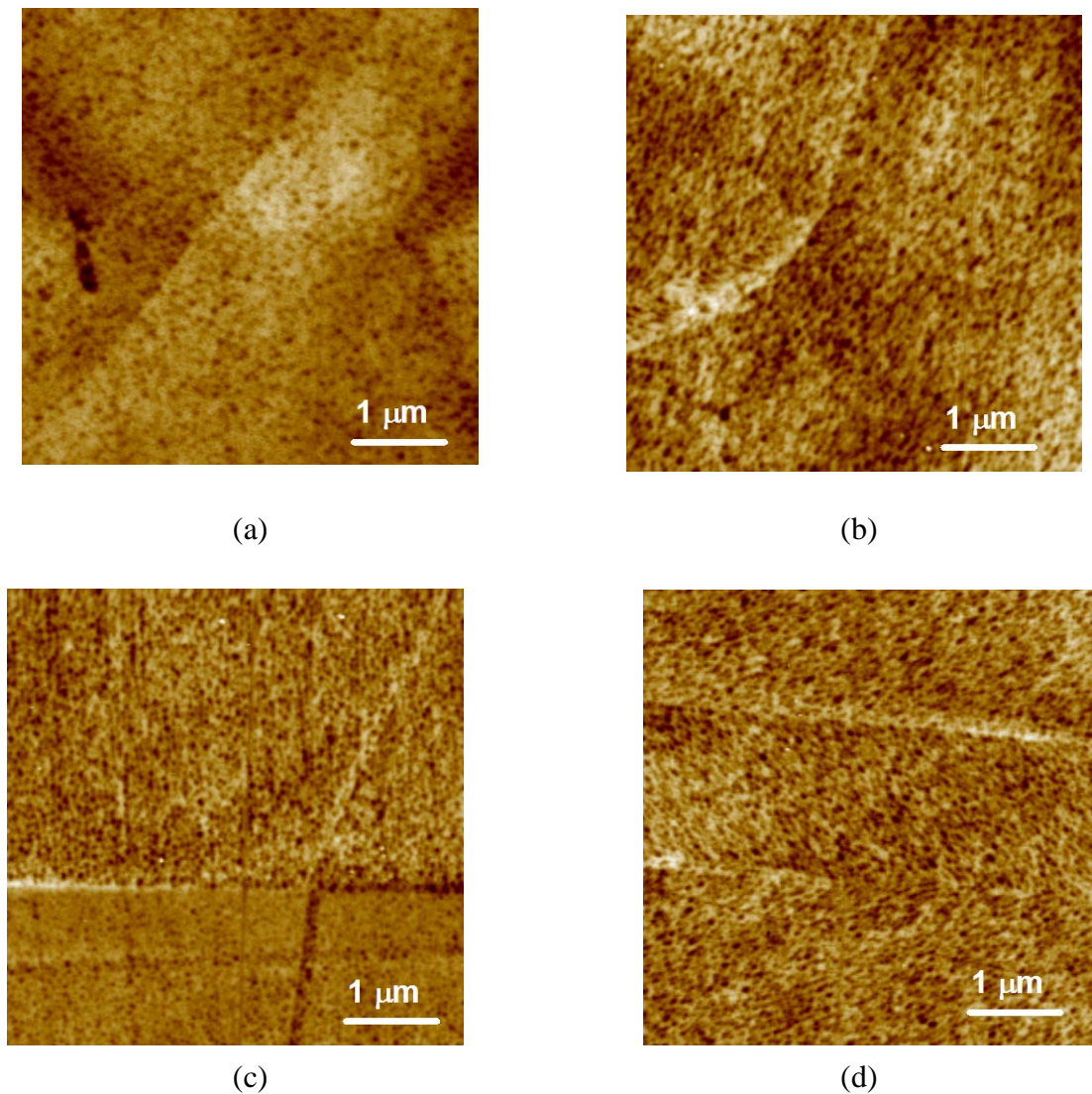
### **5.2.3. Morfologia**

A morfologia típica dos filmes de interferência obtidos por corrente pulsada em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Imagens típicas de MFA do (a) substrato e dos filmes das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado por processo eletroquímico de corrente pulsada em temperaturas de (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 55°C, (e) 75°C e (f) da amostra colorida pelo processo CETEC. (Escala em Z= 40nm)

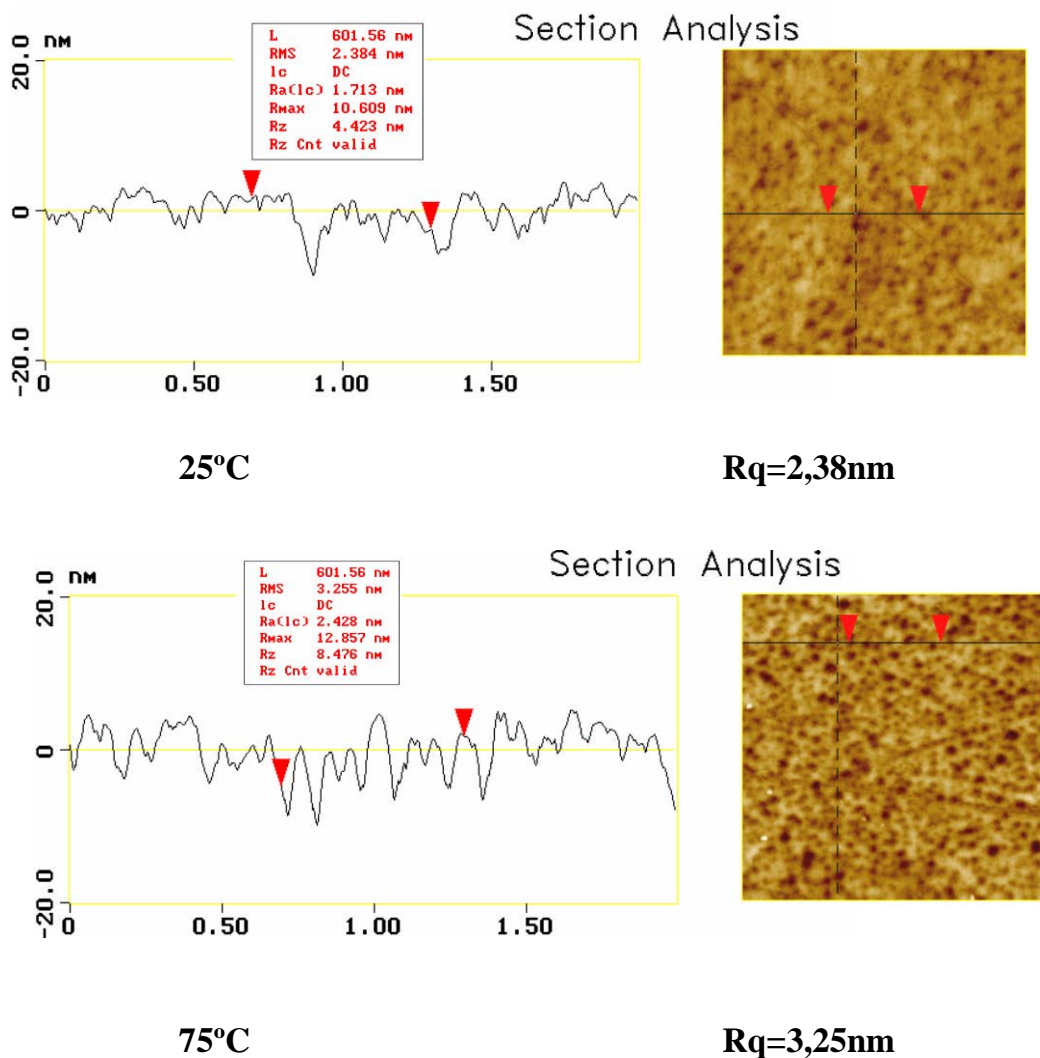
Nas imagens das amostras coloridas (Figura 5.4, imagens de (b) a (d)), observa-se que o filme de interferência tem um aspecto poroso e apresenta descontinuidades associadas a vazios. Observa-se ainda que a rugosidade e a porosidade são aparentemente maiores nos filmes obtidos nas temperaturas de 35°C, 55°C e 75°C. Para essas três temperaturas, foram observadas morfologias mais desorganizadas e heterogêneas, conforme pode ser percebido nas imagens de MFA adquiridas em maiores áreas apresentadas na Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Imagens típicas de MFA dos filmes das amostras de aço inoxidável coloridas em dourado por corrente pulsada em temperaturas de (a) 25°C, (b) 35°C, (c) 55°C e (d) 75°C. (Escala em Z= 40nm)

Morfologias de filmes de interferência semelhantes às obtidas foram encontrados por Junqueira *et al.* (2004) e Ogura *et al.* (1993) para processo eletroquímico a temperatura ambiente. Junqueira *et al.* (2004), empregando quantificação de imagens obtidas por microscopia de varredura de alta resolução (MEVAR), encontraram poros com tamanhos próximos a 7nm. Já Ogura *et al.* (1993), utilizando microscopia de tunelamento constataram que os filmes de interferência eram constituídos de cristalitos da ordem de 5 a 10nm.

Perfis típicos de rugosidade das amostras de aço inoxidável coloridas nas temperaturas extremas de 25°C e 75°C estão ilustrados na Figura 5.6.



**Figura 5.6.** Perfil topográfico típico da superfície das amostras de aço inoxidável coloridas nas temperaturas de 25 e 75°C. (Escala em Z=40nm)

Na Tabela V.3, estão apresentados os parâmetros morfológicos médios, rugosidade e porosidade obtidos do processamento das imagens de MFA.

**Tabela V.3.** Rugosidade,  $R_q$  (nm) e porosidade das amostras de filmes de interferência nas temperaturas indicadas.

Temperatura (°C)	$R_q^*$ (nm)	Porosidade* (%)
25	3,0 <sup>a</sup>	10,5 <sup>x</sup>
35	3,8 <sup>b</sup>	12,5 <sup>x</sup>
55	3,6 <sup>b</sup>	12,4 <sup>x</sup>
75	3,5 <sup>b</sup>	10,9 <sup>x</sup>

\*Em cada coluna, médias (7 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 10% de probabilidade.

\*\*O valor médio de  $R_q$  das amostras de substrato foi de 0,34nm.

\*\*\*O valor médio de  $R_q$  e porosidade das amostras coloridas pelo processo CETEC foi de 2,8nm e 9,7%, respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela V.3 indicam que a rugosidade é menor para os filmes crescidos em soluções a 25°C em relação aos filmes crescidos em temperaturas mais elevadas, o que também pode ser percebido na avaliação comparativa das imagens de MFA da Figura 5.4. Por outro lado, apesar de a rugosidade ( $R_q$ ) da amostra colorida a 25°C ter sido significativamente menor que as coloridas nas demais temperaturas, não foram percebidas diferenças significativas na porosidade dos filmes de interferência crescidos em diferentes temperaturas.

A rugosidade do substrato foi de 0,34nm, o que indica que o crescimento do filme de interferência na superfície do substrato aumenta a rugosidade superficial do aço. Essa evidência já havia sido observada por Junqueira *et al.* (1998<sub>c</sub>) ao estudar as propriedades morfológicas de filmes de interferência pela técnica de microscopia de força atômica. Os valores de  $R_q$  e porosidade obtidos para o filme de interferência crescido pelo processo CETEC foram de 2,8nm e 9,7%, respectivamente.

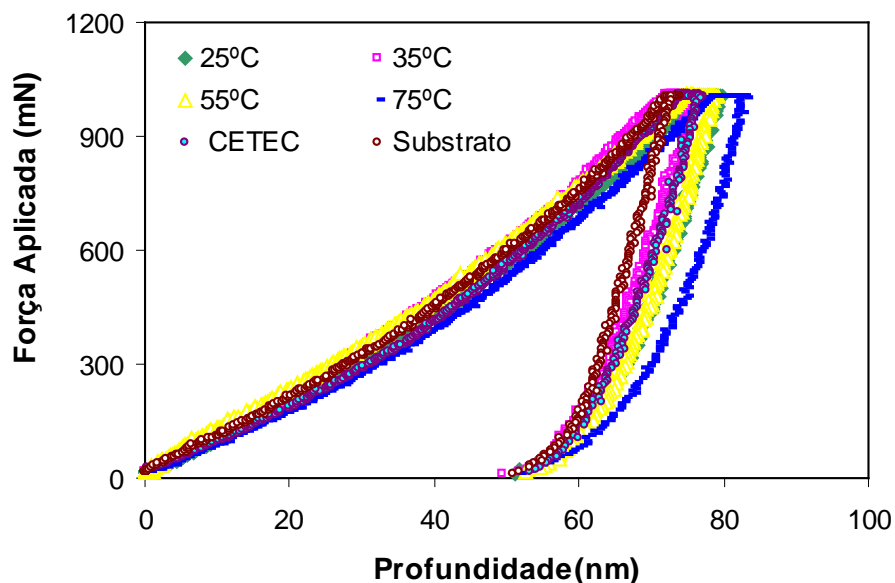
Para filmes de alumínio obtidos por anodização potenciodinâmica, foi observado por Aerts *et al.* (2007) que a temperatura de anodização influencia na porosidade dos filmes. A partir de imagens obtidas por FESEM (*Field Emission Scanning Eletron Microscopy*), esses autores constataram que os filmes obtidos em temperaturas mais elevadas possuem uma estrutura

mais aberta, com poros de maior diâmetro. Foi observado também um aumento na porosidade de 4% para 32% quando a temperatura do eletrólito varia de 5°C para de 55°C. Os autores associaram esse aumento na porosidade à maior dissolução do filme em temperaturas mais elevadas.

Finalmente, pode-se inferir que a temperatura de crescimento dos filmes de interferência coloridos em baixo cromo não é um parâmetro crítico para a variação da porosidade dos filmes, como no processo de anodização potenciodinâmica de filmes de alumínio.

#### 5.2.4. Propriedades Mecânicas

As curvas força-deslocamento típicas obtidas por EPI das amostras de aço inoxidável colorido em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 5.7.



**Figura 5.7.** Curvas Força-Deslocamento obtidas por EPI em amostras de aço inoxidável coloridas a 25°C, 35°C, 55°C e 75°C, amostras de substrato e aço colorido pelo processo CETEC.

A partir das curvas da Figura 5.7, observa-se que a profundidade final da impressão obtida depois da descarga ( $h_f$ ) foi de aproximadamente 50nm. A espessura média dos filmes de interferência foi da ordem de 128nm. Sendo assim, as propriedades mecânicas obtidas nesse estudo por EPI se referem ao conjugado filme-substrato e não somente ao filme de

interferência, pois de acordo com a abordagem de Bückle, para se isolar a influência do substrato nas medidas das propriedades mecânicas dos filmes, a profundidade de penetração máxima deve ser, no máximo, 10% da espessura do filme (Oliver e Pharr, 1992).

A análise comparativa das curvas FD da Figura 5.7 mostra que elas apresentam uma forma semelhante na região de carregamento, entretanto as profundidades de contato na carga máxima são diferentes, apesar de a profundidade final obtida depois da recuperação elástica do material ser praticamente a mesma para todas as amostras. Esse fato pode ser justificado pelos comportamentos distintos das amostras, observados na região de descarga das curvas FD. A curva força-deslocamento referente às amostras de aço coloridas a 75°C está um pouco deslocada para a direita, a curva do substrato está um pouco mais à esquerda, enquanto a curva referente às amostras coloridas pelo processo patenteado é bem semelhante à das amostras coloridas em baixa concentração de cromo nas temperaturas de 25, 35 e 55°C. Na Figura 5.7, nota-se também que as curvas força-deslocamento não apresentam degraus, o que, segundo Kazmanli *et al.* (1998), indica que não ocorreram trincas nos conjugados estudados, quando submetidos a ensaios de penetração instrumentada na carga de 1000µN.

Os valores de dureza(H), módulo de elasticidade (E), trabalho total elastoplástico ( $W_{total}$ ) e razão  $h_f/h_{max}$  das amostras estudadas, obtidos a partir do processamento das curvas FD, de acordo com o item 3.3.3 estão apresentados na Tabela V.4.

**Tabela V.4.** Dureza (H), módulo de elasticidade (E) e trabalho total elastoplástico ( $W_{total}$ ) e  $h_f/h_{max}$  das amostras coloridas em diferentes temperaturas. Ensaios de penetração instrumentada realizados com carga de 1000µN.

Amostra	Dureza*(GPa)	E*(GPa)	W*total( $10^{-2}$ nJ)	$h_f/h_{max}$
25°	5,89 <sup>a</sup>	158,0 <sup>x</sup>	2,64 <sup>e</sup>	0,58
35°	6,12 <sup>a</sup>	150,5 <sup>x</sup>	2,56 <sup>e</sup>	0,60
55°	5,97 <sup>a</sup>	159,5 <sup>x</sup>	2,64 <sup>e</sup>	0,63
75	5,47 <sup>b</sup>	157,9 <sup>x</sup>	2,79 <sup>f</sup>	0,66

\*Em cada coluna, médias (15 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 10% de probabilidade.

\*\* Substrato: H= 6,24 GPa, E= 214,9GPa;  $W_{total}=2,37 \cdot 10^{-2}$ nJ;  $h_f/h_{max}=0,78$ .

\*\*\*Processo CETEC: H=6,00GPa; E= 162,1GPa;  $W_{total}=2,47 \cdot 10^{-2}$ nJ;  $h_f/h_{max}=0,59$ .

Observando os resultados acima, percebe-se diferença significativa entre os valores de dureza obtidos para o conjugado formado a 75°C e aqueles obtidos a 25°C, 35°C e 55°C. Os filmes

de interferência crescidos a 75°C têm dureza menor que os formados nas temperaturas mais baixas. O valor de 6,24GPa obtido para a dureza do substrato é um pouco maior do que para as amostras de aço inoxidável coloridas. Já a dureza das amostras coloridas pelo processo CETEC foi de 6,00GPa, valor próximo ao das amostras coloridas a 25°C, 35°C e 55°C em solução com baixo teor de cromo.

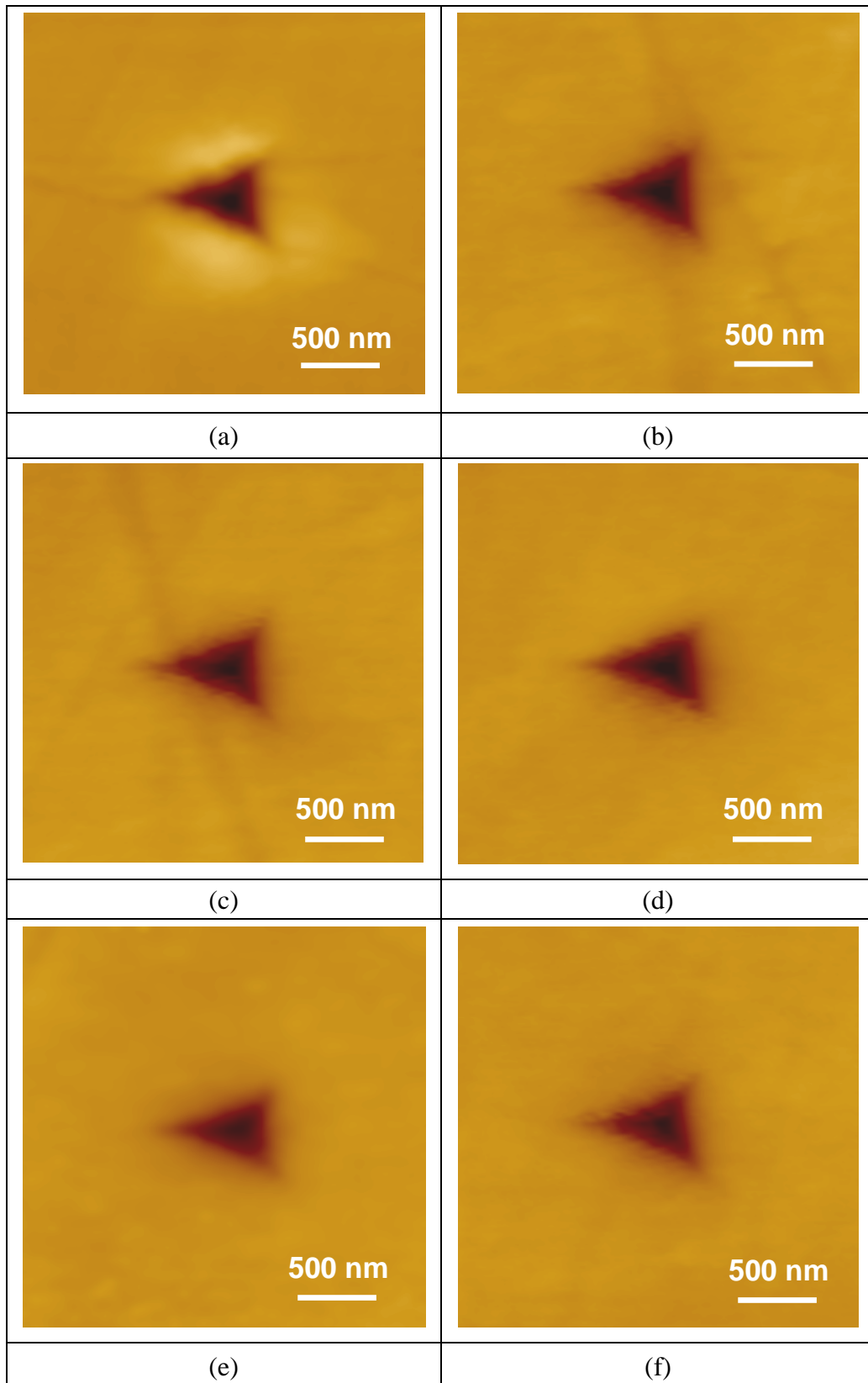
Pode-se perceber que a temperatura de obtenção dos filmes de interferência não influenciou significativamente no módulo de elasticidade das amostras de aço inoxidável coloridas. Entretanto, nota-se que o valor do módulo de elasticidade obtido para o substrato (214,90GPa) foi bem maior do que para as amostras coloridas, indicando que o substrato é mais rígido e possui menor deformação elástica a uma dada tensão aplicada. Segundo Zhang *et al.* (2009), o módulo de elasticidade de um material revestido é geralmente menor que o do material monolítico devido à existência de micro defeitos na superfície dos filmes.

Na Tabela V.4 pode-se observar também que o valor de  $2,79 \cdot 10^{-2}$  nJ do trabalho total elastoplástico ( $W_{total}$ ) obtido para as amostras coloridas a 75°C é maior que o encontrado para as amostras coloridas nas demais temperaturas, o que está de acordo com o valor encontrado para a dureza, pois essa amostra tem dureza menor que as outras, apresentando uma área maior abaixo da curva força-deslocamento, ou seja na carga utilizada ocorreu uma maior deformação da amostra colorida a 75°C.

Resultados de microdureza progressivamente menores com o aumento da temperatura do eletrólito foram encontrados por Aerts *et al.* (2007) ao estudarem a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de filmes de alumínio produzidos por anodização potencioestática. Esses autores associaram esse decréscimo da dureza com o fato de que foram obtidos filmes com maior porosidade em maiores temperaturas do eletrólito. Estudos realizados por Junqueira *et al.* (2006), utilizando ensaios de penetração instrumentada, também levaram à constatação de que o aumento da porosidade dos aços inoxidáveis coloridos diminui a dureza e a resistência ao desgaste destes materiais.

Na Figura 5.8, estão apresentadas imagens típicas das penetrações obtidas por microscopia de força atômica nas amostras de aço inoxidável coloridas em diferentes temperaturas e no substrato. Deve-se ressaltar que nestas imagens não é possível observar a presença de trincas ou ocorrências de descolamento do filme.





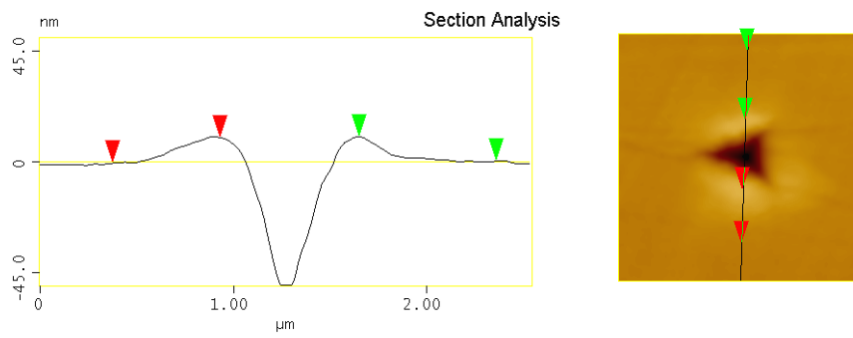
**Figura 5.8.** Imagens de MFA típicas das impressões residuais obtidas em ensaios de penetração instrumentada nas amostras de (a) substrato e aço colorido nas temperaturas (b) 25, (c) 35, (d) 55, (e) 75°C e (f) pelo processo CETEC. (Escala em Z:100nm)

A comparação entre as imagens da Figura 5.8 indica que o substrato de aço inoxidável apresenta um comportamento diferente frente à penetração em relação às amostras coloridas. A imagem topográfica de MFA do substrato (Figura 5.8(a)) mostra regiões mais altas ao redor da impressão residual, indicando um acúmulo de material, que segundo Ficher-Cripps. (2002) é característico do empilhamento superficial. Entretanto, nas imagens das amostras coloridas (Figura 5.8 (b), (c), (d), (e), (f)), as bordas possuem um formato convexo, característico do afundamento superficial. Segundo Ficher-Crips (2002), o empilhamento superficial é mais freqüente em materiais que exibem endurecimento por deformação, caso do aço inoxidável. Já em amostras cujo módulo de elasticidade é menor (Tabela V.4), independente se ele exhibe endurecimento por deformação ou não, ocorre o afundamento superficial, caso do filme de interferência.

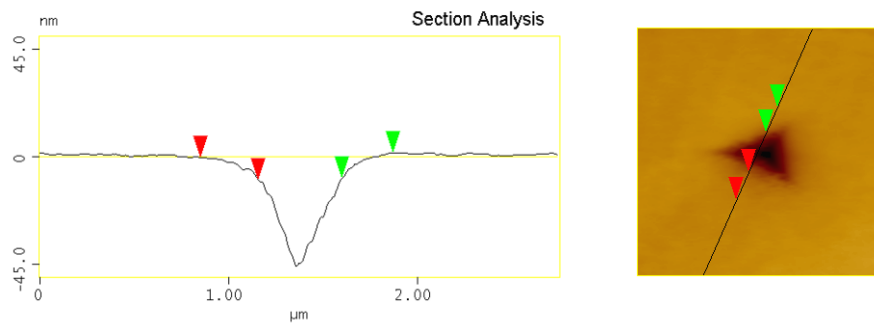
Segundo Pharr e Bolshakov (2002), quando  $h_f/h_{max} > 0,7$ , ocorre o fenômeno de empilhamento. Dessa forma, a partir dos valores de  $h_f/h_{max}$  apresentados na Tabela V.4, a presença de empilhamento superficial no substrato já poderia ser esperada, pois o valor da razão  $h_f/h_{max}$  obtido para o substrato foi de 0,78 e para amostras coloridas, independente da temperatura da solução utilizada, essa razão foi menor que 0,7.

Os resultados apresentados acima indicam um comportamento diferente entre substrato e aço colorido, entretanto os aços inoxidáveis coloridos, por ser um conjugado filme-substrato, apresentam tanto as características do filme de óxidos quanto do substrato metálico. Esta evidência pode ser comprovada pelas curvas FD. A forma das curvas FD das amostras de aço coloridas são semelhantes às do substrato, entretanto a inclinação das curvas das amostras coloridas é menor do que nas amostras de substrato, indicando que este material possui um comportamento diferente quanto à recuperação elástica.

A Figura 5.9 apresenta o perfil topográfico da impressão residual obtido por MFA para o substrato e amostra colorida. Essas imagens confirmam que na amostra de substrato há uma porção do material empilhada e que na amostra de aço colorida há uma parte do material que está abaixo da superfície da amostra.



(a)



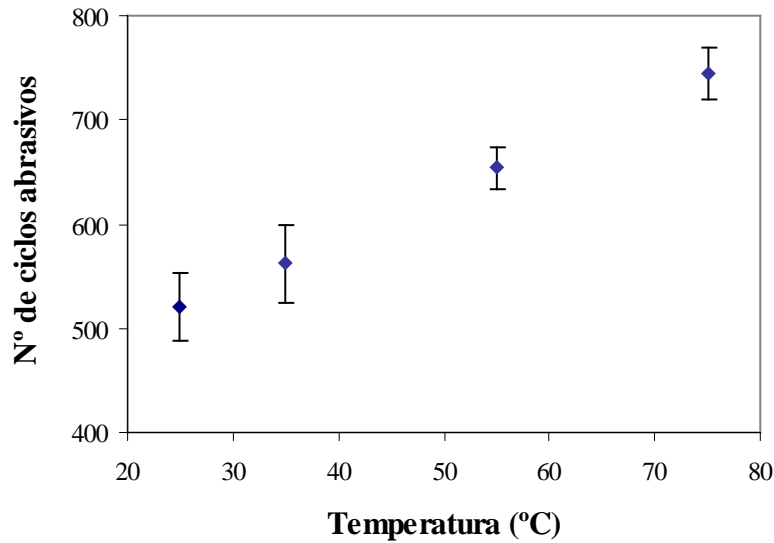
(b)

**Figura 5.9.** Perfil topográfico obtido por MFA para impressão residual em amostras típicas de (a) substrato de aço inoxidável e (b) aço inoxidável colorido.

### 5.3. Avaliação do desempenho dos aços inoxidáveis coloridos

#### 5.3.1. Resistência ao desgaste por abrasão

Os resultados de resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis coloridos estão apresentados na Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Resistência ao desgaste dos filmes de interferência obtidos no intervalo de 25°C a 75°C.

Analisando a Figura 5.10, observa-se que existe uma tendência de aumento da resistência ao desgaste com a temperatura de coloração. A análise de variância a um nível de 10% de confiança indicou que a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis coloridos nas diferentes temperaturas estão divididos em dois grupos: os aços coloridos a 25°C e 35°C e os coloridos a 75°C, sendo que as amostras coloridas a 55°C estariam incluídas nos dois grupos. Ainda pela análise da Figura 5.10, observa-se que foram necessários aproximadamente 745 ciclos abrasivos para retirar todo o filme crescido a 75°C e cerca de 520 ciclos para desbastar o filme crescido a 25°C, o que significa que o aumento da temperatura de 25°C para 75°C aumenta em 43% a resistência à abrasão dos aços inoxidáveis coloridos.

Tendências contrárias foram observadas por Aerts *et al.* (2007) ao compararem a resistência ao desgaste por abrasão em filmes de alumínio anodizado obtidos na faixa de temperaturas de 5 a 55°C. Nesse trabalho, os autores constataram que a resistência ao desgaste dos filmes de alumínio obtidos em temperaturas superiores a 25°C era menor do que a obtida em filmes formados na faixa de 5 a 25°C. Esta evidência estava associada ao fato de que, em temperaturas mais elevadas, a agressividade do eletrólito gerava um crescimento da porosidade dos filmes na região próxima à superfície do filme, região que estava mais exposta à dissolução química.

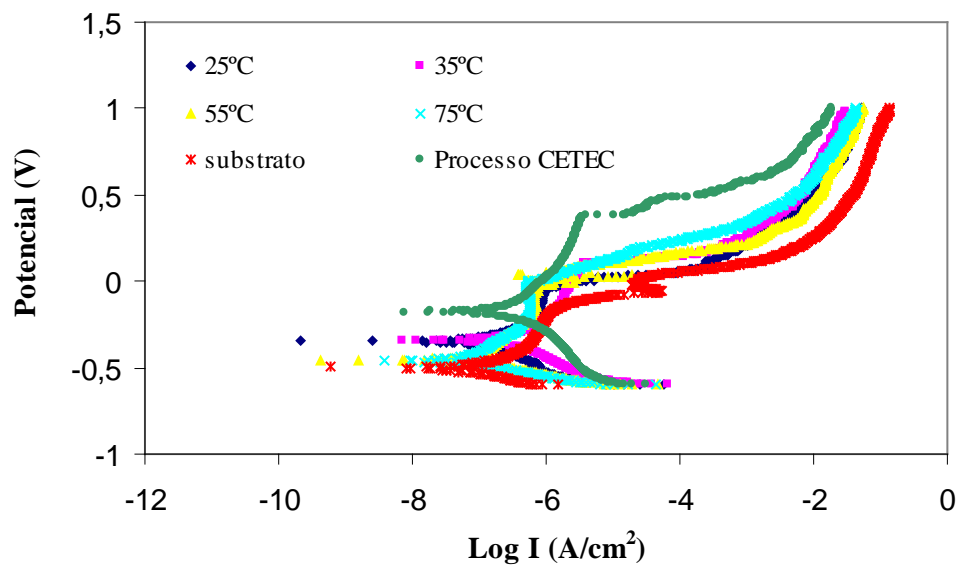
Na avaliação das propriedades mecânicas de materiais tribológicos, diversos autores encontraram uma relação direta entre a dureza e a resistência ao desgaste dos materiais (Zhang *et al.*, 2007; Andritschky *et al.*, 2009; Bhushan *et al.*, 1997). Entretanto, a partir dos resultados obtidos neste estudo, foram observadas relações inversas entre dureza e resistência ao desgaste por abrasão, sendo que as amostras coloridas a 75°C apresentaram menor dureza e também melhor resistência ao desgaste. Esta relação pode ser explicada pelo fato de que os ensaios utilizados nas medidas de dureza e resistência ao desgaste por abrasão avaliaram regiões diferentes do material. No EPI realizado, a profundidade máxima de penetração foi da ordem de 50nm (item 5.3). Já nos ensaios de desgaste por abrasão, a resistência do material foi avaliada pelo número de ciclos necessários para expor o substrato, ou seja, foram consideradas tanto as características da superfície do filme como sua interface com o substrato, região em que o filme é extremamente aderente.

Estudos da composição química e estrutura eletrônica de filmes passivantes de óxidos crescidos em soluções sulfúricas sobre aços inoxidáveis realizados por Montemor *et al.* (2000) revelaram que tais filmes têm uma natureza duplex, sendo constituídos de uma camada compacta mais interna de óxido de cromo e uma mais externa e menos densa constituída principalmente de hidróxidos de ferro. Com base nestas afirmações, acredita-se que exista diferença de dureza na camada mais superficial constituída de hidróxidos e na mais interna na interface com o substrato, composta de óxido de cromo. Dessa maneira, é possível que exista uma variação da dureza da camada mais interna até atingir o substrato. Assim, a medida de dureza realizada por EPI estaria melhor representada pela camada de hidróxidos do que pela de óxidos de cromo. Já nos ensaios de desgaste as medidas estariam principalmente representadas pela camada de óxidos de cromo, mais compacta e aderente.

A abordagem acima estaria coerente com as afirmações de Bru (2006) que afirma que a relação direta entre dureza e resistência à abrasão fica comprometida quando o material apresenta um gradiente de dureza, ou seja, quando há uma variação de dureza ao longo do material, como é o caso dos filmes de interferência crescidos sobre aços inoxidáveis. Dessa maneira, não seria razoável encontrar correlações diretas entre as medidas de dureza e resistência ao desgaste realizadas.

### 5.3.2. Resistência à corrosão por pites

Na Figura 5.11, estão apresentadas curvas típicas de polarização das amostras coloridas no intervalo de 25 a 75°C, do substrato de aço inoxidável e das amostras coloridas pelo processo patenteado. Os parâmetros eletroquímicos médios obtidos a partir das curvas de polarização estão apresentados na Tabela V.5.



**Figura 5.11.** Curvas típicas de polarização em solução de NaCl 3% do substrato e do aço inoxidável colorido em dourado nas temperaturas de 25, 35, 55, 75°C e pelo processo CETEC a  $0,170 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Na Figura 5.11, percebe-se que as curvas de polarização das amostras coloridas nas quatro temperaturas estudadas estão na mesma faixa de potencial, indicando um comportamento semelhante frente à corrosão para estas amostras. Pode-se perceber também que, quando comparadas com as amostras coloridas em diferentes temperaturas, a curva de polarização do substrato está um pouco deslocada para potenciais mais negativos, enquanto a curva referente à amostra colorida pelo processo patenteado está localizada numa região de potenciais mais positivos.

**Tabela V.5.** Parâmetros eletroquímicos das amostras de aço coloridas em dourado, nas temperaturas indicadas, obtidos a partir dos ensaios de polarização em solução de NaCl 3%

Temp.(°C)	$E_{corr}^*$ (mV)	$I_{corr}^*$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pite}^*$ (mV)	$E_{pite}E_{corr}^*$ (mV)
25	-341 <sup>a</sup>	60 <sup>e</sup>	40 <sup>c</sup>	382 <sup>h</sup>
35	-382 <sup>a</sup>	105 <sup>e</sup>	119 <sup>c</sup>	502 <sup>h</sup>
55	-346 <sup>a</sup>	67 <sup>e</sup>	53 <sup>c</sup>	390 <sup>h</sup>
75	-451 <sup>b</sup>	41 <sup>e</sup>	38 <sup>c</sup>	487 <sup>h</sup>

Em cada coluna, médias (6 repetições), indicadas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 10% de probabilidade.

\*Média dos parâmetros eletroquímicos obtidos para as amostras de:

Substrato:  $E_{corr} = -462\text{mV}$ ;  $I_{corr} = 104\text{nA/cm}^2$ ;  $E_{pite} = -119\text{mV}$ ;  $E_{pite}-E_{corr} = 343\text{mV}$ .

Processo CETEC:  $E_{corr} = -328\text{mV}$ ;  $I_{corr} = 44\text{nA/cm}^2$ ;  $E_{pite} = 194\text{mV}$ ;  $E_{pite}-E_{corr} = 524\text{mV}$ .

Pela análise estatística dos parâmetros apresentados na Tabela V.5, nota-se que o  $E_{corr}$  diferiu para as amostras coloridas a 75°C, enquanto que os parâmetros eletroquímicos,  $I_{corr}$ ,  $E_{pite}$  e  $E_{pite}-E_{corr}$  não diferiram significativamente, ao nível de 10%, para as amostras. Apesar do  $E_{corr}$  das amostras obtidas a 75°C ter sido mais negativo, foi observado um comportamento do material semelhante frente à variação de potencial em meio de NaCl 3%.

Os valores dos parâmetros  $E_{corr} = -328\text{mV}$ ,  $I_{corr} = 44\text{nA/cm}^2$ ,  $E_{pite} = 194\text{mV}$  e  $E_{pite}-E_{corr} = 524\text{mV}$  obtidos para as amostras coloridas pelo processo CETEC estão próximos aos das amostras coloridas em diferentes temperaturas em baixo teor de cromo, indicando um comportamento semelhante frente à corrosão por pites. Já os valores de  $E_{corr} = -462\text{mV}$ ,  $I_{corr} = 104\text{nA/cm}^2$ ,  $E_{pite} = -119\text{mV}$  e  $E_{pite}-E_{corr} = 343\text{mV}$  obtidos para as amostras de substrato sugerem que os aços inoxidáveis coloridos por interferência são mais resistentes à corrosão por pites do que os aços não coloridos.

## 6. Conclusões

- A cinética do processo de coloração em baixo teor de cromo apresentou um comportamento exponencial em função da temperatura.
- A morfologia dos filmes de interferência crescidos em solução de baixo teor de cromo e diferentes temperaturas é porosa; entretanto não foi possível perceber diferença significativa na porosidade dos filmes nas diferentes temperaturas estudadas.
- A espessura estimada dos filmes coloridos por interferência em dourado é da ordem de 130nm e independe da temperatura de crescimento do filme.
- A rugosidade superficial dos filmes crescidos nas temperaturas de 35°C, 55°C e 75°C é significativamente maior do que a dos filmes obtidos em 25°C.
- O substrato e o aço colorido apresentam comportamentos mecânicos diferentes quando submetidos a ensaios de penetração instrumentada. No substrato, ocorre o fenômeno de empilhamento superficial (“pile up”), enquanto no aço colorido ocorre o afundamento superficial (“sink in”).
- As propriedades mecânicas do conjugado filme-substrato são influenciadas pela temperatura de obtenção dos aços inoxidáveis coloridos. A dureza dos filmes crescidos a 75°C é menor em relação aos crescidos a 25°C, 35°C e 55°C.
- A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos em dourado é semelhante, independente da temperatura utilizada no processo de obtenção do filme.
- A resistência ao desgaste por abrasão aumenta progressivamente com o aumento da temperatura de coloração dos aços inoxidáveis.
- Considerando o desempenho dos aços coloridos, conclui-se que a temperatura pouco influencia nas propriedades desses materiais, portanto a coloração dos aços em solução com baixo teor de cromo deve ser mantida a 25°C.



## **7. Relevância dos resultados**

Os resultados permitiram concluir que é possível obter um aço inoxidável colorido com as mesmas características e desempenho do obtido pelo processo patenteado, empregando-se temperatura ambiente e baixo teor de cromo, tornando o processo mais ambientalmente sustentável.

O trabalho desenvolvido contribuiu para aumentar o conhecimento referente às características de um produto em desenvolvimento e certamente contribuirá para a continuidade das pesquisas de redução do cromo no processo de coloração.

## **8. Sugestões para trabalhos futuros**

Utilizar metodologias baseadas em Auger/XPS para determinação da constituição química dos filmes de interferência obtidos em baixo teor de cromo e suas propriedades semicondutoras para explicar o comportamento frente à corrosão.

Estudar a resistência à corrosão a partir de técnicas de mais alta resolução como a impedância eletroquímica.

Estudar a estrutura e a cristalinidade dos filmes de interferência a partir de difratometria de raios X de baixo ângulo.

Estudar o mecanismo de desgaste abrasivo, diminuindo a granulometria do abrasivo e realizando observações ao MEV a cada etapa do desgaste, ao longo da espessura do filme.

Estudar alternativas de recobrimentos para aços inoxidáveis coloridos que sejam transparentes e com espessuras menores que 50nm, para evitar marcas de impressões digitais.

## 9.-Referências Bibliográficas

AERTS, T.; DIMOGERONTAKIS, TH., GRAEVE, I.DE.; FRANSAER, J.; TERRY, H., Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film, *Surface and Coatings Technology*, v.201, p. 7310-7317, 2007.

ANDRITSCHKY, M., ATFEH, M., PISCHOW, K., Multilayered decorative a-C:H/CrC coating on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, v.203, p. 952-956, 2009.

ARAÚJO, Adriane Xavier. Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletro depositados de CuCo. 2005. 140 folhas. Dissertação (Mestrado do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina). UFSC, 2005.

ALVIAL, G.M., NEVES, F.C.C., SCHARVTZMAN, M.A.M., MATENCIO, T., LOUREIRO, C.R.O., JUNQUEIRA, R.M.R., Caracterização Eletroquímica de Aços Inoxidáveis Coloridos por Interferência. In: Congresso Latino Americano de Corrosão-Latincorr, 2006, Fortaleza Brazil, 2006.

BHUSHAN, B., THEUNISSEN, G.S.A.M., LI, X., Tribological studies of chromium oxide films for magnetic recording applications, *Thin Solid Films*, v.311, p. 67-80, 1997.

BILLMEYER, Jr., F.W; SALTZMAN, M., Principles of Color Technology. Second Edition. Canadá: John Wiley & Sons, Inc, 1981. p. 112.

BLAU, P.J. 1997 apud KIKUTI, Elaine. Avaliação da resistência à corrosão e ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos por processo químico e eletroquímico. 2001. 103 folhas. Dissertação (Mestrado em Química)- UFSCar, 2001.

BLOWER, R., EVANS, T.E., Introducing coloured stainless steel – A novel product and a new process. *Sheet Metal Industries*, p. 230-45, 1974.

BRU, Rodrigo José Brasil Wanda Pires. 2006. 70 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica da UFPR)- UFPR, 2006

CETEC - FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - Belo Horizonte-MG, Rosa Maria Rabelo Junqueira e Rogério Gonçalves Marques. Processo de Coloração de Aços Inoxidáveis Coloridos. Patente PI 19703991, Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n.1464, 26 de janeiro de 1999.

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

CONRRADO, R., ROCHA- FILHO, R.C., BIAGGIO, S.R. & BOCCHI, N., Proposição de um novo método para coloração de aço inoxidável In: XII SIBEE, Gramado, Brasil, Anais... 2001, p. 804.

CONRRADO,R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO,R.C., BIAGGIO, S.R., Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method, *Eletochemica Acta*,v.48, p. 2417-2424, 2003.

CREUS, J., MAZILLE H., IDRISSE, H., Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surface and Coatings Technology*, v. 130, p. 224-232, 2000.

EVANS, T. E., HART, A. C., SKEDGELL, A. N., The nature of the Film on Coloured Stainless Steel, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.51, n.3, p.108-112, 1973.

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

FISCHER-CRIPPS, A.C., *Nanoindentation*, First edition. New York: Springer-Verlag, 2002.

FONTANA, M.G., *Corrosion Engineering*, Third Edition. Singapura: McGraw-Hill Book Company,1986, p. 21

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 Pulse Polarization, *Electrochimica. Acta*, v.47, p. 543-551, 2001.

FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T.; WADA, K. & TSUTAE, T., The electrochemical conditions for coloured film formation on type 304 stainless steel with square wave polarization, *Corrosion Science.*, v.35, p.147-152, 1993.

FURNEAUX, R.C., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., The coloured film formed on stainless steel in hot chromic/sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, v.21, p.23-29, 1981.

GADELMAWLA, E.S., KOURA, M.M., MAKSOUD, T.M.A., ELEWA, I.M., SOLIMAN, H.H., Roughness parameters, *Journal of Materials Processing Technology*, v.123, p.133-145, 2002.

GENTIL, V., *Corrosão*. 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1996, p.102-116.

HUNTER, R. S. and HAROLD, R. W. *The Measurement of Appearance*. Second Edition, 1987.

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

JUNQUEIRA, Rosa Maria Rabelo. *Caracterização de Filmes Finos de Coloração por Interferência em Superfícies de Aços Inoxidáveis ABNT 304*. 2004. 100 folhas. Tese (Doutorado do Departamento de Metalurgia e Materiais da UFMG) - UFMG, 2004.

JUNQUEIRA, R.M.R., MARQUES, R.G., Evaluation of chemical composition of interference films using Auger Electron Microscopy. *Acta Microscopica*, v.7. Suppl A. p. 485-488, october 1998<sub>a</sub>.

JUNQUEIRA, R.M.R., MARQUES, R.G., SANTOS, L.C., Resistência ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos. In: VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, São Paulo. *Anais...* 1998<sub>b</sub>. p. 153-160.

JUNQUEIRA, R.M.R., NEVES, B.R.A., MARQUES, R.G., ANDRADE, M.S., BUONO, V.T.L., OLIVEIRA, C.R., AUCOUTURIER, M., Imagens de filmes de interferência em aços inoxidáveis coloridos obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Matéria 2 (1998<sub>c</sub>) 7 [http// www.Coppe.ufrj.br.81/~notmat/matéria/Vol\\_2N2artigo7/artigo.htm](http://www.Coppe.ufrj.br.81/~notmat/matéria/Vol_2N2artigo7/artigo.htm).

JUNQUEIRA, R.M.R., SANTOS, M.R., MANFRIDINI, A.P.A., LOUREIRO, C.R.O., Estudo da porosidade de filmes de interferência à corrosão dos aços inoxidáveis coloridos. In: 62º Congresso Anual da ABM, Vitória, Brasil, 2007.

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, n.4, p. 421-426, 2008.

JUNXI, Z., JIAN, C., YINAN Q. & CHUNAN, C., The Growth mechanism of the coloured passive film formed on 304 stainless steel in sulfuric solution without Cr<sup>6+</sup> ion by using A. V. Passivation, Trans. Inst. Met. Finish., p. 77-106, 1999.

KAZMANLI, M.K.; ROTHER, B.; URGEN, M.; MITTERE, C., Identification of cracks generated by indentation experiments in hard –coatings systems, Surface and Coatings Technology, v.107, p. 65-75, 1998.

KIELY, J.D., BONELL, D.A., Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy, J. Vac. Sci. Technol. B, v.15, p. 1483-1493, 1997.

KIKUTI, Elaine. Avaliação da resistência à corrosão e ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos por processo químico e eletroquímico. 2001. 103 folhas. Dissertação (Mestrado em Química)- UFSCar, 2001.

KIKUTI, E., BOCCHI, N., PASTOL, J.L., FERREIRA, M.G., MONTEMOR, M.F., DA CUNHA BELO, M., SIMÕES, A.M., Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. Corrosion Science, v.49, p. 2303-2314, 2006.

KIKUTI, E., CONRRADO, R., BOCCHI N., BIAGGIO, S.R. and ROCHA-FILHO, R.C., Chemical and Electrochemical Coloration of. Stainless Steel and Pitting Corrosion Resistance Studies, Journal Braz. Chem. Soc., v.15, p. 472-480, 2004.

KURIYAMA, N., SHIIBA, S., SAITOH, H. ABE, N., SONE, Y., Continuous Coloring Line for Stainless Steel Sheet. Proceedings of International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, p. 1012-17, 1991.

LEPIENSKI C.M., FOERSTER C.E., Nanomechanical Properties by Nanoindentation, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, v.7, p.1-20, 2004.

LIN, C. J & DUH, J. G., Elemental redistribution in colored films on SUS 304 stainless steel produced by current pulse method, Surface and Coatings Technology, v.85, p.175-182, 1996.

LIN, C.J & DUH, J.G., Fretting and scratch wear characteristics of coloured films on stainless steel obtained by the current pulse method, Surface and Coatings Technology, v.73, p.52-59, 1995.

MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S., HAKIKI, N.E., DA CUNHA BELO, M., Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, Corrosion Science, v.42, p. 1635-1650, 2000.

MUMMERY, L., Surface texture analysis. The handbook. First revision, Alemanha, 1992, p.53.

NEVES, B.R.A., VILELA, J.M.C., ANDRADE, M.S, Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. Cerâmica, v. 44, n. 290, p. 212-219, 1998.

NOTER, I.M.; GABE, D.R.; Porosity of electrodeposited coatings: its cause, nature, effect and management, Corrosion Reviews, v. 10(3-4), p. 217-280, 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, p.2849-2853, 1996

OGURA, K., TSUJIGO, M., SAKURAI, K., YANO, J. Electrochemical Coloration of Stainless Steel and the Scanning Tunneling Microscopy Study, *Journal. Electrochemical. Society.* v.140, n.5, p.1311-15, 1993.

OGURA, K.; SAKURAI, K. & UIARA, S., Room temperature-coloration of stainless steel by alternating potential pulse method, *Journal Electrochemical Society*, v.141, n.3, p. 648-651, 1994.

OHRING, M., *The materials science of thin films*, First Edition, London: Academic Press Limited, 1992. p. 249-261.

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

PAGE, T.F.; HAINSWORTH, S.V., Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique, *Surface and Coatings Technology*, v.61, p. 201-208, 1993.

PHARR, G.M., Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Materials Science and Engineering A*, v.253, p.151-159, 1998.

PHARR, G.M.; BOLSHAKOV, A., Understanding nanoindentation unloading curves, *Journal Materials Research*, v.17, n.10, p.2660-2671, 2002.

PONTE, H.A.; MAUL, A.M.; Porosity determination of nickel coatings on copper by anodic voltametry, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.32, p. 641-646, 2002.

SKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., *Pitting Corrosion of Metals*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1986, p. 77.

SNEDECOR, G.W., COCHRAN, E.W.G., *Statistical Methods*, eight edition, Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1989, 503p.



SOLOMON, H.D., DEVINE.Jr.T,M., Duplex stainless steel, 1982. apud MAGNABOSCO, Rodrigo. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803(SAF 2205). 2001. Tese (Doutorado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP)- USP, 2001

SONE, Y. TOCHIHARA, M. YOSHIOKA, K., Alternating Current Electrolyzing Method for Colored Stainless Steel, Proceedings of International Conference on Stainless Steels, 1991, Chiba, ISIJ, p.1006-11, 1991.

TABOR, D., The hardness of metals. Oxford: Clarendon Press, 1950 apud MANEIRO, M.A., RODRIGUEZ, J., Pile up effect on nanoindentation tests with spherical-conical tips, Scripta Materialia v.52, . 593-598, 2005.

VÁZQUEZ- SANTOYO, L.D., PÉREZ-BUENO, J.J., MANZANO-RAMÍREZ, A., GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J., PÉREZ-ROBLES, J.F., VOROBIEV, Y.V., Origin of interference colors on austenitic stainless steel, Inorganic Materials, v.41, n.9, p.955-960, 2005.

WANG, J. H & DUH, J.G., Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method, Surf. Coat. Technol., 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, p. 248-254, 1996.

ZHANG, J.; YUAN, J.; QIAO, Y.; CAO, C.; ZHANG, J.; ZHOU, G.; The corrosion and passivation of SS304 stainless steel under square wave electric field, Materials Chemistry and Physics, v.79, p. 43-48, 2003.

ZHANG, X.C.; XU, B.S.; XUAN, F.Z; TU, S.T.; WANG, H.D.; Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings, Applied Surface Science, v. 255, p. 4362-4371, 2009.

ZHANG, P., WANG, L., NIE, X., Tribological properties of a-C/Cr(N) coatings in micro-and nano-scales, Surface and Coatings Technology, v.201, p. 5176-5181, 2007.