

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Anodização de aços inoxidáveis como tratamento superficial para aplicação em temperaturas elevadas

Tiago Falcade¹, Tiago Lemos Menezes², Célia F. Malfatti³, Cláudia T. Oliveira⁴

Abstract

Stainless steels have been used as interconnectors in solid oxide fuel cells (SOFC) due to its excellent corrosion resistance at high temperature. However, at the working temperature of the SOFC, these metals oxidize, affecting the performance of the cell. An alternative would be to obtain crystalline oxides on stainless steels, which guarantee the electrical conductivity of the interconnector. It is known that the breakdown phenomenon, observed during the anodization process, induces the crystallization of the oxides, making them electric conductors. Thus, the objective of the proposed work is the preparation of crystalline oxides formed by anodizing until the occurrence of breakdown on stainless steels. For that, samples of stainless steel were anodized by conventional process INCO (for color anodizing) under more severe conditions than the conventional ones, in order to cause the breakdown. Micrographs obtained by SEM showed that the oxide had pores on the surface, showing no crystalline trails, characteristic of the breakdown. Moreover, the electrical conductivity of these oxides was similar to the substrate, probably indicating that the formation of conductive oxide by anodizing does not occur according to the known phenomenon of crystallization until the occurrence of breakdown.

Keywords: ferritic stainless steel, anodization, *breakdown*, SOFC

Resumo

Aços inoxidáveis ferríticos vem sendo utilizados como interconectores em célula a combustível óxido sólido (SOFC) devido a sua excelente resistência à corrosão em alta temperatura. No entanto, na temperatura de funcionamento da SOFC, estes metais oxidam, comprometendo o funcionamento da célula. Uma alternativa seria a obtenção de óxidos cristalinos em aços inoxidáveis ferríticos, os quais garantissem a condutividade elétrica do interconector. Sabe-se que o fenômeno de *breakdown*, observado durante o processo de anodização, induz à cristalização dos óxidos formados, tornando-os condutores. Com isso, o objetivo do trabalho proposto trata da obtenção de óxidos cristalinos formados por anodização até a ocorrência de *breakdown* em aços inoxidáveis ferríticos. Para tanto, amostras de aços inoxidáveis foram anodizadas por processo convencional INCO (para anodização colorida) em condições mais

¹ Engenheiro Metalúrgico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Mestre, Engenheiro Metalúrgico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ Dr^a, Engenheira Metalúrgica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

⁴ Dr^a, Engenheira Metalúrgica – Centro Universitário Feevale

severas que as convencionais, a fim de provocar o fenômeno de *breakdown*. Micrografias obtidas por MEV mostraram que o óxido apresentou poros na superfície, não apresentando trilhas cristalinas, característicos do fenômeno de *breakdown*. Por outro lado, a condutividade elétrica dos mesmos foi semelhante a do substrato, indicando que provavelmente a formação de óxidos condutores por anodização não ocorre de acordo com os fenômenos conhecidos de cristalização até a ocorrência de *breakdown*.

Palavras-chave: aço inoxidável ferrítico, anodização, *breakdown*, SOFC.

Introdução

Atualmente, interconectores cerâmicos a base de La dopados com Sr tem sido utilizados em célula a combustível óxido sólido (SOFC), devido a alta condutividade elétrica aliada à resistência à oxidação. Contudo, apresentam baixa resistência a variações de temperatura, comprometendo o uso da SOFC. Com isso, alternativas aos interconectores comerciais vem sendo propostas. Destacam-se os aços inoxidáveis ferríticos, devido ao baixo custo, conformabilidade mecânica e coeficiente de expansão térmica adequado para uso na SOFC. No entanto, na faixa de operação da SOFC, 700 °C a 800 °C, esta liga forma um óxido resistente à oxidação, porém péssimo condutor elétrico. Como solução, tratamentos superficiais em aços inoxidáveis ferríticos tem sido propostos.

Uma alternativa promissora como tratamento superficial seria a obtenção de óxido condutor. Estudos feitos em metais válvula anodizados até a ocorrência do fenômeno de *breakdown* (quebra do dielétrico) mostraram a formação de óxidos cristalinos na superfície desses metais. Neste processo, o óxido cresce amorfo até atingir o potencial de *breakdown*, seguido de um aumento localizado de temperatura, com a cristalização do óxido, provocando rupturas e aumento da sua condutividade elétrica. O potencial de *breakdown* varia de acordo com o metal a ser anodizado e depende da concentração do eletrólito e densidade de corrente de anodização.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho trata do estudo do processo de anodização até a ocorrência de *breakdown* em aço inoxidável ferrítico. Salienta-se que, até hoje, a anodização em aço inoxidável tem sido feita somente para uso decorativo, obtendo-se óxidos coloridos e amorfos. Neste trabalho, amostras de aço inoxidável ferrítico contendo 16,11 % de Cr foram anodizadas em eletrólitos convencionais decorativos até a ocorrência de *breakdown*. Por meio de variações de parâmetros no processo será possível verificar o mecanismo de crescimento do óxido antes e após o *breakdown*, e estabelecer as melhores condições de anodização.

Revisão bibliográfica

As células a combustível óxido sólido (SOFC) tem se destacado bastante no segmento de tecnologias limpas, pois produzem energia elétrica e operam com gases hidrogênio e oxigênio liberando para a atmosfera estes elementos combinados na forma de água. Entre os componentes mais importantes da SOFC estão os interconectores. Estes permitem a conexão elétrica entre o ânodo de uma unidade de célula e o cátodo da célula vizinha. Além disso, os interconectores agem como uma barreira física de separação do ar e combustível. Consequentemente, os interconectores devem ser bons condutores elétricos e devem apresentar boa resistência à oxidação (1).

Atualmente, interconectores cerâmicos a base de La dopados com Sr tem sido utilizados em SOFC devido à alta condutividade elétrica aliada à resistência à oxidação. Contudo, apresentam baixa resistência a variações de temperatura, o que tem levado ao estudo de alternativas para substituir esses interconectores. Destacam-se os aços inoxidáveis ferríticos, devido ao baixo custo, boa conformabilidade mecânica e coeficiente de expansão térmica adequado para uso na SOFC. No entanto, na faixa de operação da SOFC (700 °C a 800 °C), esta liga forma um óxido resistente à oxidação, com propriedades isolantes, o qual poderá comprometer o desempenho da SOFCs, prejudicando a condução elétrica e as conexões com células adjacentes (2). Como solução tratamentos superficiais em aços inoxidáveis ferríticos tem sido propostos.

Aços inoxidáveis ferríticos contendo elementos reativos tem sido desenvolvidos (1), e modificações na superfície desses aços também foram propostas (3). O uso de materiais alternativos ao aço inoxidável, tais como zircônia, céria e materiais contendo lantânio tem sido propostos (4). No entanto, uma alternativa promissora para garantir a condução elétrica na SOFC seria formar óxidos cristalinos na superfície do aço inoxidável.

Geralmente, óxidos de metais, com características protetoras contra a corrosão, como é o caso dos óxidos formados nos aços inoxidáveis, apresentam propriedades isolantes, sendo portanto péssimos condutores elétricos. No entanto, é possível obter óxidos compactos e condutores por meio do processo de anodização até a ocorrência do fenômeno de *breakdown* (quebra do dielétrico). Estes óxidos obtidos por anodização crescem amorfos até a ocorrência do fenômeno de *breakdown*, em que tornam-se cristalinos. O início do fenômeno pode ser identificado pelo potencial de *breakdown* (V_b), e pode ser devido a vários fatores, entre eles a concentração do eletrólito e a densidade de corrente aplicada durante a formação do filme (5). Yahalom e Zahavi (6) sugeriram que o fenômeno de *breakdown* seria controlado na interface óxido/eletrólito. Ikonopisov (7) descreveu que o *breakdown* se manifesta como uma cadeia de centelhas individuais. Estes viajam sobre a superfície do óxido deixando uma trilha de óxido espesso e cristalino no filme amorfo tentando encobri-lo completamente. Isto pode ser explicado pela rápida formação de um filme anódico espesso no lugar do filme em que houve uma ruptura provocada pelo fenômeno, no qual o campo elétrico é baixo (8,9).

Até hoje o fenômeno de *breakdown* ainda não é totalmente conhecido, o que continua despertando interesse dos pesquisadores. No entanto, vários autores compravaram que o óxido torna-se cristalino (10-13) após a ocorrência do fenômeno, o que seria uma alternativa para os aços inoxidáveis com uso em SOFC, já que pouco estudo tem sido feito sobre o fenômeno de *breakdown* ocorrido durante a anodização destas ligas.

Destaca-se que até hoje, a anodização em aços inoxidáveis tem sido feita somente para uso decorativo, obtendo-se óxidos coloridos e amorfos.

Convencionalmente, filmes coloridos em aços inoxidáveis são obtidos pelo processo “INCO” desenvolvido por Evans et al. (14), o qual inclui duas etapas, a primeira de colorimento químico e a segunda de endurecimento eletrolítico. Estas etapas são feitas em soluções, temperaturas e condições de tratamento variadas. Isto tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, tentando elucidar este mecanismo, por meio de modificações no processo.

Filmes coloridos foram crescidos em AISI 304 pelo método de corrente pulsada em 2,5 mol/L CrO_3 + 5 mol/L H_2SO_4 a 75 °C. Os autores observaram que a cor e conseqüentemente a espessura do filme está relacionada com o aumento do potencial durante a aplicação da corrente pulsada. Os óxidos coloridos contém íons de CrO^+ e FeO^+ e suas concentrações aumentam com o aumento do tempo de processo (15). No entanto, a 70 °C, os óxidos no filme

existem sob a forma de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e Ni_xO . Estes filmes apresentaram interferência de cor, tais como marrom, azul, dourado, vermelho e verde, com o aumento do tempo de processo, e sua espessura variou de $0,1\mu\text{m}$ a $0,8\mu\text{m}$ (16). As espécies de ferro são as primeiras envolvidas na reação anódica e observa-se uma estrutura em espinélio de cromo e ferro presente nos filmes coloridos (15). Além disso, as seções do filme para uma dada temperatura de tratamento são relativamente uniformes em textura e espessura (17).

Para o mesmo eletrólito, porém usando método de potencial alternado com diferentes amplitudes (0,41 V; 0,42 V; 0,43 V e 0,44 V) e tempos (10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 min, 40 min e 50 min), Biaggio et al. (18) observaram que a resistência à corrosão dos AISI-304 coloridos foi maior do que os não coloridos. Usando o método de varredura de corrente triangular em 5 mol/L H_2SO_4 e 2,5 mol/L CrO_3 e tratamento de endurecimento catódico, os filmes porosos de óxido de cromo e ferro tornaram-se mais compactos e enriquecidos em cromo após o tratamento de endurecimento (19).

A corrosão por pites dos filmes obtidos em 2,5 mol/L CrO_3 + 5,0 mol/L H_2SO_4 a 80°C pelo processo INCO (colorimento químico), INCO (colorimento químico + endurecimento eletrolítico) e usando corrente alternada (2 mA/cm^2 e 6 mA/cm^2) foi estudada em HCl. Os resultados experimentais mostraram que a resistência por pite é maior para o processo INCO (químico e endurecimento), seguido de corrente alternada e seguido do processo INCO (químico) (20).

Apesar do eletrólito convencional utilizado para obtenção de óxidos coloridos em aço inoxidável ser a base de cromo, alguns autores estudaram eletrólitos livres de cromo.

Estudos comparativos entre as ligas AISI 304, AISI 316 e incoloy 800 obtidos em 0,1 mol/L de ácido sulfúrico mostraram um enriquecimento de cromo no filme passivo e o espessamento dos filmes foi da mesma ordem para as três ligas. Filmes de óxido obtidos ao ar mostraram a presença de cromo e ferro no filme passivo ao contrário do filme crescido eletroquimicamente em que o cromo é a espécie dominante no óxido. O potencial foi aumentado de -1 V até 1 V. O fenômeno de enriquecimento de cromo foi observado para as três ligas durante os estágios iniciais de passivação e a oxidação de Cr^{3+} foi dominante no processo de oxidação (21).

A formação de óxidos coloridos, obtidos por processos que utilizam aplicação de potencial e de corrente tem aumentado o desempenho dos aços inoxidáveis quanto à resistência corrosão. Além disso, os aços inoxidáveis apresentam boa resistência à oxidação em altas temperaturas (22), o que tem justificado seu intenso uso em células a combustível óxido sólido (SOFC). Dentre os aços inoxidáveis, os ferríticos vem tendo maior aplicação devido principalmente ao baixo custo em comparação aos inoxidáveis austeníticos.

Materiais e Métodos

Para elaboração deste trabalho, amostras de aço inoxidável ferrítico (16,11 % Cr, 0,2563 % Ni, 0,3467 % Mn, 0,3587 % Si) com espessura 0,5 mm foram cortadas em dimensões 1 cm x 1,5 cm. Estas amostras foram lixadas até lixa SiC # 4000 e polidas com pasta de diamante $1\mu\text{m}$.

As amostras foram anodizadas em eletrólito convencional para anodização colorida de aço inoxidável (processo INCO (20)) 2,5 mol/L CrO_3 + 5,0 mol/L H_2SO_4 , a 400 mA/cm^2 , por 1 min, 3 min, 10 min e 20 min. A morfologia das amostras em vista de topo foi analisada por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips, modelo XL20.

A condutividade elétrica das amostras anodizadas e do aço inoxidável foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos da amostra, e o potencial é medido entre os terminais internos.

Resultados e Discussões

Durante a anodização das amostras de aço inoxidável ferrítico, a 400 mA/cm^2 , observou-se que o potencial registrado foi de 3,6 V com evolução de oxigênio na superfície da amostra, independente do tempo de anodização. A anodização em aços inoxidáveis, utilizando os eletrólitos do processo INCO, tem sido feita geralmente para obter óxidos coloridos, em que o potencial e corrente aplicada são baixos, da ordem de 1 V e 1 mA.cm^2 (23,24). Além disso, alguns autores (25) fizeram polarização galvanostática, em sais fundidos, em aços inoxidáveis ferrítico e austenítico e observaram que o *breakdown*, com conseqüente evolução de oxigênio, ocorria para potenciais acima de 1,15 V a 1,3 V em relação a que eletrodo de referência?, de acordo com o aço. O potencial observado também foi da mesma ordem que o potencial utilizado no processo INCO. Isto indica que, de acordo com a densidade de corrente aplicada durante a anodização e, com o valor obtido para o potencial, provavelmente o *breakdown* possa ter ocorrido durante as anodizações em aço inoxidável ferrítico.

As amostras anodizadas em diferentes tempos de anodização, bem como a interface entre o substrato metálico e o filme anodizado estão mostradas na figura 1. Observa-se a ocorrência de poros na superfície do óxido, característicos de filme poroso formados por anodização. Para a amostra anodizada em 1 min, observa-se aparentemente menor quantidade de poros em comparação às demais amostras, evidenciando que provavelmente o filme continua se formando para tempos de anodização maiores. No entanto, para tempos maiores que 1 min não foi possível observar diferença de morfologia entre as amostras, de acordo com o tempo de anodização. Além disso, não se observou, nas amostras anodizadas em diferentes tempos, “trilhas cristalinas” características da ocorrência de *breakdown* no óxido.

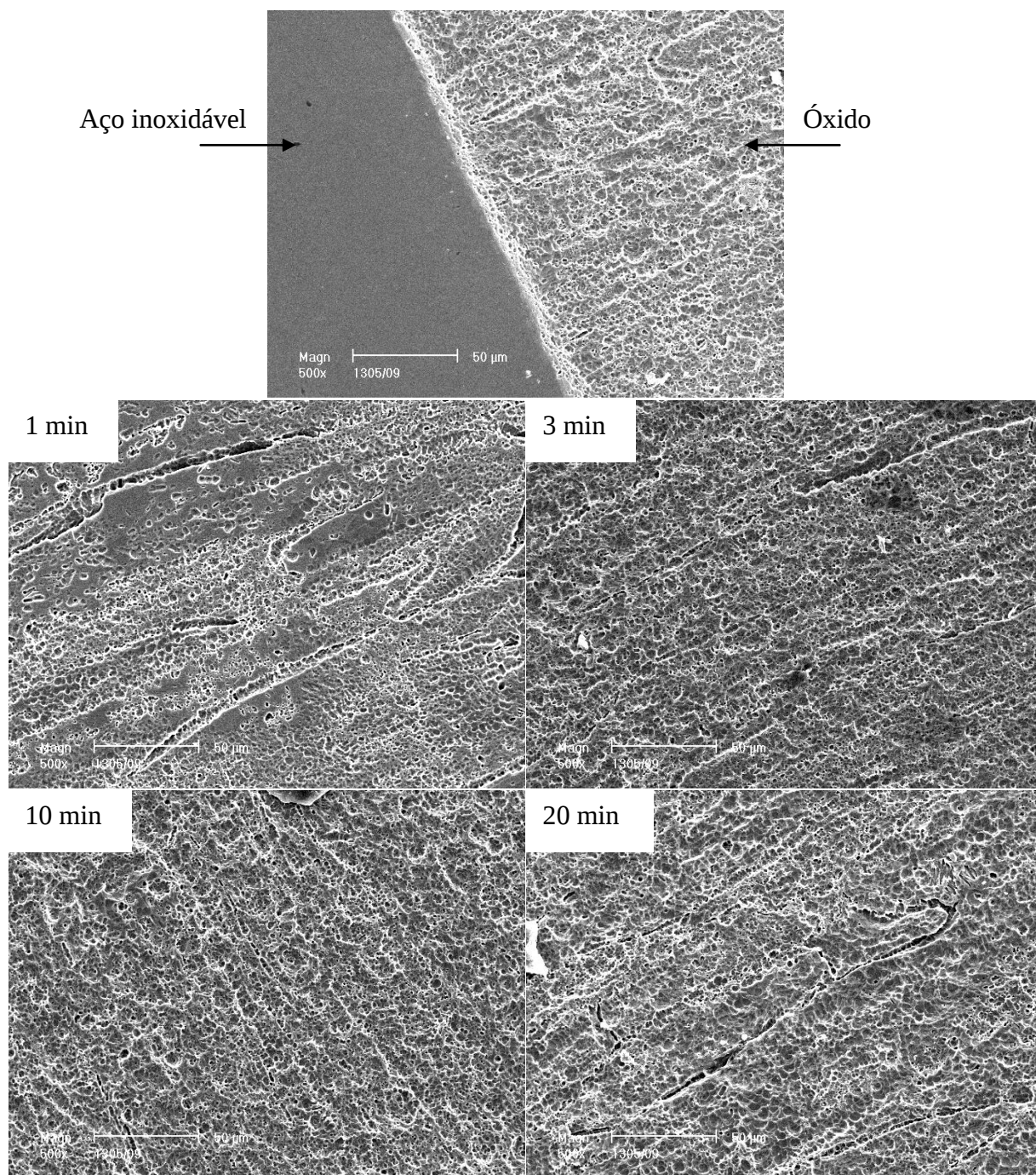


Figura 1 – Morfologia de aço inoxidável ferrítico anodizado em 2,5 mol/L CrO_3 + 5,0 mol/L H_2SO_4 , a 400 mA/cm^2 , por 1 min, 3 min, 10 min e 20 min.

A figura 2 mostra o gráfico de corrente x potencial registrado para as amostras de aço inoxidável ferrítico não anodizado e para as amostras anodizadas. Observa-se que o comportamento do substrato foi semelhante ao das amostras anodizadas, independente do tempo de anodização.

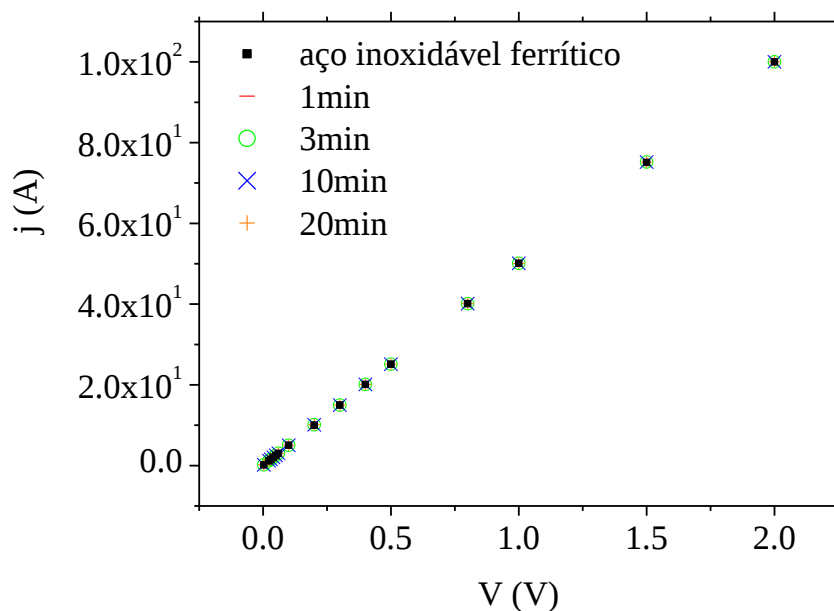


Figura 2 – Medidas de corrente e potencial obtidos pelo método de quatro pontas para aço inoxidável ferrítico e para as amostras anodizadas em 2,5 mol/L CrO_3 + 5,0 mol/L H_2SO_4 , a 400 mA/cm^2 , por 1 min, 3 min, 10 min e 20 min.

A partir dos dados do gráfico da figura 2, foi possível calcular a resistividade e a condutividade elétrica das amostras. Como a distância estabelecida entre os eletrodos foi constante, a resistividade e a condutividade foram calculadas de acordo com as equações (1) e (2):

$$\rho = 2\pi d \cdot V \cdot j^{-1} \quad (1)$$

$$c = \rho^{-1} \quad (2)$$

em que:

ρ = resistividade

d = distância entre as pontas

V = potencial

j = corrente

c = condutividade

Os valores de resistividade e condutividade elétrica são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de resistividade e condutividade calculados para aço inoxidável ferrítico e amostras anodizadas em 2,5 mol/L CrO_3 + 5,0 mol/L H_2SO_4 , a 400 mA/cm^2 , por 1 min, 3 min, 10 min e 20 min.

Amostra	Resistividade ($\Omega \text{ m}$)	Condutividade ($\Omega \text{ m}$) ⁻¹
Aço inoxidável ferrítico	1,67e-2	6,005e1
1 min	1,67e-2	5,979e1
3 min	1,67e-2	5,995e1
10 min	1,67e-2	6,002e1
20 min	1,67e-2	6,004e1

De acordo com a tabela 1, observa-se que os valores de resistividade, bem como a condutividade elétrica, medidos para o óxido ficaram semelhantes aqueles verificados para o substrato de aço inoxidável, denotando que, independentemente da camada de óxido sobre o substrato metálico, a condutividade elétrica se manteve. Isto indica que provavelmente a formação de óxidos condutores por anodização não ocorre de acordo com os fenômenos conhecidos de cristalização em óxidos por anodização até a ocorrência de *breakdown*, necessitando estudos a fim de elucidar este mecanismo.

Conclusões

Os óxidos formados em eletrólito convencional para anodização colorida apresentaram poros na superfície, independente do tempo de anodização. No entanto, apesar de terem sido anodizados em condições mais severas do que aquelas do processo convencional, não foi possível observar “trilhas cristalinas” na superfície dos mesmos, características de *breakdown*.

Por outro lado, a condutividade elétrica dos mesmos foi semelhante ao do substrato, indicando que provavelmente a formação de óxidos condutores por anodização não ocorre de acordo com os fenômenos conhecidos de cristalização até a ocorrência de *breakdown*.

Observa-se que a anodização até a ocorrência de *breakdown* pode ser uma alternativa como tratamento superficial para a obtenção de óxidos condutores utilizados em interconectores. No entanto, é necessário elucidar os mecanismos de obtenção desses óxidos.

Agradecimentos

FAPERGS, CNPq, CAPES.

Referências bibliográficas

- (1) SEO, H. S.; JIN, G.; HO JUN, J.; KIMB, DO-H.; KIMA, K. Y. Effect of reactive elements on oxidation behaviour of Fe–22Cr–0.5Mn ferritic stainless steel for a solid oxide fuel cell interconnect. **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 1-8, 2008.
- (2) HORITA, T.; KSHIMOTO, H.; YAMAJI, K.; SAKAI, N.; XIONG, Y.; BRITO, M. E.; YOKOKAWA, H. Anomalous oxidation of ferritic interconnects in solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3962-3969, 2008.
- (3) COOPER, L.; BENHADDAD, S.; WOOD, A.; IVEY, D.G. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 220–228, 2008.
- (4) FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162 p. 30–40, 2006.
- (5) GOMES, M. A. B.; ONOFRE, S.; JUANTO, S.; BULHÕES, L. O. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 1023-1026, 1991.
- (6) YAHALOM, J.; ZAHAVI, J. Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses. **Electrochimica Acta**, v. 16, p. 603-607, 1971.
- (7) IKONOPISOV, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 1077-1082, 1977.
- (8) ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; FERNANDEZ, M.; MARTINEZ-DUART, J.M. Postbreakdown reanodization of tantalum. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 11, p. 525-530, 1981.

- (9) MONTERO, I.; FERNANDEZ, M.; ALBELLA, J. M. Pore formation during the breakdown process in anodic Ta₂O₅ films. **Electrochimica Acta**, v. 32), p. 171-174, 1987.
- (10) OLIVEIRA, C. T. *Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Óxidos de Nb crescidos por Anodização. Tese de Doutorado.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2007, 98p.
- (11) TEH, T.H.; BERKANI, A.; MATO, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2757–2768, 2003.
- (12) MONFORT, F.; BERKANI, A.; MATYKINA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte. **Corrosion Science**, v. 49, p. 672–693, 2007.
- (13) MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. Transmission electron microscopy of coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 1356–1366, 2009.
- (14) EVANS, T.E.; HART, A.C.; SKEDGELL, A.N. **Trans. Inst. Met. Finish**, v. 51, p. 108, 1973.
- (15) LIN, C.J.; DUB, J.G. Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 175-182, 1996.
- (16) XU, J.; BAI, X.; HE, F.; FAN, Y. The growth mechanism of the colored film on the stainless steel studied by ¹⁸O tracing and nuclear reaction analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 149, p. 147-152, 1999.
- (17) 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.
- (18) CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2417-2424, 2003.
- (19) KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; PASTOL, J.L.; FERREIRA, M.G.; MONTEMOR, M.F.; BELO, M. C.; SIMÕES, A.M. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2303–2314, 2007.
- (20) 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.
- (21) BERA, S.; RANGARAJAN, S.; NARASIMHAN, S.V. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1709-1724, 2000.
- (22) HUNTZ, A.M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SEVERAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F.C.T.; SABIONI, A.C.S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 447, p. 266–276, 2007.
- (23) JUNQUEIRA, ROSA M.R.; ANDRADE, MARGARETH S.; LOUREIRO, CÉLIA R.O.; BUONO, VICENTE T.L. Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth-sensing nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2431–2437, 2006.
- (24) LIN, C. J.; DUH, J. G. Mechanical characteristics of colored film on stainless steel by the current pulse method. **Thin Solid Films**, v. 287, p. 80-86, 1996.
- (25) ATTIA, A.A. ; SALIH, S.A.; BARAKA, A.M. Corrosion and passivation behaviors of some stainless steel alloys in molten alkali carbonates **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 113-118, 2002.