

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

## Anodização de aços inoxidáveis como tratamento superficial para obtenção de estruturas porosas

Pier Alfredo Scheffel<sup>a</sup>, Praticia Leite<sup>b</sup>, Cesar Eduardo Scmitt<sup>c</sup>, Angela Beatrice Dewes Moura<sup>d</sup>,  
Célia de Fraga Malfatti<sup>e</sup>, Claudia Trindade Oliveira<sup>f</sup>, Luciane Taís Führ<sup>g</sup>

### Abstract

The study of porous structures has been extensively explored due to its applications. Among these, one can cite the use as diffusion electrodes in fuel cells that operate at low temperature, should have a porous structure and be electrons conductive. In this context, the ferritic stainless steels can be an alternative due to the excellent electrical conductivity, combined with corrosion resistance. Porous structures can be obtained through the anodizing process that initially forms a barrier layer, which undergoes dissolution, resulting in a porous layer. The growth of porous oxide is related to the process parameters such as, time, bath concentration and electrical potential applied. Thus, the objective of this work deals with obtaining a porous structure in ferritic stainless steel through the anodizing process, widely used in valve metal. However, anodizing of ferritic stainless steel has been made only for decorative use, in that a color oxide-type barrier is obtained. In this study, the ferritic stainless steel was anodized in INCO commercial electrolyte (2.5 M CrO<sub>3</sub> +5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) used to color the ferritic stainless steel, with a range of time. By SEM, it was showed the formation of a porous structure. The surface roughness measured by AFM for the different anodized systems were similar, being rougher than the uncoated sample. Electrochemical studies showed a similar behavior of all systems studied regardless of anodizing time. Electrical conductivity measurements were also similar for all systems including stainless steel without anodizing. This indicates that there was formation of a porous structure, but probably the dissolution process was more intense than the oxide formation, which would explain the similar behavior observed.

**Keywords:** Anodizing, ferritic stainless steel, porous structure, MEV, AFM

<sup>a</sup> Engenheiro, Universidade Feevale

<sup>b</sup> Engenheira, Universidade Feevale

<sup>c</sup> Físico, Professor, Universidade Feevale

<sup>d</sup> Doutora, Professora, Universidade Feevale

<sup>e</sup> Doutora, Professora, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>f</sup> Doutora, Professora, Universidade Feevale

<sup>g</sup> Mestranda, Engenheira Industrial Mecânica - Universidade FEEVALE

---

## Resumo

---

O estudo de estruturas porosas tem sido bastante explorado devido a quantidade de aplicações. Entre estas, pode-se citar o uso como eletrodos de difusão em células a combustível que operam em baixa temperatura, os quais devem ter uma estrutura porosa condutora de elétrons. Nesse contexto, o aço inoxidável ferrítico pode ser uma alternativa, devido à excelente condutividade elétrica, aliado a resistência à corrosão. Estruturas porosas podem ser obtidas por meio do processo de anodização, em que forma-se inicialmente uma camada barreira, a qual sofre dissolução, originando uma camada porosa. O crescimento do óxido poroso está relacionado a parâmetros do processo tais como; tempo, concentração do eletrólito e potencial aplicado. Com isso, o objetivo deste trabalho trata da obtenção de estrutura porosa em aço inoxidável ferrítico por meio do processo de anodização, muito utilizado em metais válvula. No entanto, em aço inoxidável ferrítico, a anodização tem sido usada somente para uso decorativo em que se obtém óxido colorido do tipo barreira. Neste estudo, o aço inoxidável ferrítico foi anodizado em eletrólito comercial INCO (2,5M CrO<sub>3</sub> +5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilizado para colorimento do aço inoxidável ferrítico, com variação de tempo. Por meio de MEV observou-se a formação de uma estrutura porosa. As rugosidades superficiais medidas por meio de AFM para os diferentes sistemas anodizados foram semelhantes, sendo mais rugosos que a amostra não anodizada. Estudos eletroquímicos mostraram um comportamento semelhante de todos os sistemas estudados independentemente do tempo de anodização. Medidas de condutividade elétrica também foram semelhantes para todos os sistemas inclusive para o aço inoxidável não anodizado. Isto indica que houve a formação de uma estrutura porosa, mas que provavelmente o processo de dissolução foi mais intenso do que a formação de óxido, o que explicaria o comportamento semelhante observado.

**Palavras-chave:** anodização, aço inox ferrítico, estrutura porosa, MEV, AFM

---

## Introdução

---

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr), que podem conter outros elementos de liga. O cromo é o principal elemento, pois ele garante a alta resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta em oxidar-se em diferentes meios (1). Essas características fazem com que os aços inoxidáveis tenham diversas aplicações em vários segmentos das indústrias. Além disso, estudos recentes tem despertado o interesse de aplicação do aço inoxidável como estrutura porosa e condutora.

Estruturas porosas podem ser obtidas por meio do processo de anodização, que é um processo em que se obtém um filme de óxido. Neste processo, a formação de poros ocorre em eletrólitos em que o óxido formado apresenta solubilidade. Inicialmente forma-se uma camada barreira, a qual sofre dissolução pelo eletrólito provocando milhares de pontos de ataque na superfície da mesma. Estes são produzidos no centro das células hexagonais iniciando o começo dos poros. Cada ponto de ataque, poro, pode ser considerado uma fonte de corrente, a partir da qual vai se desenvolver um campo de potencial. Os íons, que estão na interface óxido-eletrólito, fornecem o oxigênio que transforma em óxido a parte reatacada. Simultaneamente, a ação de dissolução do eletrólito continua se manifestando na base dos poros, tendendo a diminuir a espessura da camada barreira que se desenvolve. Os poros se alongam, fazendo com que os íons penetrem mais facilmente. Com isso, ocorre liberação de calor, o que tende a favorecer a dissolução do filme de óxido (2, 3). A anodização é um processo geralmente utilizado em metais válvula, os quais formam óxido ao ar (4).

Usualmente a anodização em aços inoxidáveis tem sido usada para efeito decorativo, obtendo-se óxidos coloridos. Convencionalmente, filmes coloridos em aços inoxidáveis são obtidos pelo processo “INCO” desenvolvido por Evans *et al.* (5), o qual inclui duas etapas, a primeira de colorimento químico e a segunda de endurecimento eletrolítico. Existem poucos trabalhos sobre anodização em aços inoxidáveis, pois seu estudo tem sido direcionado para colorimento.

Dentro deste contexto o presente trabalho mostra um estudo do aço inoxidável ferrítico, sem tratamento e com o tratamento de anodização, com variações dos tempos de tratamento, para obtenção de estrutura porosa em aço inoxidável ferrítico (o qual apresenta características de condutor elétrico) utilizando eletrólito convencional INCO.

## Metodologia

---

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável ferrítico, (16,11% Cr, 0,2563% Ni, 0,3467% Mn, 0,3587% Si), AISI430. As amostras foram cortadas em dimensões 2,0 x 2,0 cm e furadas numa das extremidades. As amostras foram lixadas com lixas d'água SiC e polidas com pasta de diamante 1µm. A anodização foi feita em eletrólito convencional utilizado em processo industrial INCO (2,5 M CrO<sub>3</sub> + 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Neste processo foi aplicada uma densidade de corrente de 400 mA/cm<sup>2</sup> por tempos variados de 10, 30 e 60 min. na qual a amostra de aço ferrítico era o ânodo, sendo o cátodo de platina o contra-eletrodo. O equipamento utilizado para anodização foi uma fonte de tensão e corrente de 0 a 300 volts e 0 a 500 mA. A análise morfológica do óxido foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV Jeol, modelo JSM-6510LV). A condutividade elétrica dos óxidos foi medida pelo método de quatro pontas, onde foi utilizada uma base de quatro pontas fixas e em linha, sendo que a distância entre as pontas eram iguais. Nas pontas externas, foi aplicada uma tensão, utilizando uma fonte variável 20 V/2 A, enquanto o material foi pressionado à base das pontas, de modo a fechar o circuito de corrente. Utilizou-se um multímetro, minipa ET 2042C, para indicar a corrente estabelecida no circuito. Além disso, foi utilizado um multímetro, modelo agilent 34401, para determinar a tensão nas pontas internas. Os testes de eletroquímicos de corrosão foram feitos pelo método de varredura de potencial, com auxílio de um potenciostato PGSTAT 302, ligado a um computador com software GPES. Para os testes foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado, em solução de NaCl 0,1M, em que as curvas de polarização foram conduzidas a uma velocidade de varredura de 0,1 mV/s, iniciando-se em 200mV até 1000 mV com relação ao potencial de circuito aberto.

## Resultados e discussão

---

A figura 1 mostra a morfologia do aço inoxidável ferrítico sem anodização e anodizado por 10, 30 e 60min. Observa-se que a amostra não anodizada apresentou uma superfície com “protuberâncias”, a qual pode estar associada ao processo de polimento ou a incrustação de partículas provenientes da pasta de diamante. As análises de EDS mostraram a presença dos mesmos elementos (Fe, Cr, C, O e Au) nas “protuberâncias” e na superfície polida, indicando que esta morfologia pode estar associada ao processo de polimento.

Por meio do processo de anodização houve a formação de poros na superfície das amostras para todos os tempos de anodização (figura 1). Todas as amostras anodizadas apresentarem tamanho de poros semelhante, que pode ser visto na tabela 1. No entanto, estes poros não apresentaram estrutura ordenada de células hexagonais como aquelas obtidas por anodização em metais válvula (6). Isto pode estar relacionado com o processo de dissolução que ocorre durante a anodização.

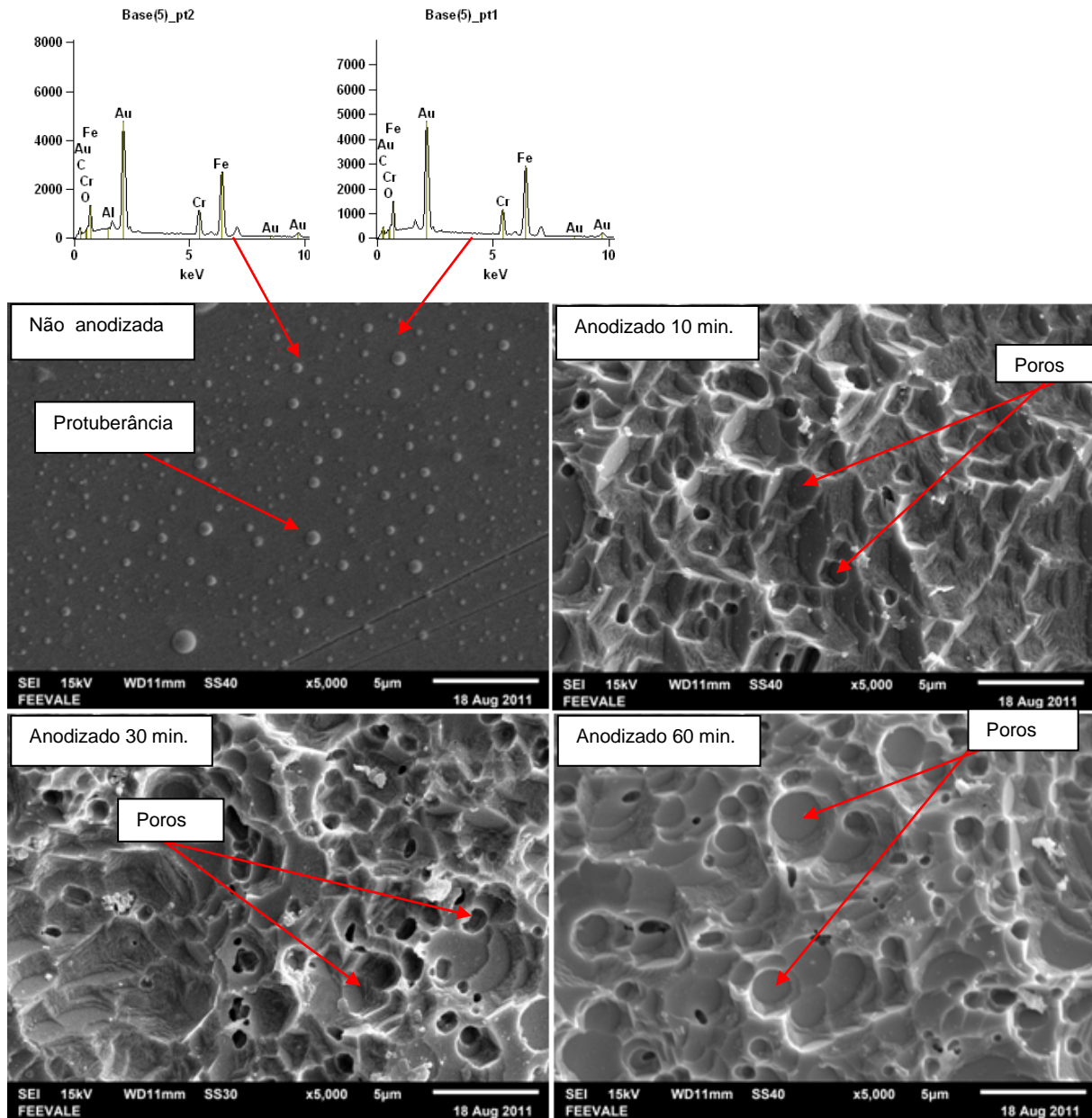


Figura 1 – Morfologia obtida por MEV da amostra de aço inoxidável ferrítico não anodizada e anodizada por 10, 30 e 60min.

Tabela 1 – Tamanho dos poros e desvio padrão das amostras anodizadas por 10, 30 e 60min.

Amostras anodizadas	Tamanho médio dos poros	Desvio padrão
10 min	1,83µm	0,67

30 min	1,59 $\mu$ m	0,50
1 hora	1,52 $\mu$ m	0,68

Para obtenção das medidas de resistividade e condutividade das amostras, foi aplicada uma densidade de corrente nas pontas externas e medido o potencial nas pontas internas.

A resistividade e a condutividade elétrica das amostras foram calculadas de acordo com a média de várias medições. Como a distância estabelecida entre os eletrodos foi constante, a resistividade e a condutividade foram calculadas de acordo com as equações 1 e 2.

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{i} \quad [1]$$

$$c = \rho^{-1} \quad [2]$$

Em que:

S= distância entre as pontas;

V= tensão;

i= corrente;

$\rho$ = resistividade;

c= condutividade.

A tabela 2 mostra os valores de resistividade e condutividade elétrica calculados para o aço inoxidável ferrítico não anodizado e anodizado por 10, 30 e 60min. Observa-se que todas as amostras anodizadas apresentaram-se bastante condutoras com valores de resistividade e condutividade da mesma ordem de grandeza que o aço inoxidável,  $10E-6 \Omega m$  e  $10E+5(\Omega m)^{-1}$ , respectivamente. Estes valores estão de acordo com o valor estabelecido na literatura de  $0,1E+5(\Omega m)^{-1}$  e  $0,6E-6 \Omega m$ , respectivamente para o aço inoxidável ferrítico AISI430 (7). Como o processo de anodização forma um óxido na superfície do metal, esperava-se que houvesse a formação de óxido de cromo,  $Cr_2O_3$ , o qual apresenta valor de resistividade da ordem de  $10E3 \Omega m$  (8). Isto indica que o óxido formado deve ter uma espessura relativamente pequena que não foi detectado na medida, devido à força exercida nas pontas do multímetro para aplicação da densidade de corrente e medida de potencial. Além disso, complementa os resultados já observados de que o processo de dissolução é o responsável pelas características analisadas nas amostras anodizadas.

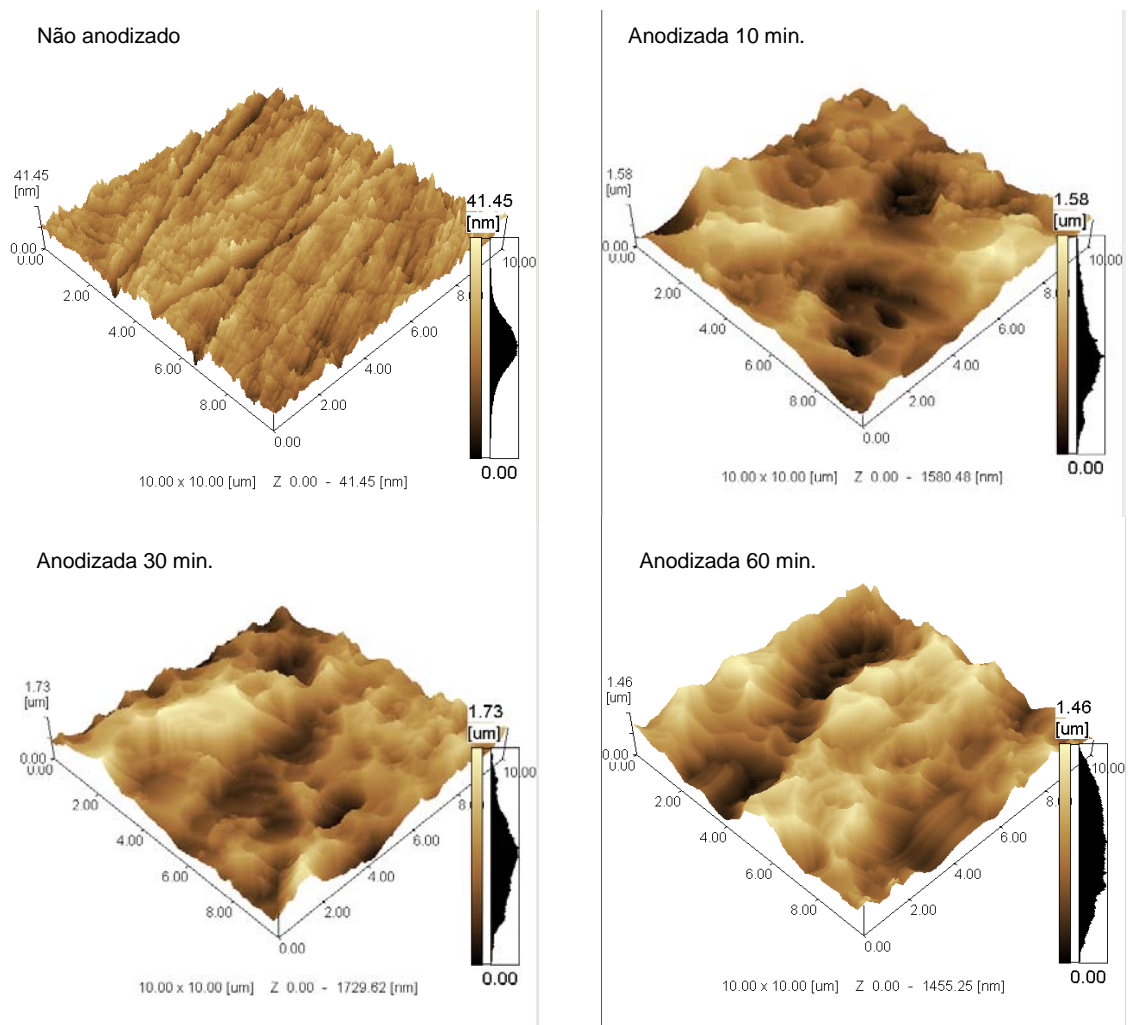
**Tabela 2 - Valores de resistividade e condutividade do aço inoxidável ferrítico não anodizado e anodizado por 10, 30 e 60min.**

Amostra	Resistividade ( $\Omega m$ )	Condutividade ( $\Omega m$ ) <sup>-1</sup>
Aço inoxidável sem anodização	2,97E-6	3,81E+5
10 min.	4,81E-6	2,22E+5
30 min.	6,94E-6	1,50E+5
60 min.	5,026E-6	2,02E+5

A figura 2 mostra a microscopia de força atômica em 3D das amostras não anodizada e anodizada por 10, 30 e 60 min, respectivamente. Observa-se que a amostra não anodizada apresenta uma rugosidade inferior aquelas anodizadas, o que já era esperado devido as amostra formarem uma superfície porosa. Para efeito de comparação os valores obtidos de Ra

(rugosidade média) e Rz (altura máxima dos picos do perfil, com a profundidade máxima dos vales do perfil) das amostras são mostrados na tabela 3.

Observa-se da tabela 3 que os valores de Rz e Ra aumentaram significativamente com o processo de anodização comparativamente a amostra não anodizada. As amostras anodizadas tiveram uma variação de Rz em que se observou um aumento em 30 min. e uma diminuição em 60 min. O valor de Ra mostrou um aumento em 30 min. e manteve-se praticamente constante em 60 min. Devido ao processo de anodização, esperava-se que houvesse um aumento em Rz e em Ra com o tempo, o que não foi observado. Isto pode estar relacionado ao processo de dissolução já mencionado. Neste caso pode estar ocorrendo perda de material durante o processo de anodização.



**Figura 2 - Rugosidade obtida por Microscopia de Força Atômica das amostras de aço inoxidável ferrítico não anodizado e anodizado em 10, 30 e 60 min.**

**Tabela 3 - Valores de Ra e Rz , do aço inoxidável ferrítico não anodizado e anodizado em 10, 30 e 60 min.**

Amostra	Rz (nm)	Ra (nm)
---------	---------	---------

Aço inoxidável sem anodização	20,092	3,593
10 min.	782,441	219,010
30 min.	856,452	250,512
60 min.	716,492	255,572

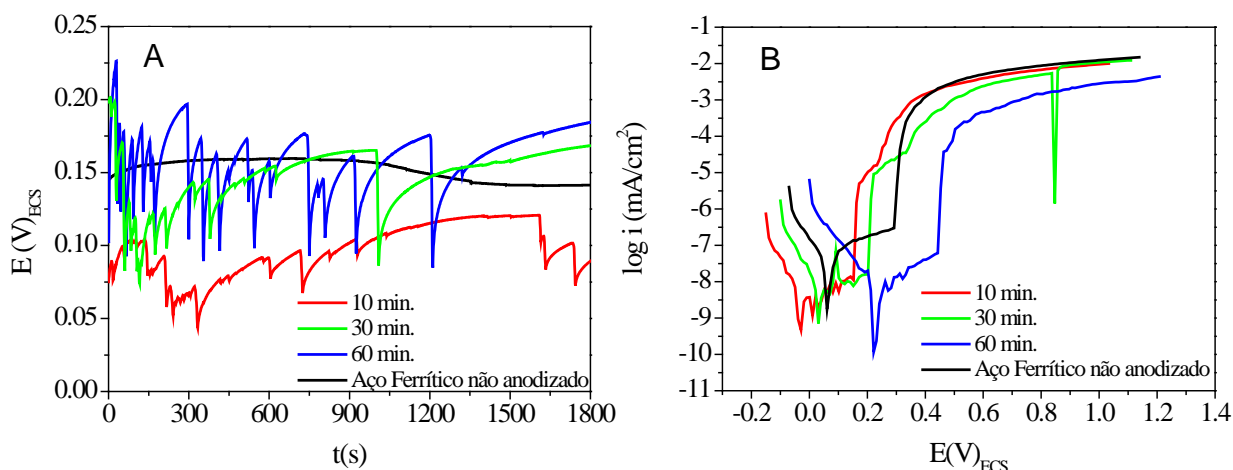
A figura 3A apresenta as curvas de potencial de circuito aberto do aço inoxidável ferrítico não anodizado e anodizado em 10, 30 e 60min. Como pode-se observar todos os sistemas anodizados apresentaram picos de potencial durante a medida, o que não foi observado para a amostra não anodizada. Estes picos estão relacionados com o processo de passivação e ataque da amostra. Assim mesmo, o tempo de anodização parece aumentar a frequência de ataque e passivação da amostra. Isto indica que provavelmente o tempo de anodização aumenta a incidência de pites nas amostras.

A figura 3B apresenta as curvas de polarização das amostras estudadas. Observa-se que todas as amostras apresentaram comportamento semelhante. Na parte anódica das curvas, ocorre inicialmente a passivação das amostras, seguido de um aumento abrupto de densidade de corrente indicando a formação de pites, e logo em seguida, a amostra tenta se repassivar.

O aço inoxidável não anodizado apresentou potencial de corrosão de aproximadamente 0,06V. A anodização em 10 e 30 min. deslocou esse potencial para valores mais negativos, sendo que a amostra de 10 min. foi mais negativa que a de 30 min. Por outro lado, o aumento do tempo de anodização em 60 min. deslocou o potencial de corrosão do aço inoxidável ferrítico para valor mais positivos. Isto indica que o tempo de anodização pode ter tido efeito no processo de dissolução sendo que nesse caso esse processo foi perdendo a intensidade com o tempo possibilitando a formação de uma camada barreira maior.

O mesmo comportamento foi observado com relação ao potencial de pite em que as amostras anodizadas em 10 e 30 min. apresentam potencial de pite menor do que a amostra em 60 min, a qual apresentou potencial de pite maior.

De acordo com a figura 4, observa-se a formação de pites em todos os sistemas estudados. No entanto, como já era de se esperar a amostra de aço inoxidável ferrítico não anodizada apresentou menor incidência de pites em comparação as outras amostras.



**Figura 3 - lado esquerdo (A) ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), e lado direito (B) ensaio de polarização.**

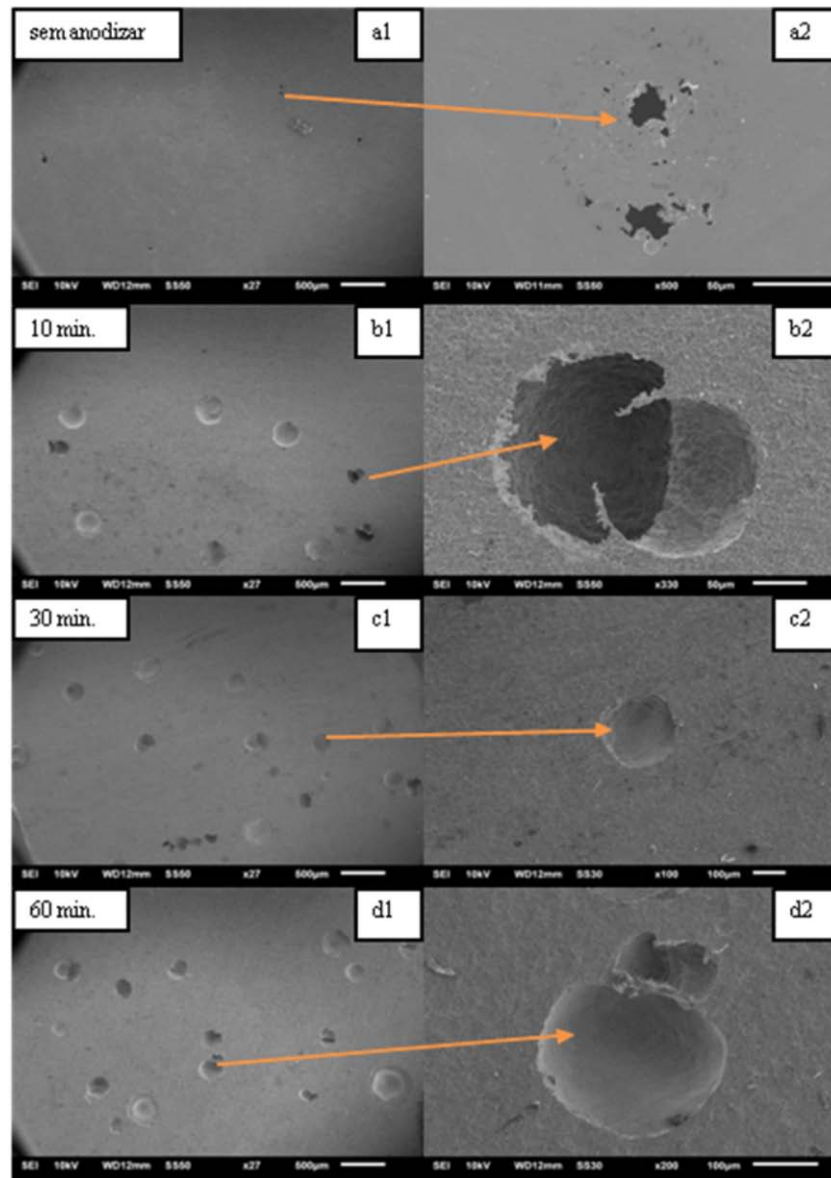


Figura 4 – Análise de MEV das amostras de aço inoxidável ferrítico após testes eletroquímicos de polarização, sem anodização (a1) 27x, (a2) 500x; anodizadas por 10min. (b1) 27x, (b2) 330x; 30min. (c1) 27x, (c2) 100x; 60 min. (d1) 27x, (d2) 200x.

## Conclusões

As amostras de aço inoxidável ferrítico apresentaram formação de poros, com tamanho de poros semelhantes para todos os tempos de anodização.

Os valores de resistividade e de condutividade medidos foram semelhantes para todos os sistemas estudados, indicando a medida do metal base.



As análises por AFM mostraram superfície anodizada com valores de Rz e Ra semelhantes, novamente independentemente do tempo de anodização.

Por meio dos testes eletroquímicos de corrosão observou-se a tendência das amostras à formação de pites, os quais foram induzidos pela superfície porosa obtida durante o processo de anodização.

De acordo com os resultados obtidos, provavelmente durante o processo de anodização, dissolução foi mais intensa do que a formação de óxido.

### Referências bibliográficas

---

- (1) CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Fundamentos da ciência e da engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.
- (2) COHEN, S. M. **Replacements for chromium pretreatments as aluminum**. Corrosion, v. 51, n. 1, p. 71-78, jan. 1995.
- (3) PARKHUTIK V. P.; SHERSHULSKY V. I. **Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium**. J. Phys. D: Appl. Phys, v.25, p.1258-1263, 1992.
- (4) ROBERT, S. Alwitt, Boundary. **Anodizing**. – Technologies, Inc. Northbrook, IL 60065-0622, USA 2002.
- (5) T.E. Evans, A.C. Hart and A.N. Skedgell, **Trans. Inst. Met. Finish.** 51 (1973) 108.
- (6) NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.
- (7) ARCELORMITTAL. **Aço Inox Ferrítico**. Disponível em: [www.arcelormittalinoxbrasil.com.br](http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br). Acessado em: dezembro de 2011.
- (8) BASTIDAS, D. M. **High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells**. Revista de metalurgia, v.42, p.425-443, 2006.