

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304 COLORIDOS POR INTERFERÊNCIA*

Rosa Maria Rabelo Junqueira ⁽¹⁾
Célia Regina de Oliveira Loureiro ⁽²⁾

Resumo

Os aços inoxidáveis têm sido cada vez mais empregados na arquitetura para revestimentos exteriores e interiores devido às suas características inerentes de alta resistência à corrosão. Assim sendo a avaliação do desempenho destes materiais quando expostos na atmosfera é de grande importância para apoio a projetos arquitetônicos. Aços inoxidáveis ABNT 304 antes e após coloração por interferência foram expostos em atmosferas marinha e urbana por períodos de um e três anos, respectivamente. Foram testados quatro tipos de amostras: com acabamento mecânico escovado antes e após coloração em bronze e com acabamento brilhante antes e após coloração em verde. Os parâmetros avaliados foram presença de manchas e pites e alterações de cor e brilho. Não foram observadas alterações da aparência das amostras expostas no ambiente urbano. Já na atmosfera marinha foi constatada a presença de manchas e pites superficiais após seis meses de exposição nas amostras sem coloração, que se intensificaram com o tempo. Nas amostras coloridas o aparecimento de pites e manchas ocorreu após um ano de exposição e em proporção bem menor que nas amostras sem coloração. Os resultados obtidos indicam que o filme de coloração crescido na superfície do aço inoxidável aumentam a proteção do aço inoxidável frente à corrosão dos agentes atmosféricos.

Palavras-chave: aços inoxidáveis coloridos, corrosão atmosférica, aparência

Abstract

Stainless steels have been used as architectural coatings in interior and exterior panels because of their high degree of corrosion resistance. For that reason the performance evaluation of these materials when exposed to atmosphere has a great importance for the architecture projects. AISI 304 stainless steel before and after coloration were exposed in urban and marine environments for one and three years, respectively. Four different samples were exposed: brushed surface finish with and without bronze coloration and bright finish with and without green coloration. It was evaluated changes of color, bright and occurrence of pits and staining in the surface of the samples, after exposure time. It was not observed alterations of the appearance in the samples exposed in the urban environment. In the marine site it was observed some pits and stains after six months in the surface of the stainless steel samples without coloration. For the colored ones pits and stains appear only after one year and in smaller amounts. The results obtained indicate that the interference film electrodeposited on the stainless steel protects its surface against the corrosion of the atmospheric corrosion agents.

Key-words: colored stainless steel, atmospheric exposure corrosion, appearance

*VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 23 a 26/Novembro/2004, São Paulo - SP

(1) Pesquisador Doutor da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

(2) Pesquisador MSc da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

“As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade das autoras”

Introdução

A durabilidade e diversidade de acabamentos superficiais dos aços inoxidáveis são atributos que têm promovido uma aplicação cada vez mais intensa dos mesmos na arquitetura, proporcionando uma atmosfera moderna e sofisticada aos ambientes.

Os aços inoxidáveis podem ser coloridos por eletrodeposição de um filme de óxidos de cromo em sua superfície, que ao interagir com a luz ambiente provoca o aparecimento de cores que se sucedem do bronze, azul, dourado, vermelho, verde e preto, a medida que aumenta a espessura do filme. A coloração pode ser realizada em qualquer tipo de acabamento mecânico seja ele escovado ou brilhante, o que amplia consideravelmente as possibilidades de aplicação do aço inoxidável nos projetos arquitetônicos, acrescentando mais calor e vida aos mesmos (Junqueira, 2001).

Apesar de apresentar uma resistência à corrosão superior à maioria dos metais arquitetônicos, em meios muito agressivos os aços inoxidáveis podem sofrer algum tipo de corrosão, podendo prejudicar de alguma forma sua durabilidade ou aparência. Assim é fundamental especificar o tipo adequado do aço inoxidável considerando a composição química e acabamento mecânico, para aproveitar ao máximo as propriedades inerentes a estes materiais. Uma limpeza apropriada e manutenção de rotina é também essencial para preservar a beleza dos aços inoxidáveis. Nas aplicações arquitetônicas os mais utilizados são os tipos AISI 304 nos meios urbanos e o AISI 316 principalmente nos ambientes marinhos (Wallinder, 2002; Baker, 1990; Asami, 2003)

A corrosão atmosférica dos aços inoxidáveis quando avaliada pela inspeção visual geralmente não apresenta sinais de agressividade acentuada, o que está em acordo com a alta resistência à corrosão destes materiais. A corrosão ocorre principalmente devido aos poluentes atmosféricos que associados a outros fatores provoca o decréscimo da resistência à corrosão dos mesmos. Existe uma maior tendência para o aparecimento da corrosão por pites ou localizada em detrimento da corrosão generalizada nos aços inoxidáveis. Nas atmosferas marinhas a presença de cloretos é o fator determinante no aparecimento e avanço dos pites. Já nos ambientes urbanos e industriais a presença de SO_2 , NO_x , CO e materiais particulados constituem as principais fontes para aparecimento da corrosão. Dessa maneira os métodos de medida de resistência à corrosão atmosférica dos aços inoxidáveis são geralmente voltados para a detecção de pites ao invés dos baseados na perda de peso (Japan, 1998).

Existe uma concordância generalizada que a resistência à corrosão de ligas a base de cromo é devida principalmente aos filmes passivos compostos de óxido de cromo e/ou hidróxidos e que a degradação da aparência do aço inoxidável está relacionada com a quebra do filme passivo, que funciona como uma barreira contra os agentes corrosivos (Asami, 2003; Eppensteiner, 2000). O aumento da espessura do filme passivo de óxidos na superfície dos aços inoxidáveis obtida no processo de coloração dos aços inoxidáveis amplia ainda mais este efeito barreira, resultando em uma melhoria da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis após a coloração (Sone, 1991).

O crescente interesse na utilização do aço inoxidável como elemento decorativo, torna também importante a avaliação deste material do ponto de vista estético durante sua vida em serviço, uma vez que uma insignificante perda de peso, pode provocar uma alteração da aparência ou degradação da estética (Asami; 2003). Em especial no caso de produtos de natureza decorativa e protetora tais como os aços inoxidáveis coloridos, freqüentemente empregados como revestimentos externos, tem sido considerado importante a avaliação da aparência a partir do controle de parâmetros descritivos tais como brilho e cor. Para este tipo de avaliação de desempenho tem sido também empregada a norma ASTM B 537 para classificação da condição superficial de painéis expostos em ambientes corrosivos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de aços inoxidáveis ABNT 304 antes e após a coloração frente à corrosão atmosférica em ambientes marinho e urbano por períodos de um e três anos, respectivamente. Foi também investigada a influência dos filmes coloridos por interferência na proteção da superfície das amostras de aço inoxidável.

Materiais e Métodos

Amostras de aço inoxidável ABNT 304 coloridas por interferência utilizando processo eletroquímico de corrente pulsada (Cetec, 1999) e amostras de aço inoxidável ABNT 304 natural, conforme Tabela I, foram expostas em duas estações atmosféricas para avaliação da resistência a corrosão não acelerada em ambientes marinho e urbano (ABNT NBR 6209 – 1986). A primeira está localizada em Anchieta no Estado do Espírito Santo, em atmosfera de alta agressividade (Ponta de Ubu aproximadamente a três metros do quebra-mar). A segunda estação está localizada na Praça da Liberdade, no terraço da sede da ACESITA, em Belo Horizonte, MG.

Tabela I - Aços Inoxidáveis ABNT 304 submetidas à exposição atmosférica.

Acabamento Mecânico	Verde	Bronze	Natural
Brilhante (“Bright Buffing”)	○ (BV)	×	○ (NB)
Escovado (“Rugged Finish”)	×	○ (BE)	○ (NE)

○ Testado

× Não testado

A caracterização dos dois ambientes foi realizada por Santandrea (2001) com base em análises das águas de chuva recolhidas nos dois locais e está apresentada na Tabela II. Conforme este autor, as quantidades de SO_4^{-2} e Cl^- são representativas de ambientes urbano e marinho, respectivamente.

Tabela II - Valores médios anuais de análises de águas de chuvas nos pontos de exposição atmosférica.

Localização	SO ₄ ²⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Resistividade (W.cm)	pH
Belo Horizonte/MG	0,54	0,73	5373,46	7,10
Anchieta/ES	9,70	60,13	194,01	6,50

Fonte: Santandrea (2001).

O tempo total de exposição foi de um e três anos para as amostras expostas no ambiente marinho e urbano, respectivamente. As remoções de amostras para avaliação da condição superficial foram realizadas ao final dos seis primeiros meses, e após um ano, em ambas as estações. Para as amostras expostas no ambiente urbano foram também coletadas amostras ao final do terceiro ano.

As amostras foram caracterizadas antes e após exposição por inspeção visual, determinação numérica de cor e variação de peso. Foram também determinadas a taxa de proteção e a degradação da aparência das amostras após exposição pela norma ASTM B 537.

As determinações numéricas de cor das amostras foram realizadas por espectrofotometria de refletância na direção das estrias do acabamento mecânico superficial, na faixa de comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm). A escala utilizada para determinação das coordenadas cromáticas foi a LCh, iluminante D65, o qual corresponde a luz natural do dia. O ângulo de observação foi de 10°. A diferença de cor ΔE_{cmc} foi calculada para cada amostra com base nas coordenadas cromáticas antes e após a exposição (Junqueira, 1999).

Ensaio de corrosão acelerada em câmaras de névoa salina, foram realizados segundo a norma NBR 8094-1983. Foram expostos por um período de 3000 horas (125 dias), corpos de prova de aço inoxidável ABNT 304 natural e coloridos industrialmente por processo eletroquímico em bronze e verde nos acabamentos mecânicos brilhante e escovado, respectivamente (Tabela I). O preparo dos corpos de prova foi conduzido segundo a norma ASTM D 1654. As amostras foram retiradas a cada dezoito dias em cada acabamento e cor, totalizando sete retiradas. As amostras foram caracterizadas antes e após a permanência nas câmaras de exposição. Os parâmetros de controle foram: inspeção visual e determinação espectrofotométrica da cor e peso das amostras.

Foram também realizadas medidas da evolução do potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo de imersão em amostras de aço inoxidável ABNT 304 natural e colorido, utilizando soluções aquosas de NaCl 3%. As medidas foram conduzidas a partir de ensaios de cronopotenciometria com corrente zero em sistema potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 20, utilizando uma célula eletroquímica com dois eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é a amostra a ser ensaiada e o de referência é um eletrodo de prata/cloreto de prata. Foram utilizadas amostras com dimensões de (2,0 x 2,0) cm, protegendo-se o lado não colorido com

filme plástico, com o objetivo de expor apenas a face colorida. A medida do potencial foi realizada a cada período de 90 minutos após estabilização de 50 minutos do material na solução de teste previamente saturada em ar.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão ilustradas as mesas de exposição dos ensaios de corrosão atmosférica não acelerada realizados nos ambientes urbanos e marinho.



(a)

(b)

Figura 1 - Vista dos sítios de exposição atmosférica nos ambientes urbano (a) e marinho (b).

Para todas as chapas expostas nos sítios de atmosfera marinha, após 12 meses, e urbana após 36 meses, não foram registradas variações de peso, perfurações ou sinais de corrosão generalizada.

Corrosão atmosférica em ambiente marinho

No ambiente marinho a inspeção visual indicou que as amostras de aço inoxidável natural foram muito mais afetadas do que as coloridas. Essas amostras apresentavam-se com manchas e produtos de corrosão que resultaram em um decréscimo do brilho original do aço inoxidável. Foi observada a presença de pites superficiais que se intensificaram com o tempo de exposição.

Para as amostras de aço colorido, tanto a presença de manchas como as de pites foram observadas em menor extensão do que nos aços naturais. Nas amostras coloridas em verde o aparecimento de pites só ocorreu ao final do primeiro ano de exposição. Ressalta-se que as manchas formadas nestas amostras puderam ser totalmente removidas em solução de ácido fosfórico 30%. Para as amostras coloridas em bronze, expostos por um ano, não foi possível remover totalmente as manchas formadas nos corpos-de-prova. Estes resultados indicam uma melhor proteção do substrato pelo filme verde quando comparado com o bronze.

As taxas de proteção segundo a ASTM B 537 para as amostras expostas no ambiente marinho estão apresentadas nas Tabelas III.

Tabela III – Taxa de proteção dos aços inoxidáveis coloridos e naturais pela norma ASTM B 537 após exposição em atmosfera marinha.

Tempo	NE	BE	NB	VB
6 meses	9	>9	9	>9
12 meses	8	>9	8	>9

Pela classificação de 0 a 10 da taxa de proteção definida pela norma ASTM B 537, pode-se observar que, os elevados valores encontrados indicam o bom desempenho dos materiais expostos em atmosfera marinha pelo período de um ano (Tabela III). Salienta-se ainda que as amostras de aço inoxidável colorido não tiveram sua classificação alterada com o tempo, enquanto que para os aços naturais foram registradas pequenas alterações na taxa de proteção. Este fato pode ser explicado pela característica protetora do filme colorido, que funciona como barreira de proteção aos agentes agressivos deste ambiente.

A Tabela IV apresenta os valores obtidos para a classificação da aparência dos aços inoxidáveis coloridos na atmosfera marinha.

Tabela IV – Classificação de aparência dos aços inoxidáveis coloridos pela norma ASTM B 537 após exposição em atmosfera marinha.

Tempo	BE	VB
6 meses	>9	>9
12 meses	8,5	8,5

Ao final dos primeiros seis meses não foram observadas diferenças na aparência das amostras coloridas em bronze e verde que pudessem ser associadas à degradação do revestimento com a ação do tempo. Após um ano de exposição ocorreu o aparecimento de algumas manchas na superfície destas amostras que rebaixaram a classificação da aparência de >9 para 8,5, valor este que ainda pode ser considerada razoável para um revestimento de natureza decorativa. Não foi observada diferença de classificação das amostras nas duas cores avaliadas.

As diferenças de cor (ΔE_{cmc}) com o tempo de exposição das amostras expostas na atmosfera marinha estão apresentadas na Tabela V.

Tabela V - Diferença total de cor (ΔE_{cmc}) para as amostras coloridas em bronze e verde, expostas em atmosfera marinha por um ano.

Tempo (meses)	Acabamento brilhante				Acabamento escovado			
	Verde (VB)		Natural (NB)		Bronze (BE)		Natural (NE)	
	6	12	6	12	6	12	6	12
$\Delta E_{cmc}^{(*)}$	1,72	2,84	0,843	1,51	2,81	4,60	4,79	5,78
Desvio padrão	0,262	0,383	0,146	1,068	0,341	0,061	0,438	0,149

(*) média de três repetições

A análise de variância dos valores de ΔE_{cmc} não mostrou variações significativas ($p < 0,001$) entre as exposições de seis e doze meses neste sítio de exposição. Acredita-se no entanto que o tempo de exposição neste ambiente não tenha sido suficiente para provocar variações de cor nas amostras de aço colorido. Esta hipótese é coerente com as variações de cor observadas em ensaios acelerados de corrosão em câmaras de névoa salina apresentados posteriormente.

Corrosão atmosférica em ambiente urbano

Nas amostras expostas no ambiente urbano não foram observadas, por inspeção visual, variações na aparência após 36 meses de exposição. A classificação máxima, igual a 10, para as taxas de proteção e aparência obtidas para todas as amostras em todos os tempos de exposição estudados indicaram um bom desempenho dos aços com e sem tratamento de coloração frente aos fatores de corrosão deste ambiente.

Não foram registrados aparecimentos de pites e de nenhuma mancha de corrosão aparente nas superfícies das chapas expostas. Entretanto as medidas espectrofotométricas de cor das amostras de aço colorido apresentaram uma variação total de cor (ΔE_{cmc}) ao longo do tempo de exposição, conforme Figura 2.

Como pode-se observar pelas curvas da Figura 2, os valores de ΔE_{cmc} obtidos para as amostras coloridas em verde e bronze aumentam com o tempo de exposição sendo a variação mais abrupta no período de 6 a 12 meses. Nota-se também que para as amostras na cor bronze, cujo acabamento mecânico superficial do substrato é escovado, a variação média de cor é menor do que a apresentada nas amostras de cor verde, embora essa diferença não possa ser considerada estatisticamente.

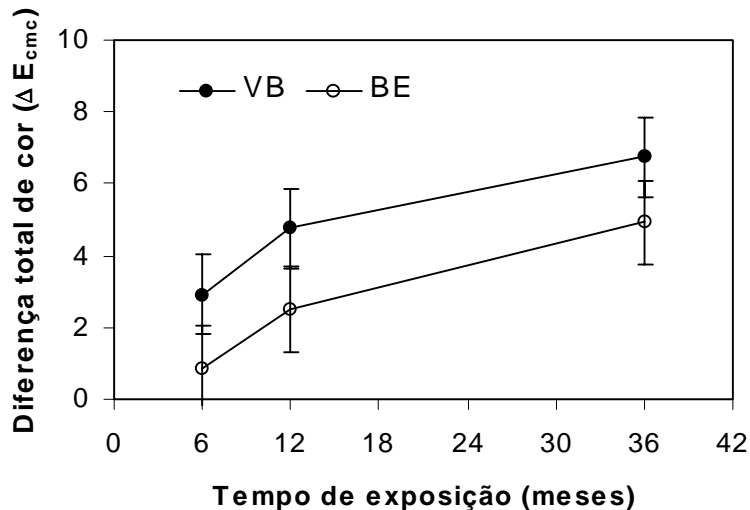


Figura 2 - Variação de cor (ΔE_{cmc}) com o tempo de exposição das amostras de aço inoxidável colorido nas cores verde e bronze no ambiente urbano. Cada ponto representa uma média de três amostras expostas.

Para as amostras naturais, com acabamentos brilhante e escovado (NB e NE), não foram constatadas diferenças de cor significativas com o tempo de exposição no entanto, a inspeção visual comparativa das amostras antes e após exposição indicou que esses materiais apresentam o seu brilho superficial bem mais alterado do que as amostras coloridas enquanto que seu valor de cromaticidade permanece estável.

Estes bons resultados obtidos para o ambiente urbano são esperados na medida em que 3 anos foi um tempo ainda curto para efeitos de degradação por corrosão em aços inoxidáveis.

Corrosão acelerada em câmara de névoa salina

Não foram detectadas variações de peso nas amostras de aços inoxidáveis com e sem tratamento de coloração. Para as amostras de aço colorido não foi constatada evidência de corrosão generalizada do metal base após o tempo total de exposição do ensaio. Já nas amostras de aço natural a corrosão generalizada foi observada para intervalos de tempos superiores a 1000 horas, muito embora não tenha sido constatada a presença de perfurações nas chapas.

As diferenças de cores, expressas por ΔE_{cmc} , determinadas para os quatro tipos de amostras submetidas ao ensaio acelerado de névoa salina estão apresentadas na Figura 4 para os diferentes tempos de exposição.

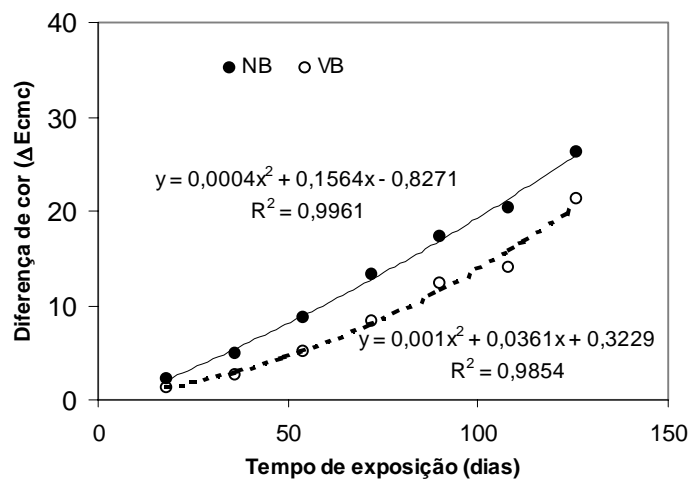
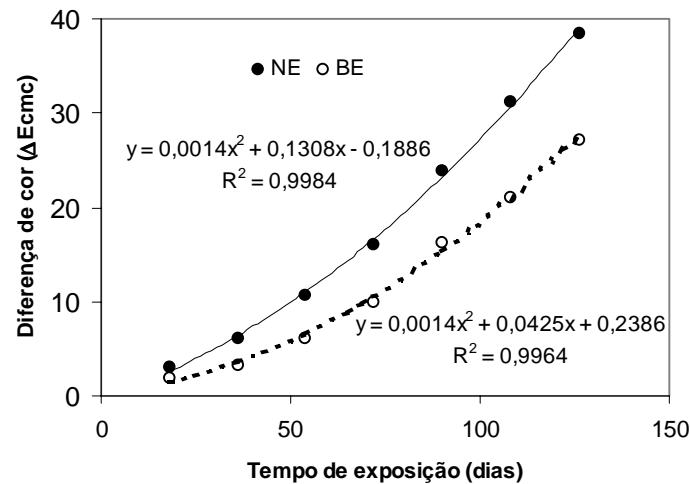


Figura 3 - Variação de cor (ΔE_{cmc}) com o tempo de exposição em câmara de névoa salina. Cada ponto apresentado nos gráficos representa uma média de três resultados obtidos.

Nas curvas da Figura 3 observa-se que a diferença de cor (ΔE_{cmc}) aumenta gradativamente com o tempo de exposição, sendo a taxa de variação deste parâmetro mais pronunciada para os aços coloridos. Os resultados destes ensaios indicam que os aços inoxidáveis coloridos e naturais quando expostos por períodos muito longos em atmosfera agressiva com alto teor de cloretos, como a marinha, sofrerão entre outras alterações de aparência associadas a cor.

Potencial de circuito aberto (PCA)

O efeito protetor do filme colorido ao substrato de aço inoxidável ficou reforçado em medidas de PCA em solução de NaCl a 3%, realizadas antes e após a coloração do aço inoxidável em dourado. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.

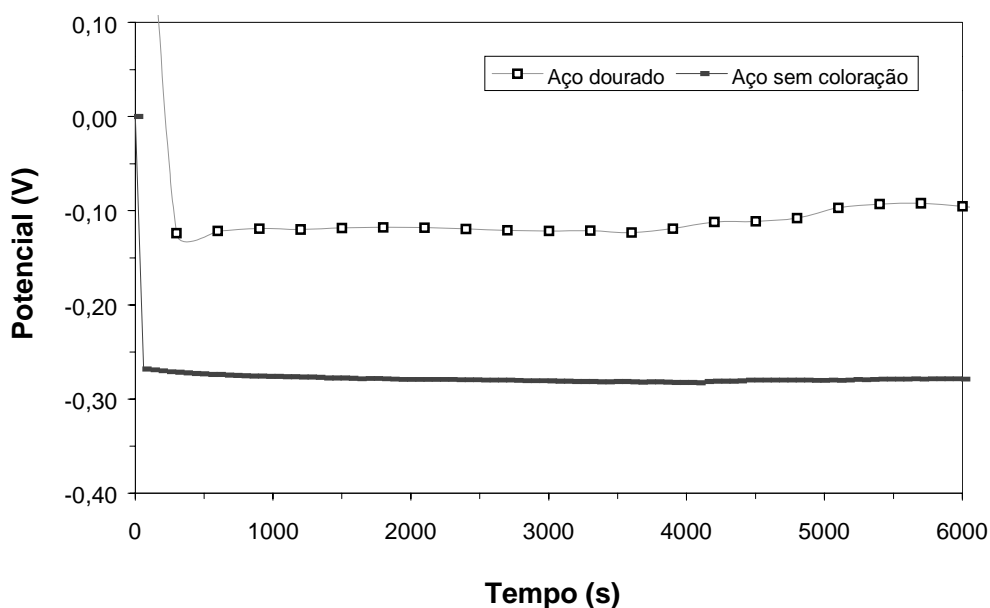


Figura 4 - Evolução do potencial de corrosão com o tempo de imersão em solução de NaCl 3%.

A análise comparativa das curvas da Figura 4 evidencia que o potencial de corrosão desenvolvido ao longo do tempo de imersão é menos negativo para o aço inoxidável dourado do que para o aço natural sem coloração, sugerindo que o aço inoxidável colorido é mais resistente à corrosão. Além disso, observa-se também que a queda brusca do potencial de corrosão que se verifica no início do ensaio para ambas as amostras, ocorre mais lentamente para o aço colorido, sugerindo a maior proteção do substrato pelo filme colorido. Tendência semelhante foi observada por Wang (1995), ao estudar comparativamente a evolução do potencial de corrosão de amostras de aço colorido e natural em solução 0,7 M de HCl.

Conclusões

- Os aços inoxidáveis coloridos apresentaram um melhor desempenho do que os aços inoxidáveis naturais nos ensaios de corrosão não acelerados por exposição atmosférica em ambiente marinho e, ensaios acelerados em câmara de névoa salina.
- Não ocorreu corrosão generalizada nas amostras de aços naturais e coloridos expostos em ambientes marinho e urbano por um e três anos de exposição respectivamente.
- Considerando a elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, para um melhor acompanhamento dos avanços de corrosão e degradações da aparência dos materiais avaliados são necessários tempos mais prolongados de exposição, principalmente nas atmosferas menos agressivas como a urbana.
- O aço inoxidável colorido apresentou um potencial de circuito aberto maior do que o do aço inoxidável natural.
- O filme colorido por interferência protege a superfície dos aços inoxidáveis funcionando como barreira contra os agentes corrosivos do ambiente.

Agradecimentos

À Acesita pelo fornecimento das mesas e disponibilização dos sítios de exposição atmosférica. À CDTN/CNEM – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pela disponibilização das câmaras de névoa salina. À Inoxcolor pela parceria e ao Pesquisador Rodney Santandrea da Acesita pelo apoio técnico na montagem dos experimentos.

Referências bibliográficas

1. JUNQUEIRA, R.M.R., ANDRADE, M.S., GOMES, O.A., OLIVEIRA, N.J.L., SOUZA, W.A., BUONO, V.T.L., “Comportamento do Filme de Interferência Durante a Deformação de Aços Inoxidáveis Coloridos”, Anais do 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, p.442-451, Belo Horizonte, Julho de 2001.
2. WALLINDER, I. O.; LU, J. ; BERTLING, S.; LEYGRAF, C. Release rates of chromium and nickel from 304 and 316 stainless steel during urban atmospheric exposure – a combines field and laboratory study. Corrosion Science, v.44, p. 2303-2319, 2002.
3. BAKER, E.A. ; KIRK, W.W. Long term Atmospheric Corrosion Behaviour of Various Grades of Stainless Steel in Rural, Industrial, and Marine Environments, Corrosions Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume, ASTM STP 1000, R. Baboian and S. W. Deans, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p.. 177-190,1990.
4. ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. Importance of initial surface film in the degradation of stainless steel by atmospheric exposure, Corrosion Science, v. 45, p. 2263-2283, 2003.
5. JAPAN SATAINLESS STEEL ASSOCIATION; NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE, Successful use of stainless steel building materials, s.l., 1998. 81p (N12013).
6. EPPENSTEINER, F. Chromate conversion coatings. Metal Finishing, Vol. 98:497-98, 2000.
7. 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.
8. 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. Pedido de Patente PI 19703991, Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n.1464, 26 de janeiro de 1999.

9. SANTANDRÉA, R. MIRANDA, L.R.M. Abraco - Aspectos da Corrosão Atmosférica de Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados. 21º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, 2001.
10. JUNQUEIRA, R.M.R.; MARQUES, SANTOS, L.C. Resistência ao Calor e ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Coloridos. Anais do VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX'99, São Paulo, p. 152-160, 1999.
11. WANG, J.H.; DUH, J.G.; SHIH, H.C.. Corrosion monitoring of coloured film on stainless steel formed by alternating current electrolysis. Journal of Materials Science Letters v.14, p. 53-55, 1995.