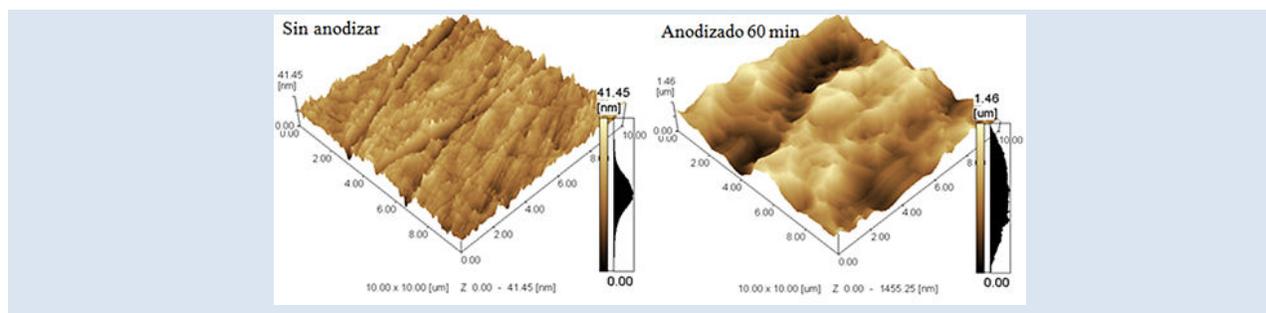


ANODIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES COMO TRATAMIENTO SUPERFICIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS

Pier Scheffel¹, Luciane Fuhr², José Matos², Sandra Kunst², Gustavo Ludwig², Célia Malfatti²,
Claudia Oliveira^{1*}

1: Universidade Feevale, Instituto de Ciências Exatas y Tecnológicas, Programa de Posgrado en Tecnología de Materiales y Procesos Industriales, Carretera RS 239, N° 2755, Novo Hamburgo, Brasil. 2: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Av. Bento Gonçalves 9500, Sector 4, Prédio 75, Porto Alegre. Brasil.

*e-mail: cto@feevale.br



RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es obtener una estructura porosa en acero inoxidable ferrítico (AISI-430) mediante el proceso de anodizado, debido a la gran demanda como metales decorativos. El método de anodización tiene gran utilidad en procesos decorativos porque forma un óxido del tipo poroso de diversos colores. En este contexto se busca anodizar el acero inoxidable ferrítico en un electrolito comercial INCO (CrO_3 [2,5 M] + H_2SO_4 [2,5 M]) por medio de la aplicación de una corriente continua, variando el tiempo de anodizado a fin de obtener una estructura porosa. Los sistemas se caracterizaron con respecto al comportamiento electroquímico mediante las curvas de polarización y la monitorización del potencial de circuito abierto (OCP). El comportamiento morfológico se evalúa por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados muestran que el tiempo de anodizado no influye en el comportamiento electroquímico de todos los sistemas y que éstos forman una estructura porosa. Además, se demuestra que el proceso de disolución es más intenso que la formación de óxidos.

Palabras Claves: Anodización, acero ferrítico, estructura porosa, MEB, AFM

STAINLESS STEELS AS ANODIZING SURFACE TREATMENT FOR OBTAINING POROUS STRUCTURES

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain a porous structure in ferritic stainless steel (AISI-430) by anodization process. The anodization method is highly useful in processes for forming a decorative porous oxide film of various colors. In this context, ferritic stainless steels was anodized in a commercial electrolyte INCO (CrO_3 [2,5 M] + H_2SO_4 [2,5 M]), applying a continuous current, varying the anodization time, to get a porous structure. Systems are characterized by the electrochemical behavior means polarization curves and monitoring the open circuit potential (OCP). Morphological behavior was assessed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Results show that the anodizing time does not affect the electrochemical behavior in all systems and that these form a porous structure, moreover verified that the dissolving process is more intense than the formation of oxides.

Keywords: Anodizing, ferritic stainless steel, porous structure, SEM, AFM

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable ferríticos, en especial el acero AISI-430 poseen excelentes características, como, conductividad eléctrica, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, por lo que son utilizados ampliamente en diversas aplicaciones industriales y decorativas [1, 2]. Estudios recientes han despertado el interés de la aplicación de estos aceros como estructuras porosas y conductoras.

Las estructuras porosas pueden ser obtenidas por el proceso de anodización, mediante el cual se produce una película de óxido, la formación de poros ocurre en el electrolito, donde el óxido formado presenta solubilidad. Inicialmente se forma una capa barrera, la cual sufre una disolución por el electrolito provocando millares de puntos de ataque en la superficie. Dichos puntos son producidos en el centro de las celdas hexagonales donde se inician los poros. Cada punto de ataque (poro) puede ser considerado como una fuente de corriente eléctrica, a partir del cual se origina un campo de potencial. Los iones que están en la interfaz óxido-electrolito suministran el oxígeno que transforma en óxido la parte corroída. Simultáneamente, la acción de disolución del electrolito continúa manifestándose en la base de los poros, tendiendo a disminuir el espesor de la capa barrera en donde se desarrolla. Los poros se alargan facilitando la penetración de los iones, ocurriendo una liberación de calor que favorece la disolución de la película de óxido [3, 4, 5].

Usualmente la anodización en aceros inoxidable ha sido utilizada para efectos decorativos, obteniéndose películas de óxidos con diversos colores. Convencionalmente, las películas de óxidos a colores son obtenidos por el proceso de anodizado utilizando el electrolito $H_2SO_4 + HCrO_4$ [2,5 M] [6], que consta de dos etapas (coloramiento químico y endurecimiento electrolítico). El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio del acero inoxidable ferrítico, con y sin tratamiento de anodizado, variando los tiempos para obtener una estructura porosa, que sea buen conductor eléctrico, utilizando el electrolito convencional INCO.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El material utilizado en este trabajo es el acero inoxidable ferrítico (16,11 % Cr, 0,2563 % Ni, 0,3467 % Mn, 0,3587 % Si), AISI430. Las dimensiones de las muestras son 20x20 mm con una

perforación hacia un extremo. Estas probetas fueron desbastadas con papeles de carburo de silicio (N° 100, 220, 400, 600, 800, 1200, 2400 y 4000) y pulidas con pasta de diamante de 1 μm . La anodización se realizó en un electrolito convencional INCO ($H_2SO_4 + HCrO_4$ [2,5 M]), aplicando una densidad de corriente de 400 mA/cm² y diferentes tiempos (10, 30 y 60 min) utilizando como ánodo el acero inoxidable ferrítico y como cátodo el electrodo de platino.

El equipo utilizado para anodizar es una fuente de alimentación de 0 a 300 V y una corriente de 0 a 500 mA. El análisis morfológico del óxido se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM-651010V. La conductividad eléctrica de los óxidos se midió por el método de las cuatro puntas, utilizando una base cuadrada con cuatro puntas fijas en línea y con una distancia similar entre ellas. En las puntas extremas se aplica una tensión 20V que genera 2A de corriente, el material es presionado a la base por las puntas cerrando el circuito. El equipo utilizado fue un multímetro MINIPAC ET 2042C, que reporta la corriente establecida en el circuito. Para medir la tensión en las puntas se utilizó un multímetro modelo AGILENT 34401, las pruebas electroquímicas de corrosión se realizaron por el método de barrido de potencial con ayuda de un potencióstato PGSTAT 302, conectado a un computador con el software GPES para procesar los datos. Para realizar las pruebas se utiliza un electrodo de calomelano saturado y un contra-electrodo de platino en una solución de NaCl [0,1 M], las curvas de polarización se obtienen con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s, iniciándose en 200 mV hasta 1000 mV, con relación al potencial de circuito abierto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Figura 1 presenta la morfología de la muestra de acero inoxidable ferrítico sin anodizar, mientras que la Figura 2 muestra la superficie de las probetas anodizadas durante 10, 30 y 60 min. Se observa que la muestra sin anodizar presenta una superficie con protuberancias, esto puede estar asociado al proceso de pulido o a la incrustación de partículas provenientes de la pasta de diamante. Los análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) muestra la presencia varios elementos (Fe, Cr, C, O). La presencia de oro se debe al soporte de metalización ya que la muestra es un acero

inoxidable que contiene carbono en su composición, por lo que no se puede utilizar un soporte de grafito, este análisis se realizó en las protuberancias y la superficie pulida. El proceso de anodizado propició la formación de poros semejantes en la superficie de

las muestras para todos los tiempos de anodizado (Figura 2, Tabla 1), éstos no presentan una estructura ordenada de las celdas hexagonales, como las obtenidas por anodizado en metales pasivados [6].

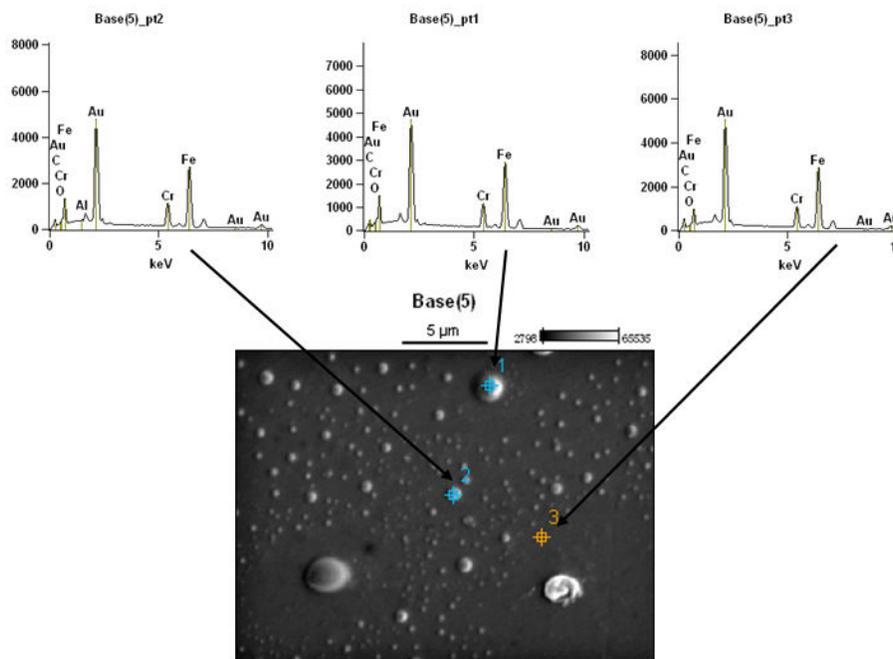


Figura 1. Morfología obtenida por MEB de la muestra de acero inoxidable sin anodizar.

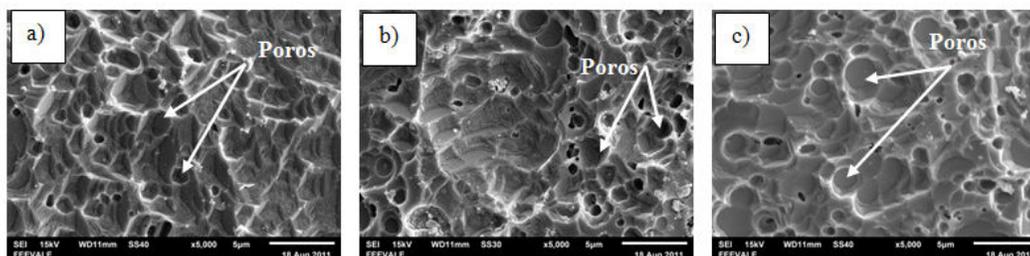


Figura 2. Morfología obtenida por MEB de las muestras de acero inoxidable anodizadas durante: (a) 10, (b) 30 y (c) 60 min.

Tabla 1. Tamaño de los poros y desviación estándar de las muestras anodizadas.

Tiempo de anodizado (min)	Tamaño medio de los poros (µm)	Desviación estándar
10	1,83	0,67
30	1,59	0,5
60	1,52	0,68

Para medir la resistividad y la conductividad de las muestras se aplica una densidad de corriente en las puntas externas y el potencial se mide en las puntas internas, estas medidas se obtienen realizando una media de varias medidas y son calculados según las ecuaciones 1 y 2, la distancia establecida entre los electrodos siempre es constante.

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{i} \quad \text{Ec.1}$$

$$c = \rho^{-1} \quad \text{Ec.2}$$

donde: *s* es la distancia entre las puntas, *V* es la tensión; *i* representa la corriente eléctrica, ρ es la resistividad y *c* es la conductividad.

La Tabla 2 muestra las medidas de la resistividad y la conductividad eléctrica para el acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizados por 10, 30 y 60 min. Se observa que todas las muestras anodizadas son bastante conductoras, con valores de resistividad y conductividad, del orden de $1,0 \times 10^{-6} \Omega m$ y $1,0 \times 10^5 (\Omega m)^{-1}$ respectivamente. Estos valores concuerdan con los valores reportados en la literatura para la resistividad y conductividad eléctrica de $0,6 \times 10^{-6} \Omega m$ y $0,1 \times 10^5 (\Omega m)^{-1}$, respectivamente, del acero inoxidable ferrítico AISI-430 [8].

El proceso de anodizado forma un óxido en la superficie del metal y las muestras anodizadas presentan poros en la superficie, se espera la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3), el cual presenta valores de resistividad del orden de $10^{-3} \Omega m$ [9], lo que indica que el óxido formado probablemente tiene un espesor muy pequeño que no es detectado debido a que las fuerzas ejercidas en las puntas del multímetro, cuando se realiza la medida de la densidad de corriente y potencial. Por otro lado, se debe considerar que durante la anodización (formación y disolución de óxidos) el proceso de disolución puede haber sido más intenso que la formación de óxido, lo que explicaría la formación de óxidos y consecuentemente la formación de poros.

La Figura 3 muestra la microscopia de fuerza atómica en 3D de las muestras sin anodizar y anodizadas por 10, 30 y 60 min, se observa que la muestra sin anodizar presenta una rugosidad inferior a las anodizadas.

Tabla 2. Valores de la resistividad y conductividad del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizados.

Tiempo de anodizado (min)	Resistividad ($\Omega.m$)	Conductividad ($\Omega.m$) ⁻¹
Sin anodizar	$2,97 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{+5}$
10	$4,81 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{+5}$
30	$6,94 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{+5}$
60	$5,02 \times 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{+5}$

Para realizar las comparaciones de los valores obtenidos de Ra (rugosidad media) y Rz (altura máxima de los picos del perfil, con la profundidad máxima de los valles del perfil), se utilizaron los datos de la Tabla 3, donde se puede apreciar que los valores de Rz y Ra aumentan de manera significativamente, alrededor de 70 veces más, con el proceso de anodizado en comparación con la muestra sin anodizar. El valor máximo y mínimo (Rz) se da para 30 y 60 min de anodizado, respectivamente. Por otra parte, el valor de Ra presenta un aumento de 64 nm para 30 min de anodizado y se mantiene casi constante para 60 minutos. Se esperaba un aumento en los valores de Rz y Ra con el incremento del tiempo de anodización, sin embargo esto no fue lo que se observó. Esto puede estar asociado al proceso de disolución, en donde puede estar ocurriendo una pérdida de material durante el proceso de anodización.

Tabla 3. Valores de Ra y Rz, del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizado.

Tiempo de anodizado (min)	Rz (nm)	Ra (nm)
Sin anodizar	20,09	3,59
10	782,44	219,01
30	856,45	250,51
60	716,49	255,57

La Figura 4a presenta las curvas de potencial de circuito abierto para todas las muestras estudiadas, se observa que todos los sistemas anodizados presentan picos de potencial, este fenómeno no se presenta en la muestra sin anodizar. Estos picos están relacionados con el proceso de ataque y pasivación de la muestra, el tiempo de anodizado

posiblemente aumenta la incidencia de la corrosión por picadura en las muestras.

La Figura 4b presenta las curvas de polarización de las muestras estudiadas, se observa un comportamiento semejante en todas ellas, en la parte anódica de las curvas, ocurre inicialmente la pasivación de las muestras seguido de un aumento brusco de la densidad de corriente que indica la formación de la corrosión por picadura, seguidamente la muestra intenta repasivarse. Este

comportamiento también ha sido reportado por otros investigadores que indican la presencia de cobre como el responsable de este comportamiento [10].

El acero inoxidable sin anodizar presenta un potencial de corrosión de aproximadamente 0,06 V. El anodizado en 10 y 30 min desplazó ese potencial a valores más negativos, siendo que la muestra de 10 min fue más negativa que la de 30 min. El área utilizada en los cálculos es el área geométrica que fue anodizada.

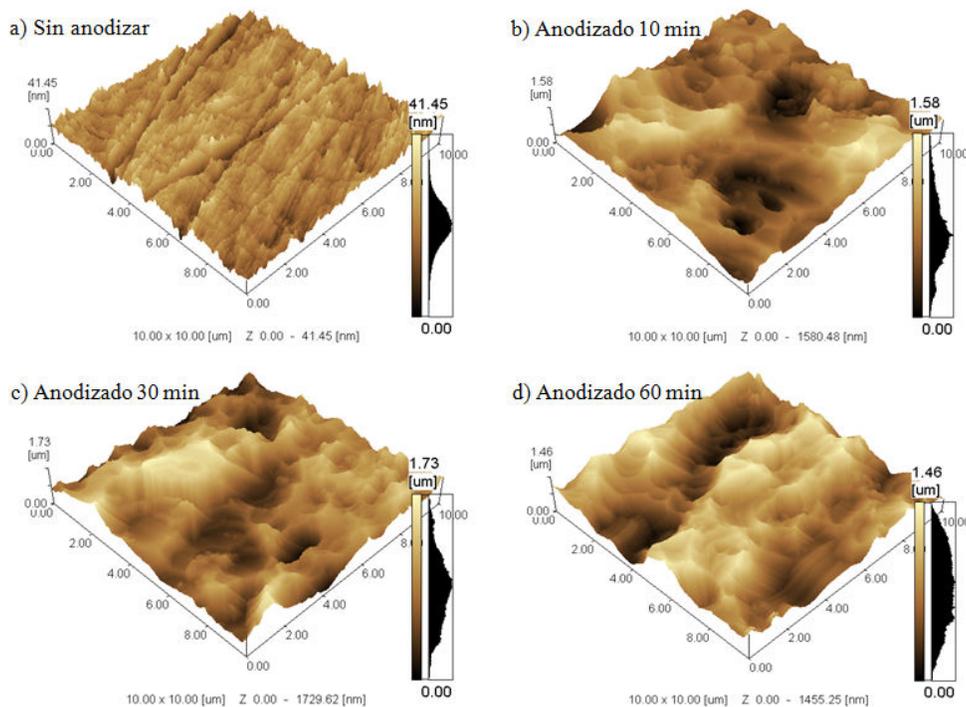


Figura 3. Rugosidad obtenida por Microscopia de Fuerza Atómica del acero inoxidable ferrítico sin anodizar y anodizado por 10, 30 y 60 min.

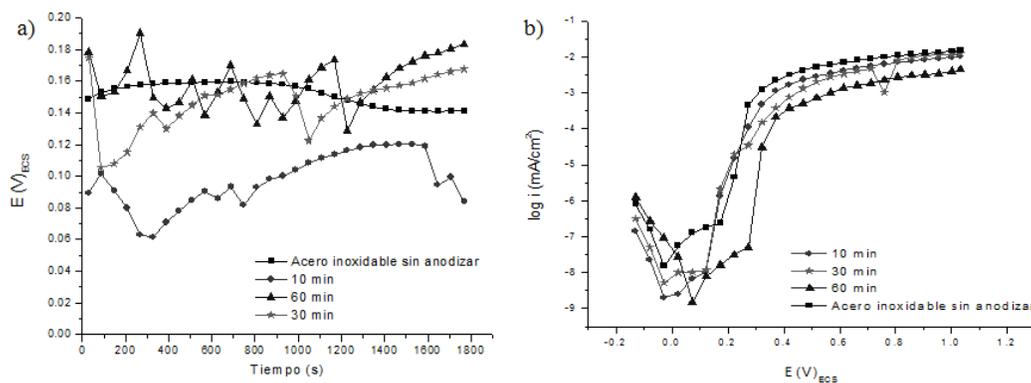


Figura 4. (a) Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP), (b) Ensayo de polarización.

Por otro lado, el aumento del tiempo de anodizado a 60 min desplazó el potencial de corrosión del acero inoxidable ferrítico hacia valores más positivos, indicando que el tiempo de anodizado pudo haber afectado el proceso de disolución, debido a que este pierde intensidad con el tiempo y facilita la formación de una mayor capa barrera.

El mismo comportamiento se observa en relación al potencial de corrosión por picadura donde las muestras anodizadas durante 10 y 30 min presentan un potencial menor que la muestra con 60 min. Los valores observados para los potenciales de corrosión por picadura están de acuerdo con los reportados en la literatura [11].

La Figura 5 presenta la formación de picaduras por corrosión en todos los sistemas estudiados, donde el sistema acero inoxidable ferrítico sin anodizar presenta una menor incidencia de picaduras en comparación a las otras muestras estudiadas.

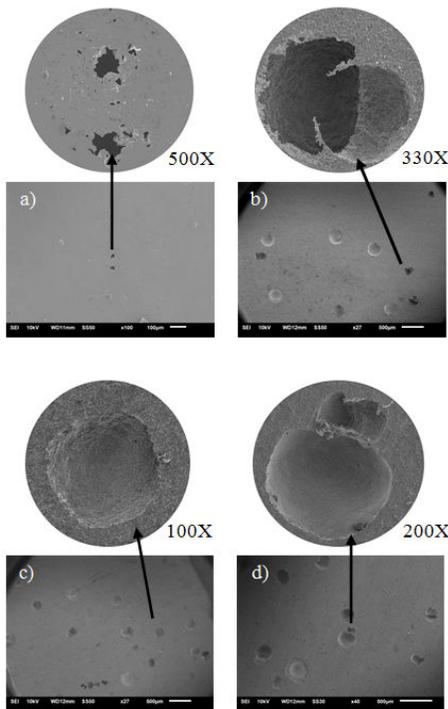


Figura 5. Análisis por MEB de las muestras del acero inoxidable ferrítico, después de realizar las pruebas electroquímicas de polarización, (a) sin anodizar (b) anodizado 10 min, (c) anodizado 30 min y (d) anodizado 60 min.

La Figura 6 muestra el gráfico de rugosidad media (Ra) en función del potencial de corrosión por picadura, la tendencia mostrada puede estar

relacionada con las imperfecciones de la superficie de la muestra. En este trabajo se esperaba que la superficie más rugosa, obtenida con 60 min de anodizado, mostrara un menor potencial de corrosión por picadura, que no se observa, debido a que el aumento de la rugosidad parece haber aumentado el potencial de corrosión por picadura. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos y probablemente el proceso de disolución se vuelve menos intenso con el tiempo de anodizado, indicando la formación de una capa barrera más gruesa que desplazaría el potencial de corrosión por picadura para valores más positivos.

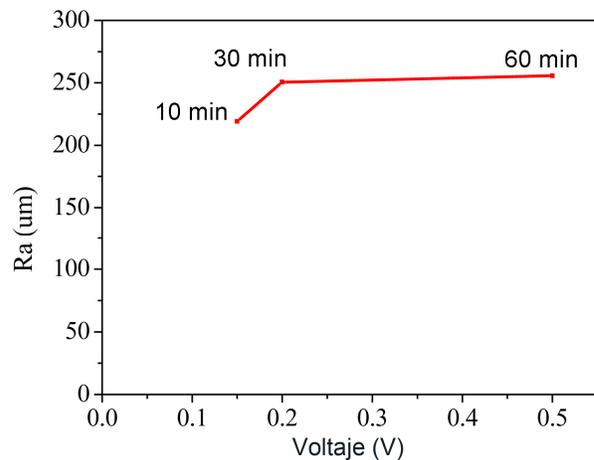


Figura 6. Relación entre Ra (μm) y potencial de corrosión por picadura para las muestras anodizadas con 10, 30 y 60 min.

4. CONCLUSIONES

Las muestras de acero inoxidable ferrítico anodizado presentan la formación de poros, con tamaños de poros semejantes para todos los tiempos de anodizado. Los valores de resistividad y conductividad encontrados fueron semejantes para todos los sistemas estudiados. El estudio realizado por AFM muestra que las superficies anodizadas presentan valores de Rz y Ra semejantes, independientemente del tiempo de anodizado. Por medio de las pruebas electroquímicas de corrosión se observó que las muestras tienen tendencia a formar picaduras, los cuales fueron inducidos por la superficie porosa obtenida durante el proceso de anodizado. De acuerdo con los resultados obtenidos, probablemente durante el proceso de anodizado la disolución fue más intensa que la formación de

óxido.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado con el apoyo de la CAPES, entidad del gobierno Brasilerero, orientado a la formación de recursos humanos, los autores agradecen también el apoyo financiero del CNPq.

6. REFERENCIAS

- [1]. Blachowski A, Cieslack J, Dubiel SM, Sepiol B, "Effect of titanium of the kinetics of σ -phase formation in a coarse-grained Fe-Cr alloy". *Intermetallics*, v.8 (8), p.963-966, 2000.
- [2]. Modenesi PJ, Balsamo P, Santana IJ, "High frequency induction welding simulation on ferritic stainless steels". *Journal of Materials Processing Technology*, v. 179 (1), p. 225-230, 2006.
- [3]. Cohen SM, "Replacements for chromium pretreatments as aluminum". *Corrosion*, v. 51 (1), p. 71-78, 1995.
- [4]. Parkhutik VP, Shershulsky VI, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum". *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.25, p.1258-1263, 1992.
- [5]. Robert S, Alwitt Boundary Technologies, Inc. Northbrook, IL 60065-0622, USA 2002.
- [6]. Evans TE, Hart AC, Skedgell AN, "The Nature of the Film on Colored Stainless Steel". *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol. 5, No. 3, pp. 108-112, 1973.
- [7]. Nunes LP, *Fundamentos de Resistência à Corrosão*, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.
- [8]. ARCELORMITTAL. Aço Inox Ferrítico. Disponível em: www.arcelormittalinoxbrasil.com.br. Accesado em julio de 2012.
- [9]. Bastidas DM, "High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells". *Revista de Metalurgia*, v.42, p.425-443, 2006.
- [10]. Banas J, Mazurkiewicz A, "The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels". *Materials Science and Engineering*, A277 p. 183-191, 2000.
- [11]. Jun S, Hongyun B, Xin L, Zhou X, "The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels". *Corrosion Science*, v.57, p. 89-98, 2012.