

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Estudo da Eficácia da Usinagem Fotoquímica dos Aços Inoxidáveis 304 e 430

Adair G. Souza^a, Carlos A. M. Ferreira^b

Abstract

The Stainless Steel, due to high corrosion resistance in oxidizing agents, is of great use in industry and as way of decoration because of its appearance and surface finish. Another use of stainless steels has been in the production of decorative products industry, commemorative plaques, honors plaques, jewelry, metallic tags and parts for micro engineering from photochemical machining process, where the metal is prepared and attacked with ferric chloride solution generating high corrosion rate of the metal in defined areas, forming parts. The purpose this research to study the stainless steels 304 and 430, as material used in the photochemical machining, attacked with ferric chloride solution at different concentrations and temperatures. For this research, anodic polarization curves were realized to know the pitting potential of the stainless steels 304 and 430 in ferric chloride solution at concentrations of 13%, 20%, 30% and 40% and temperatures of 25 °C, 35 °C and 50 °C. The images of the samples after attack with ferric chloride solution were analyzed. It is observed that the higher the concentration of the corrosive solution, and the temperature, the higher the density and size of pits formed in the samples. The tests performed show that higher the concentration of the corrosive solution and the temperature, the more efficient the photochemical machining process of stainless steels 304 and 430.

Keywords: Corrosion; Photochemical Machining; Steel 304 and 430.

Resumo

Os aços inoxidáveis por apresentar alta resistência à corrosão em meios oxidantes são de grande uso na indústria e como meio de decoração devido a sua aparência e acabamento superficial. Outra utilização dos aços inoxidáveis tem sido na indústria de confecção de produtos decorativos, placas de identificação, placas comemorativas, placas de homenagens, joias, etiquetas metálicas e de peças para micro engenharia pelo processo de usinagem fotoquímica, onde o metal é preparado e atacado com solução de cloreto férrico gerando altas taxa de corrosão no metal em áreas definidas, dando forma às peças. O presente trabalho objetiva estudar os aços 304 e 430, como material usado na usinagem fotoquímica, atacado com solução de cloreto férrico em diferentes concentrações e temperaturas. Para este trabalho, foram realizadas curvas de polarização anódica para se conhecer o potencial de pite dos aços 304 e 430 em solução de cloreto férrico nas concentrações 13%, 20%, 30% e 40% e temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C. Foram analisadas as imagens das amostras após o ataque com solução de cloreto férrico. Observa-se que quanto maior a concentração da solução corrosiva e a temperatura, maior a densidade e o tamanho dos pites formados nas amostras. Os ensaios realizados mostram que, quanto maior a concentração da solução

^a Mestre, Engenheiro Mecânico – World Inox

^b Doutor, Químico Industrial - Professor - UEZO

corrosiva e a temperatura, mais eficiente será o processo de usinagem fotoquímica dos aços 304 e 430.

Palavras-chave: Corrosão; Usinagem Fotoquímica, Aços 304 e 430.

Introdução

A usinagem fotoquímica (*PCM do inglês Photochemical Machining*) é um dos processos de usinagem não convencional (1,2,3). O processo emprega o ataque químico com o uso de uma solução corrosiva sobre áreas selecionadas (4). A técnica, como usada atualmente, é relativamente moderna e foi estabelecida como um processo industrial há, aproximadamente, cinquenta anos. O método de remoção de material na PCM é baseado numa reação de oxirredução, efetuando-se a oxidação do metal e a dissolução do metal com a formação de subprodutos solúveis (5).

Os aços inoxidáveis são utilizados atualmente na indústria para a fabricação de peças, tubulações e na fabricação de produtos de uso doméstico, tais como geladeira, fogão, etc. (6). Outra possibilidade está na indústria de confecção de produtos em chapas com alteração na superfície pelo processo de usinagem fotoquímica, o que consiste no ataque químico às chapas de aços inoxidáveis com cloreto férrico em equipamentos específicos (7). Na seleção de materiais para o uso na usinagem fotoquímica, é fundamental que seja levado em conta o custo dos aços e a facilidade de serem corroído pelo processo de ataque químico com o uso de uma solução corrosiva. O uso dos aços inoxidáveis, principalmente os aços austeníticos e ferríticos, tem sido bastante difundido quando se trata do seu uso no processo de usinagem fotoquímica (8,9,10).

O presente trabalho objetiva estudar a eficácia da usinagem fotoquímica através do ataque químico com solução de cloreto férrico, comparando-se a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis 304 e 430 como material usado para a confecção de placas de identificação, homenagens e ou decorativas, etiquetas metálicas e peças para micro engenharia. Para este trabalho foram realizadas curvas de polarização anódica para verificar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 304 e 430 (11,12).

Os resultados obtidos através das curvas de polarização anódica demonstraram que quanto maior a concentração da solução corrosiva e a temperatura, menores serão os potenciais de pite, indicando que estes aços possuem boas condições para serem corroídos no processo de usinagem fotoquímica.

Materiais e Métodos

Amostras de aço inoxidável austenítico 304 comercial na forma de barras diâmetro 10 mm, área superficial 0,785 cm² e amostras de aço inoxidável ferrítico 430 comercial na forma de chapas de 3 mm de espessura, cortadas nas dimensões de 1cm x 1cm, resultando numa área superficial de 1 cm². Às amostras foi fixado um fio de cobre de 2,5 mm. Estas, então, embutidas em resina metalográfica. Após a secagem da resina de embutimento, as amostras embutidas foram lavadas com detergente e água. Foram enxaguadas abundantemente com água destilada e secas com ar quente. As superfícies das amostras foram lixadas com lixa d'água de granulação de 320 mesh, usando lixadeira metalográfica.

Posteriormente foram determinados os potenciais de pite, obtendo-se as curvas de polarização das amostras imersas em soluções de cloreto férrico concentração variando de 13%, 20%, 30% e 40% em massa (% de massa/massa) (13,14). Para cada solução de cloreto férrico usado nos ensaios foi medido o pH. A varredura do potencial sempre se iniciou após 5 minutos de imersão. A partir do gráfico de Potencial (em mV) versus densidade de corrente (mA/cm^2) foram determinados os parâmetros eletroquímicos Potencial de Pite (E_{pite}) e Corrente de Pite (i_{pite}). Nos testes, o potencial foi variado continuamente de $-0,8$ V a $1,0$ V com a taxa de $1,0$ mV/s e nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C. As curvas de polarização foram obtidas a partir dos gráficos $E \times i$ em um equipamento potenciostato-galvanostato PGSTAT 20 da Autolab acoplado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados (15,16). Os dados de potencial aplicado e a corrente medida foram exportados para elaboração dos gráficos.

Resultados

As Figuras (1a), (1b), (1c) e (1d) apresentam as curvas características de polarização anódica linear do aço 304 obtidas em solução de cloreto férrico nas concentrações de 13%, 20%, 30% e 40% em massa e nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C.

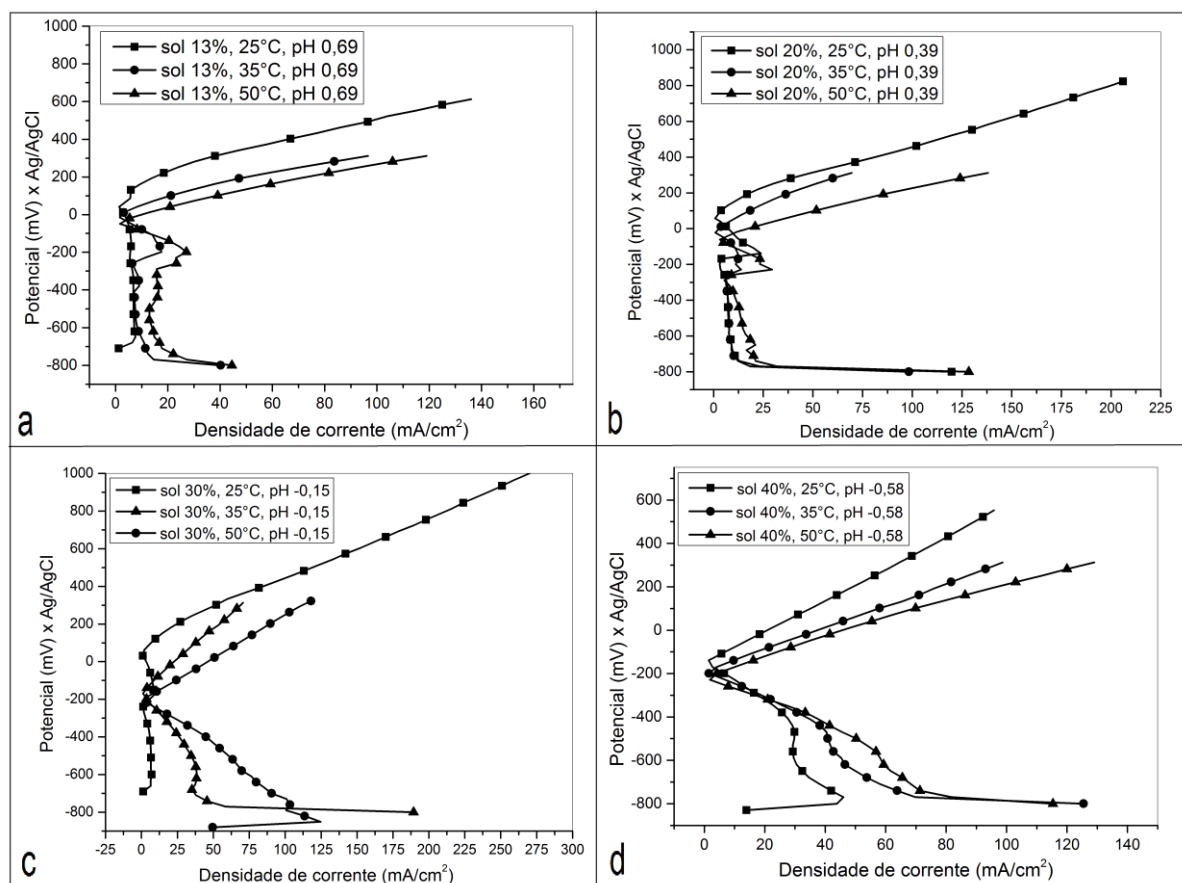


Figura 1 - Curvas de polarização anódica linear para o aço 304 em solução de cloreto férrico.

A Tabela 1 apresenta os valores de E_{pite} e i_{pite} extraídos das curvas de polarização anódica da Figura 1 para o aço inoxidável 304.

Tabela 1 - Valores de E_{pite} e i_{pite} para o aço 304 em solução de cloreto férrico, extraídos das curvas de polarização anódica da Figura 1.

Solução de FeCl_3 (em massa)	pH	Temperatura	E_{pite} (mV)	i_{pite} (mA/cm^2)
13%	0,69	25 °C	86,85	0,561
		35 °C	-14,6	1,57
		50 °C	-48,5	1,63
20%	0,39	25 °C	56,72	0,76
		35 °C	-22,5	0,835
		50 °C	-60,52	3,16
30%	-0,15	25 °C	31,59	0,936
		35 °C	-168,8	1,09
		50 °C	-188,4	3,57
40%	-0,58	25 °C	-138,7	1,47
		35 °C	-198,8	1,5
		50 °C	-228,9	1,85

As Figuras (2a), (2b), (2c) e (2d) apresentam as curvas características de polarização anódica linear do aço 430 obtidas em solução de cloreto férrico nas concentrações de 13%, 20%, 30% e 40% em massa e nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C.

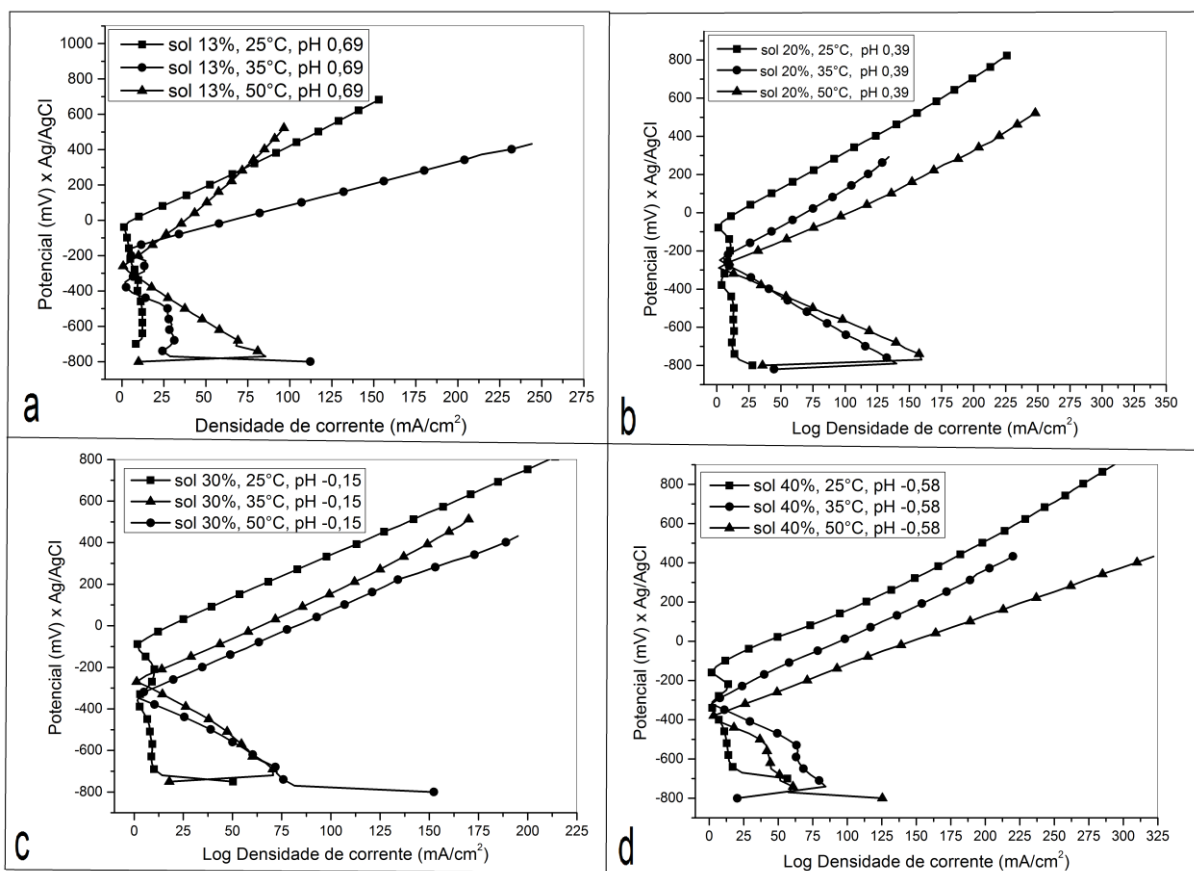


Figura 2 - Curvas de polarização anódica linear para o aço 430 em solução de cloreto férrico.

A Tabela 2 apresenta os valores de E_{pite} e i_{pite} extraídos das curvas de polarização anódica da Figura 2.

Tabela 2 - Valores de E_{pite} e i_{pite} para o aço 430 em solução de cloreto férrico, extraídos das curvas de polarização anódica da Figura 2.

Solução de FeCl ₃ (em massa)	pH	Temperatura	E_{pite} (mV)	i_{pite} (mA/cm ²)
13%	0,69	25°C	-38,8	1,25
		35°C	-168,8	2,65
		50°C	-258,9	0,73
20%	0,39	25°C	-78,58	1,38
		35°C	-248,6	2,47
		50°C	-289	1,59
30%	-0,15	25°C	-88,65	1,75
		35°C	-269	1,27
		50°C	-349,1	2,52
40%	-0,58	25°C	-159	1,82
		35°C	-319,1	1,83
		50°C	-379,2	3,25

A Figura 3 mostra as imagens dos pites que foram formados nas amostras do aço 304 durante os ensaios de polarização anódica.

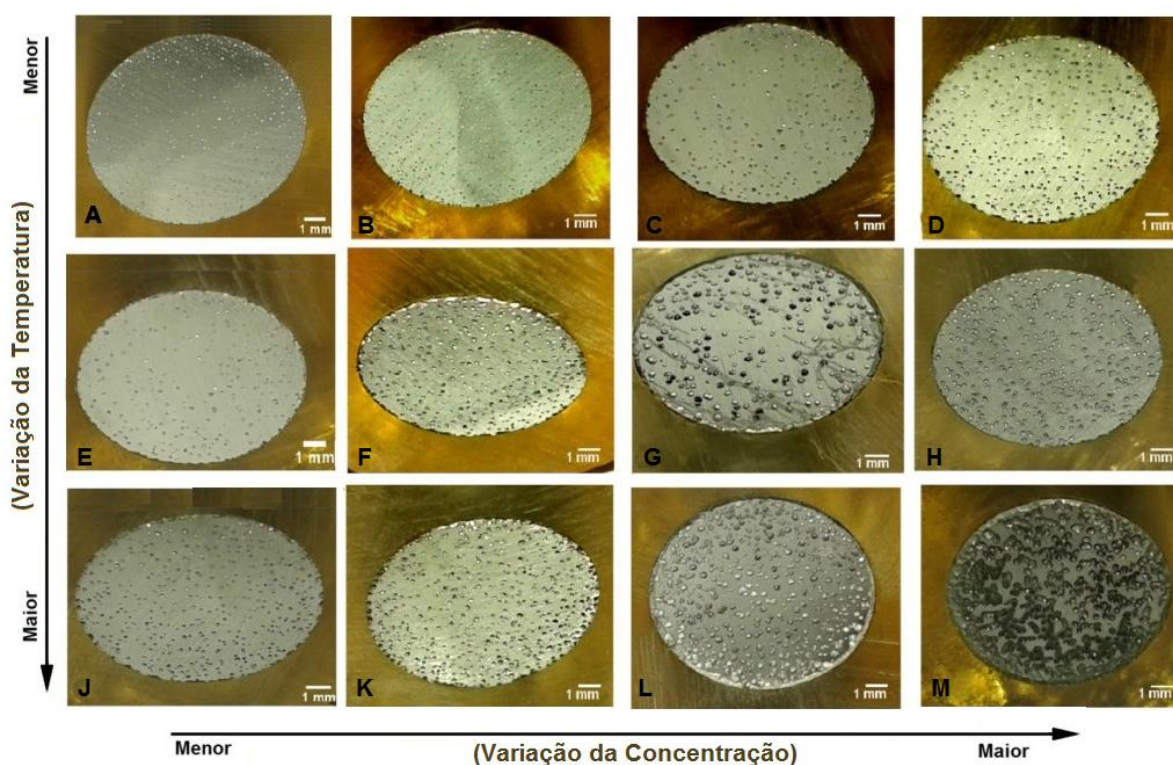


Figura 3 – Imagens dos pites formado no aço 304 em ensaio de polarização anódica em solução de cloreto férrico (% em massa). (A) T=25°C, solução 13% e pH 0,69. (B) T=25°C, solução 20% e pH

0,39 (C) T=25°C, solução 30% e pH -0,15. (D) T=25°C, solução 40% e pH -0,58. (E) T=35°C, solução 13% e pH 0,69. (F) T=35°C, solução 20% e pH 0,39 (G) T=35°C, solução 30% e pH -0,15. (H) T=35°C, solução 40% e pH -0,58. (J) T=50°C, solução 13% e pH 0,69. (K) T=50°C, solução 20% e pH 0,39 (L) T=50°C, solução 30% e pH -0,15. (M) T=50°C, solução 40% e pH -0,58.

A Figura 4 mostra as imagens dos pites que foram formados nas amostras do aço 430 durante os ensaios de polarização anódica.

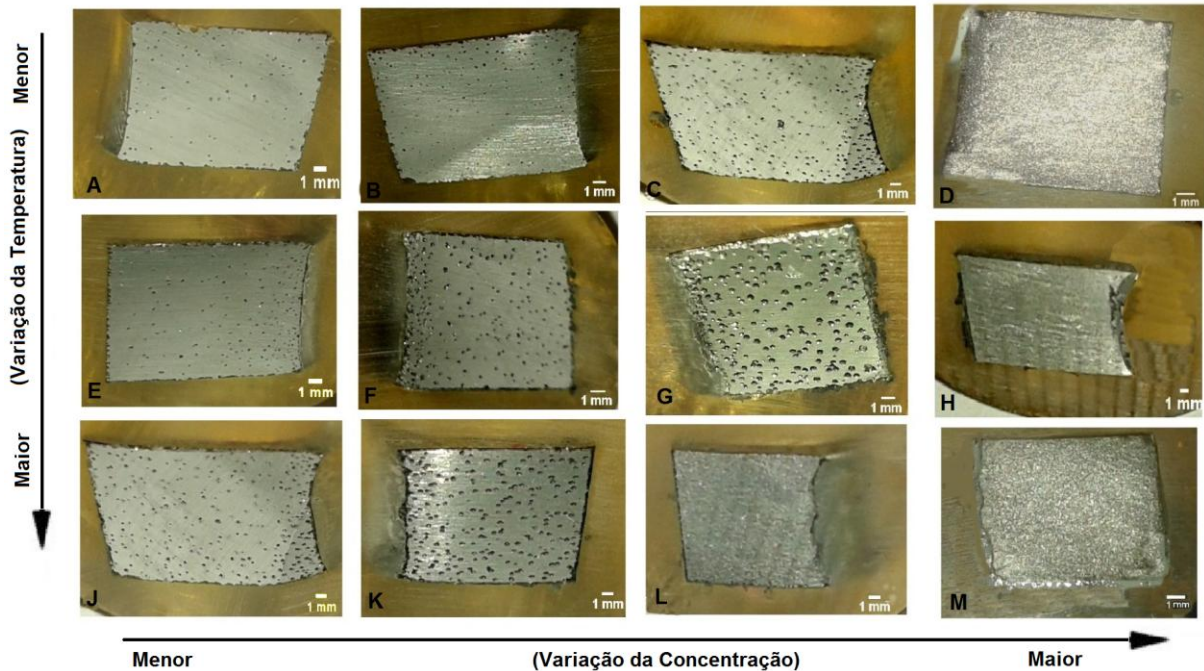


Figura 4 – Imagens dos pites formado no aço 430 em ensaio de polarização anódica em solução de cloreto férrico (% em massa). (A) T=25°C, solução 13% e pH 0,69. (B) T=25°C, solução 20% e pH 0,39 (C) T=25°C, solução 30% e pH -0,15. (D) T=25°C, solução 40% e pH -0,58. (E) T=35°C, solução 13% e pH 0,69. (F) T=35°C, solução 20% e pH 0,39 (G) T=35°C, solução 30% e pH -0,15. (H) T=35°C, solução 40% e pH -0,58. (J) T=50°C, solução 13% e pH 0,69. (K) T=50°C, solução 20% e pH 0,39 (L) T=50°C, solução 30% e pH -0,15. (M) T=50°C, solução 40% e pH -0,58.

A Figura 5 apresenta a variação do valor de E_{pite} em relação à variação da concentração da solução de cloreto férrico de 13%, 20%, 30% e 40% para os aços 304 e 430 nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C.

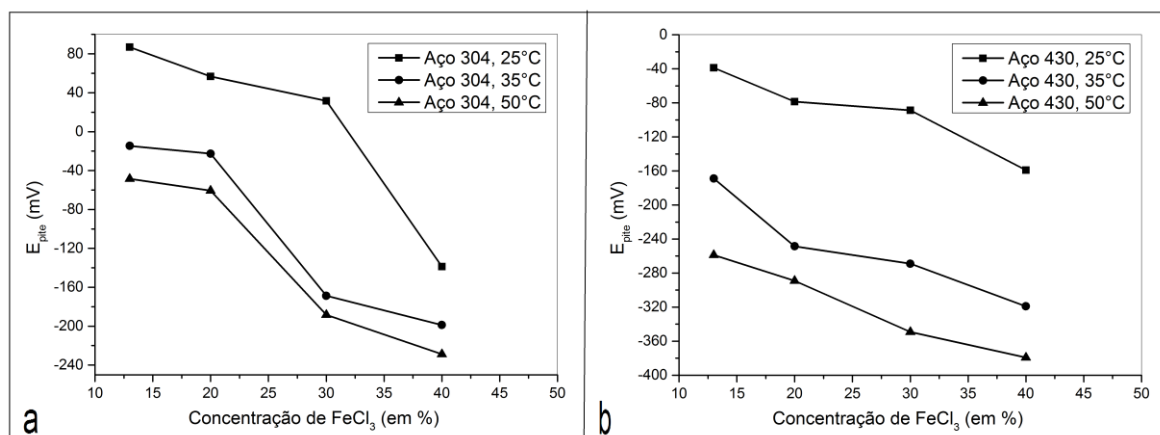


Figura 5 - Variação do valor de E_{pite} em solução de cloreto férrico, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50 °C para os aços 304 e 430.

Discussão

Conforme as Tabelas 1 e 2, quanto maior a concentração da solução corrosiva e as temperaturas, menores serão os valores de E_{pite} . O aço 430, por ser de menor resistência a corrosão quando em contato com a solução de cloreto férrico, apresenta valores de E_{pite} menor conforme Tabela 2, enquanto o aço 304 por ser de maior resistência, apresenta valores de E_{pite} maior conforme Tabela 1.

Observa-se para o aço 304, que após a quebra da camada passiva ocorreu a formação de pite conforme as Figuras (3A), (3B), (3C), (3D), (3E), (3F), (3G), (3H), (3J), (3K), (3L) e (3M). (19, 20).

O aço 430 por ser de menor resistência a corrosão em contato com a solução de cloreto férrico, após a quebra da camada passiva ocorreu a formação de pite conforme as Figuras (4A), (4B) (4C) (4D) (4E) (4F) (4G) e (4H) e corrosão uniforme conforme as Figuras (4J), (4K), (4L) e (4M). Observa-se que a corrosão uniforme somente ocorreu para a concentração de 30% e temperatura de 50 °C (Figura 4J) e na concentração de 40% nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 50°C (Figura 4K, 4L e 4M).

As análises das imagens das Figuras 3 e 4 mostram um aumento contínuo da densidade de pites conforme o aumento da concentração da solução de cloreto férrico (indicado pela seta da esquerda para a direita nas Figuras 3 e 4) e o aumento da temperatura (indicado pela seta de cima para baixo nas Figuras 3 e 4).

Quando ocorre a formação dos pites, implica que o produto corrosivo destruiu a camada passiva responsável pela proteção do aço contra a corrosão, onde o material ensaiado passa do regime passivo para o regime tranpassivo (17, 18). Em ambas as curvas das Figuras 1 e 2, observa-se a mudança da região passiva para a região tranpassiva, com o disparo da corrente de polarização que se mantém linear.

O aumento contínuo da densidade de pites, conforme observado nas Figuras 3 e 4, indica que a integridade da camada passiva é fortemente afetada pelo alto teor de cloreto presente na solução de cloreto férrico, isto é, a resistência da camada passiva diminui quando o teor de cloreto aumenta. A quebra da passividade é mais favorável a maiores concentrações devido a mais alta pressão e densidade de íons de cloretos sobre a superfície da liga (21).

Observa-se nas curvas da Figura 5a, que ocorre uma grande variação do valor do E_{pite} da curva do Aço 304, 25 °C para a curva do Aço 304, 35 °C, enquanto que a variação da curva do Aço 304, 35 °C para a curva do Aço 304, 50 °C a variação do E_{pite} é menor. O mesmo observa-se para o aço 430, uma grande variação do valor do E_{pite} da curva do Aço 430, 25 °C para a curva do Aço 430, 35°C, enquanto que a variação da curva do Aço 430, 35°C para a curva do Aço 430, 50°C a variação do E_{pite} é menor como mostrado na Figura 5b. Isto demonstra que para o processo de usinagem fotoquímica é mais viável que o processo de ataque com o uso de solução de cloreto férrico seja realizado em temperaturas acima de 35 °C (acima de 35 °C a continuidade da queda do E_{pite} é baixa).

Conclusão

Ambos os aços apresentaram o mesmo comportamento durante os ensaios, porém com valores diferentes devido à diferença de resistência entre os dois aços estudados.

Conforme as análises das curvas de polarização anódica apresentada nas Figuras 1 e 2, resumido nas Tabelas 1 e 2 para os aços 304 e 430, quanto maior a temperatura e a concentração da solução de cloreto férrico, menores serão os valores dos E_{pite} . A densidade e o tamanho dos pites nos aços 304 e 430 apresentados nas Figuras 3 e 4 aumentaram conforme ocorreu o aumento da concentração da solução de cloreto férrico e da temperatura.

Os valores baixos do E_{pite} nas Tabelas 1 e 2 indicam que a corrosão da superfície exposta dos aços 304 e 430 atacadas com solução de cloreto férrico ocorrerá rápido, gerando superfícies em baixo relevo dando forma a peça desejada. Quanto mais rápido ocorrer o ataque da superfície pela ação da solução de cloreto férrico, mais eficiente será o processo de usinagem fotoquímica dos aços 304 e 430.

O aço 430 possui menor resistência ao ataque com cloreto férrico devido este aço ser do tipo ferrítico com menor teor de cromo e nenhum níquel na sua composição, tornando este aço de menor resistência ao ataque com a solução de cloreto férrico, enquanto o aço 304 é do tipo austenítico, possuindo cromo e níquel na sua composição, o que torna este aço mais resistente ao ataque com solução de cloreto férrico quando comparado com o aço 430.

Pela Figura 5 conclui-se que o processo de usinagem fotoquímica do aço inoxidável 304 e 430 terá uma melhor eficiência a partir da temperatura de 35 °C, onde verifica-se que a partir desta temperatura a queda do E_{pite} é menor.

Referências

- (1) WEI, Wang, DI, Zhu, ALLEN, David. M, ALMOND, HeatherJ. A. Non-traditional Machining Techniques for Fabricating Metal Aerospace Filters. Chinese Journal of Aeronautics v.21, p.441-447, 2008.
- (2) EL-HOFY, Hassan. Advanced Machining Processes. Nontraditional and Hybrid Machining Processes. Egypt. McGraw-Hill, 2005. 253p.
- (3) ABATE, Kenneth. Photochemical Etching of Metals. BMC Industries – Metal Finishing, Cortland, N.Y, 1997.
- (4) DAVIS P.J. ; OVERTURF G. E., Chemical machining as a precision material process: Work performed under the auspices of the US Department of Energy by the Lawrence Livermore National Laboratory under. US, v. 8, p. 67-71, 1986.
- (5) ALLEN, David. M. Photochemical Machining: From Manufacturing's Best Kept Secret to a \$6 Billion per annum, Rapid Manufacturing Process. CIRP Journal of Manufacturing Systems, UK. 2005.
- (6) CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação. São Paulo: Acelor Mital Inox Brasil, 2008.
- (7) ALLEN, David M; ALMOND, H. J. A. Characterization of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining. Journal of Materials Processing Technology, UK, v.149, p. 238–245, 2004.
- (8) TEHRANI, A. Fadaei ; IMANIAN, E. A new etchant for the chemical machining of St304. Journal of Materials Processing Technology, USA, v. 149, p. 404-408, 2004.
- (9) AL-ETHARI, Haydar A. H; ALSULTANI, Kadhim Finteel; DAKHIL, Nasreen F. Variables Affecting the Chemical Machining of Stainless Steel 420. International Journal of Engineering and Innovative Technology, v. 3, p.210-216, 2013.
- (10) KARJALAINEN, Pentti e HERTZMAN, Staffan. European Stainless Steel. 6° European Stainless Steel Conference, Science and Market; Helsinki, Finland; Jernkontoret, 2008. 842p.

-
- (11) GENTIL, V. Corrosão. 6ed. Rio de Janeiro. LTC, 2011. 373p.
 - (12) GEMELLI, Enori. Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização. Ed. 3. Rio de Janeiro: LTC, 2001.183p.
 - (13) ÇAKIR, O. Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant. *Journal of Materials Processing Technology*, Turkey. v. 175, p. 63-68, 2006.
 - (14) BRUZZONE, A. A. G e REVERBERI, A.P. An Experimental Evaluation of an Etching Simulation Model for Photochemical Machining. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, v. 59, p. 255–258, 2010.
 - (15) Princeton Applied Research. Electrochemical Instruments Division: Electrochemistry and Corrosion Overview and techniques. Application Note CORR-4. <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>
 - (16) Princeton Applied Research. Electrochemical Instruments Division: Electrochemistry and Corrosion Overview and techniques. Application Note CORR-1. <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>
 - (17) CROOKES, Roger. Pickling and Passivating Steel –Materials and Applications Series, V 4, 2ed. Euro Inox, 2007.
 - (18) RIVIE, R. Winston. Uhlig's Corrosion Handbook, 3 ed. US. Wiley, 2011. 1296p.
 - (19) FONG-YUAN Ma. Corrosive Effects of Chlorides on Metals, Pitting Corrosion, Prof. Nasr Bensalah (Ed.), InTech, 2012. Disponível no site: <http://www.intechopen.com/books/pitting-corrosion/corrosive-effects-of-chlorides-on-metals>.
 - (20) KHATAK, H. S. e RAJ, Baldev. Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring. 1 ed. India, Alpha Science, 2002. 388p.
 - (21) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., Pitting Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1986.