

POLIMENTO ELETROQUÍMICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304 EM SOLUÇÃO CONCENTRADA DE ÁCIDOS SULFÚRICO E CRÔMICO¹

Marta Ribeiro dos Santos²
Michelle Cristiane da Silva Duarte³
Rosa Maria Rabelo Junqueira³

Resumo

Neste trabalho, foram realizados estudos sobre o uso de uma solução 2,5M CrO₃ + 5,0M H₂SO₄, utilizada no processo de coloração industrial de aços inoxidáveis, como solução eletrolítica para efetuar eletropolimento desses materiais. Foram avaliados os efeitos da temperatura e do tempo de polimento sobre a refletância, rugosidade e resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 com acabamento superficial tipo BB (*Bright Buffing*). Foi observado que o polimento realizado à temperatura ambiente aumentou a refletividade do aço. A rugosidade das amostras polidas em relação ao material como recebido aumentou embora tenha apresentado grande dispersão. O polimento eletroquímico na solução sulfocrômica não modificou a resistência à corrosão do aço ABNT 304.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico; Polimento eletrolítico; Solução sulfocrômica; Resistência à corrosão.

ELETROPOLISHING OF ABNT 304 STAINLESS STEEL IN CONCENTRATED SOLUTION OF SULFURIC AND CHROMIC ACIDS

Abstract

In this work, the use of an 2.5M CrO₃ + 5.0M H₂SO₄ electrolytic solution, employed in electrochemical coloration of stainless steels, was evaluated as electrolyte for electropolishing these materials. The effect of time and temperature polishing on the reflectance, roughness and corrosion resistance of a Bright Buffing ABNT 304 stainless steel were investigated. It was shown that the reflectivity was improved when the steel was electropolished at room temperature. The surface roughness of the polished samples have increased when compared with the "as received" sample., even though a high data scattering was observed. A comparison between the material corrosion resistance before and after the electropolishing was performed and it was observed that this process did not influence the corrosion resistance of the AISI 304 stainless steel.

Key words: Austenitic stainless steel; Electrolytic polishing; Sulphochromic solution; Corrosion resistance.

¹ Contribuição técnica ao 46º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 27 a 30 de outubro de 2009, Santos, SP.

² Doutor, Pesquisador em Ciência e Tecnologia da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC

³ Aluna de mestrado da Rede Temática de Engenharia de Materiais – REDEMAT- UFOP-CETEC

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis da série ABNT 304 apresentam vasta aplicação em vários setores do mercado, sendo extensivamente utilizados na arquitetura para revestimentos internos e externos devido à alta resistência mecânica e à corrosão. As possibilidades de aplicação são ainda mais ampliadas quando se usam acabamentos superficiais diferentes, que variam entre os escovados e polidos mecanicamente que podem ainda ser coloridos eletroquimicamente, a partir do crescimento de filmes de interferência sobre a superfície da liga, o que provoca a sensação de cor quando interagem com a luz.⁽¹⁾

De acordo com a literatura,⁽²⁾ a qualidade da cor obtida nos aços inoxidáveis é bastante dependente do estado inicial da superfície, que pode ser modificado por algum tipo de polimento. A escolha do método de polimento depende tanto do acabamento final desejado como da dureza e da microestrutura do material a ser polido. Em materiais que apresentam microestrutura bifásica, as fases presentes são polidas a taxas diferentes levando a um ataque preferencial de uma delas.⁽³⁾

Os aços inoxidáveis ABNT 304 são metaestáveis em relação à transformação martensítica⁽⁴⁻⁷⁾ e quando submetidos a algum tipo de deformação a fase austenítica se transforma em martensita. Alguns acabamentos superficiais dos aços inoxidáveis de alta refletividade são obtidos por polimento mecânico e levam à formação da martensita induzida por deformação, indução de tensões residuais, riscos e outros danos superficiais. Em se tratando do processo de coloração do aço inoxidável austenítico com acabamento mecânico polido, a presença da martensita pode provocar o aparecimento de manchas, afetando a qualidade final do produto. A eliminação dessa martensita pode ser feita por uma operação de polimento eletrolítico que também pode elevar a refletividade do material antes da etapa de coloração e aumentar a sua resistência à corrosão.⁽⁸⁾

O eletropolimento é um processo de dissolução anódica de um metal usando uma reação eletroquímica para produzir superfícies mais planas, brilhantes e reflexivas e com melhor resistência à corrosão⁽⁸⁾. Isso é feito quando o material a ser polido é carregado positivamente tornando-se o anodo em uma célula eletrolítica.^(8,9) As superfícies brilhantes são obtidas, primeiramente, por um processo de nivelamento, no qual asperezas com rugosidades maiores que $1\mu\text{m}$ são eliminadas e em seguida, uma etapa de abrillantamento que está relacionada à remoção de irregularidades com rugosidades de aproximadamente $0,01\mu\text{m}$.^(3,8) Entretanto, apesar de apresentarem alto brilho e refletância, as superfícies polidas eletroliticamente tendem a apresentar ondulações que restringem o seu uso em várias aplicações.⁽³⁾

A literatura relata que há dois mecanismos de eletropolimento que dependem do meio eletrolítico e do material a ser polido: uma relação linear na qual o polimento ocorre sobre uma faixa extensa e contínua de valores de densidade de corrente e tensão⁽³⁾ e uma mais complexa, encontrada com mais frequência na literatura^(2,8-10) em que cinco regiões são perfeitamente distinguíveis nas curvas de densidade de corrente-tensão sendo que o polimento ocorre em um patamar onde a densidade de corrente permanece constante.

Salienta-se que no eletropolimento, as soluções são comumente ácidas e viscosas para favorecer a formação do filme de oxidação. No entanto, há estudos na literatura, que atestam que o aço inoxidável ABNT 304 pode ser polido em uma solução fortemente oxidante de ácido sulfúrico e óxido crômico usada originalmente para coloração eletroquímica do aço inoxidável. A possibilidade de se utilizar a

mesma solução para o eletropolimento e coloração é uma alternativa tecnológica altamente favorável e de grande apelo industrial.⁽²⁾

O objetivo desse trabalho foi analisar as características do eletropolimento do aço inoxidável austenítico em uma solução concentrada de ácidos sulfúrico e crômico em termos de densidade de corrente, tempo de polimento, temperatura da solução eletrolítica, rugosidade, refletividade e aparência superficiais e resistência à corrosão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foi utilizado nesse estudo um aço inoxidável austenítico ABNT 304 comercial com acabamento do tipo *Bright Buffing* (polimento feito com granas que variam entre 400 e 800# que resulta em um material já muito brilhante com classificação No. 7 da Norma ASTM A-480⁽¹³⁾) e cuja composição química é apresentada na Tabela 1. O material foi recebido na forma de chapas de 0,6mm de espessura.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável austenítico 304BB estudado

Elemento	C	N ₂	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Mo
Teor(% em massa)	0,034	0,039	0,360	0,910	18,100	8,090	0,001	0,035	0,030

2.2 Polimento Eletroquímico

Amostras do aço ABNT 304BB, com áreas de 1 cm², usadas como anodo, foram embutidas em resina de poliéster para isolar uma de suas faces e, submetidas a polimento eletroquímico no estado como recebido em solução 2,5 M CrO₃ e 5,0 M H₂SO₄. Uma chapa de aço inoxidável austenítico de 4x3cm² de área foi usada como catodo. A distância entre os eletrodos imersos na solução eletrolítica foi mantida em 5 mm. O eletropolimento foi realizado em três níveis de temperatura da solução de polimento (25°C, 55°C e 85 °C), que foi mantida sob constante agitação durante as operações, em tempos que variaram entre 30s e 600 s. Durante o polimento eletrolítico, foram coletados dados de tensão e densidade de corrente utilizando-se uma fonte de tensão *HP 6632A System DC Power Supply* para a construção da curva de polimento do aço inoxidável 304BB na solução de polimento.

2.3 Refletância

A avaliação da qualidade do polimento foi verificada por medições da refletância espectral realizada em espectrômetro da *Hunter Lab* modelo *Color Quest II*, com varredura de comprimento de onda na região do visível (400 nm a 700 nm).

2.4 Rugosidade

As rugosidades superficiais, os perfis de rugosidade e as imagens topográficas do aço 304BB, antes e após o polimento eletrolítico, foram obtidos em um perfilômetro *Taylor-Hobson*, modelo *Form Talysurf* série 2. As medidas foram realizadas em uma área de 0,5x0,5 cm² localizada no centro das amostras.

2.5 Avaliação da Resistência à Corrosão Eletroquímica

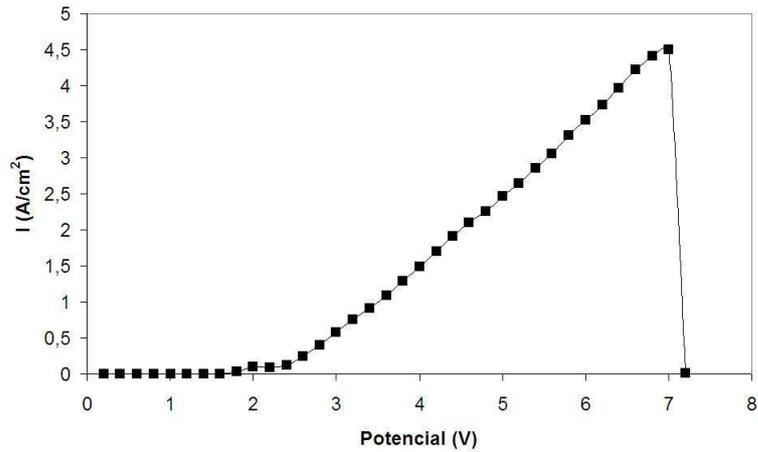
Os estudos de corrosão eletroquímica foram realizados em amostras do aço antes e após o polimento eletroquímico a partir de ensaios de polarização potenciodinâmica em solução desaerada de NaCl 3% a 25°C, utilizando um sistema potencióstato/galvanostato *Autolab* PGSTAT 20, *Eco Chemie*. Para realização destes testes, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era representado pelas amostras de aço inoxidável com área de 1 cm², o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl 3 M e o contra-eletrodo por um fio de platina. Os dados da medição da corrosão foram obtidos na faixa de potencial situada entre -0,6 V e 1,2 V a uma taxa de 10 mV/s.

2.6 Análise da Morfologia Superficial dos Aços

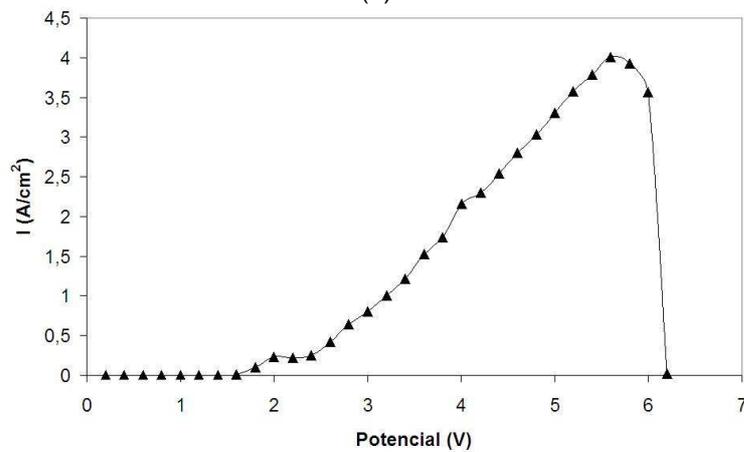
A análise da superfície do aço, nas condições como recebido e polido, foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura modelo *JCXA-733* de fabricação da *JEOL*. Imagens de elétrons secundários utilizando um potencial de aceleração de 25 KV foram adquiridas com ampliações de 1000X.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

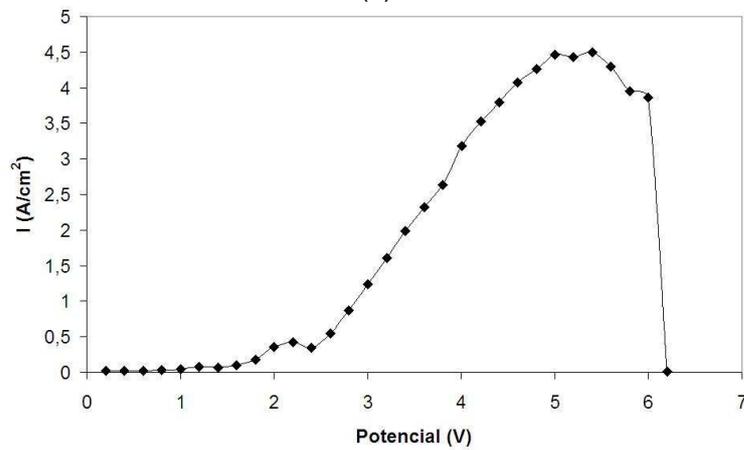
Os gráficos da Figura 1a, 1b e 1c apresentam as curvas típicas de densidade de corrente em função da potencial de eletrodo obtidas no eletropolimento do aço inoxidável 304BB em solução sulfo-crômica nas temperaturas de 25°C, 55°C e 85 °C, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Curvas de eletropolimento do aço 304BB em solução sulfo-crômica a 25°C (a), 55°C (b) e 85°C (c).

Não se observam nas curvas patamares característicos de regiões de ataque químico, polimento e de formação de pite comumente observadas nas curvas de polimento eletrolítico,⁽³⁾ mas uma variação linear ascendente seguido de um máximo onde o polimento ocorreu pontualmente nos níveis mais elevados de densidade de corrente e tensão após os quais as amostras apresentaram corrosão generalizada ficando completamente destruídas ao final do ensaio de polimento. Conforme relatado na literatura,^(3,11) esse comportamento pode estar relacionado ao fato de a solução sulfocrômica ser extremamente oxidante o que poderia ter impedido a

formação do filme viscoso na superfície do metal por onde ocorreria a etapa limitante de transporte de massa (o patamar de polimento), causando o ataque do metal em quase toda a faixa de corrente e potencial avaliada. O abrilhantamento da superfície só foi obtido em densidades de corrente mais elevadas. A partir desses valores, observou-se a completa dissolução do material, condição característica da corrosão generalizada causada pela presença do ácido sulfúrico na solução eletrolítica utilizada no estudo. Esse resultado mostra que o efeito do eletropolimento do aço inoxidável austenítico na solução sulfocrômica só foi efetivo quando uma alta densidade de corrente foi aplicada.

Os valores de densidade de corrente e tensão nos quais ocorreu o polimento nas temperaturas avaliadas são apresentados na Tabela 2, onde pode-se observar uma ligeira queda do potencial com o aumento da temperatura. Entretanto, a variação da temperatura não afetou a tendência da curva de polimento do aço, tendo permanecido essencialmente a mesma nas três temperaturas avaliadas.

Tabela 2. Relações entre densidade de corrente e tensão obtidas no polimento eletrolítico do aço inoxidável 304BB nas temperaturas de 25°C, 55°C e 85°C

T (°C)	I (A/cm ²)	Potencial
25	4,4±0,1	6,5±0,5
55	4,2±0,3	5,5±0,1
85	4,6±0,1	5,3±0,4

O aspecto da superfície do aço na condição “como recebido” é apresentado na Figura 2, mostrando uma microestrutura constituída de grãos austeníticos equiaxiais. Nessa condição, o aço apresentou refletância máxima da ordem de 54% e sua rugosidade média é (Ra) de 0,05 µm.

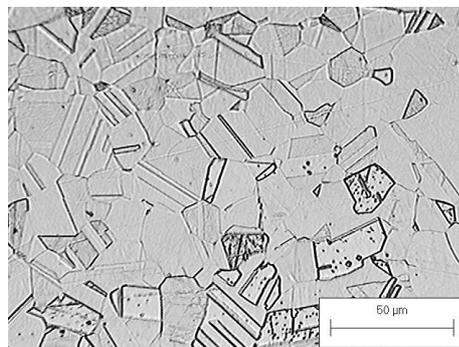


Figura 2: Microestrutura do aço inoxidável austenítico 304BB como recebido.

As imagens da Figura 3 ilustram o aspecto da superfície do aço inoxidável 304BB antes e após o polimento eletrolítico nos tempos de 120 s a 25°C, 60s a 55°C e 600s a 85°C. Nas Figura 4, 5 e 6, são apresentados, respectivamente, os valores de refletância máxima, as imagens topográficas e a evolução da rugosidade superficial com a temperatura para todos os tempos de polimento ensaiados.

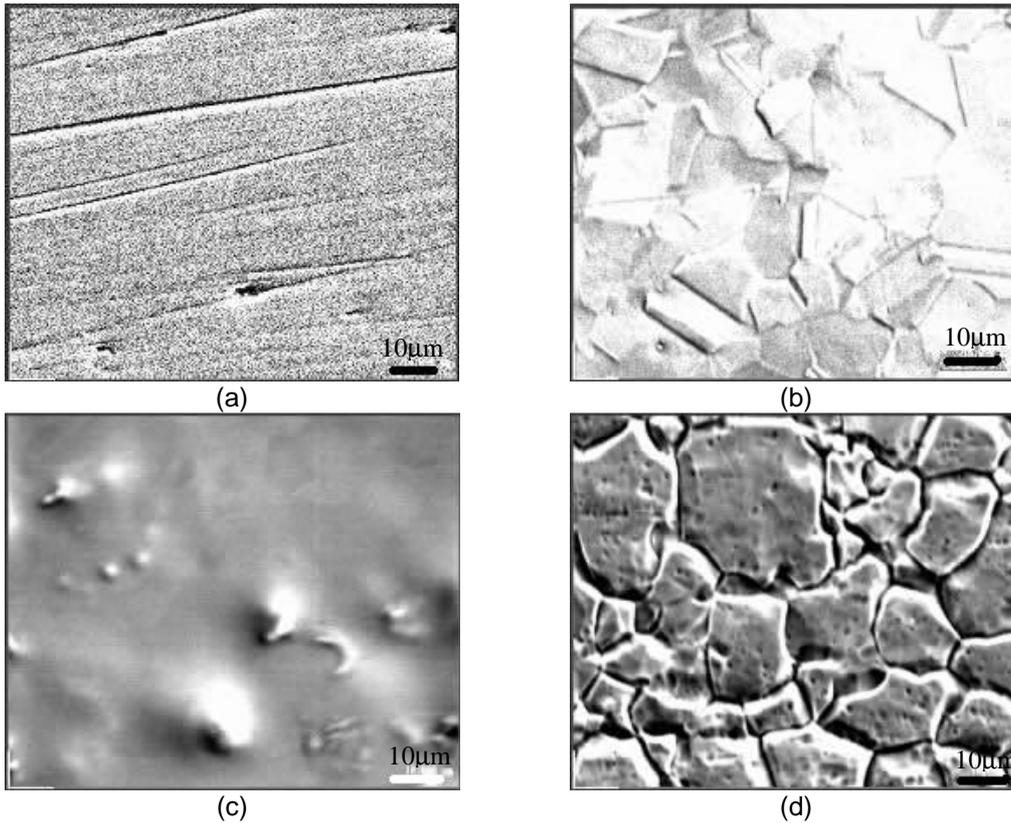


Figura 3: Micrografias eletônicas de varredura de amostras do aço 304BB antes do polimento (a) e polidas a 25°C por 120 s (b), a 55°C por 60 s (c) e a 85°C por 600 s (d).

Os resultados de refletância (Figura 4) sugerem que as amostras ficaram mais brilhantes que a original (refletância máxima para um tempo de polimento igual a zero) quando foram polidas à 25°C. Entretanto, o polimento realizado nas temperaturas de 55°C e 85°C contribui pouco para o aumento da refletância das amostras quando comparadas com a original, e em certas condições, até diminuiu. Esse resultado pode estar relacionado ao estado da superfície em função do polimento. Nas micrografias apresentadas na Figura 3, são observados com nitidez os contornos de grãos austeníticos no polimento realizado à 25°C (Figura 3b), o que não se observa nas Figuras 3a, 3c e 3d. Não são visualizadas na micrografia da Figura 3b as protuberâncias presentes nas superfícies das amostras polidas na temperatura de 55°C (Figura 3c), nas quais os valores de refletância foram mais baixos o que impossibilita a visualização nítida da microestrutura do metal. Como relatado na literatura,^(8,11) acredita-se que a possibilidade de observação da microestrutura após o polimento em uma superfície mais homogênea parece ser a condição ideal para que se alcance uma superfície mais brilhante e reflexiva. Nessa condição, a camada de óxido da superfície do aço inoxidável foi completamente retirada e o polimento foi efetuado. Essa situação foi alcançada para as todas as amostras polidas a 25°C e em certos tempos de polimento para aquelas cujo polimento foi realizado nas temperaturas de 55°C e 85°C cujo valor de refletância se assemelhou ao obtido para as amostras polidas a 25°C, conforme pode ser constatado na Figura 4.

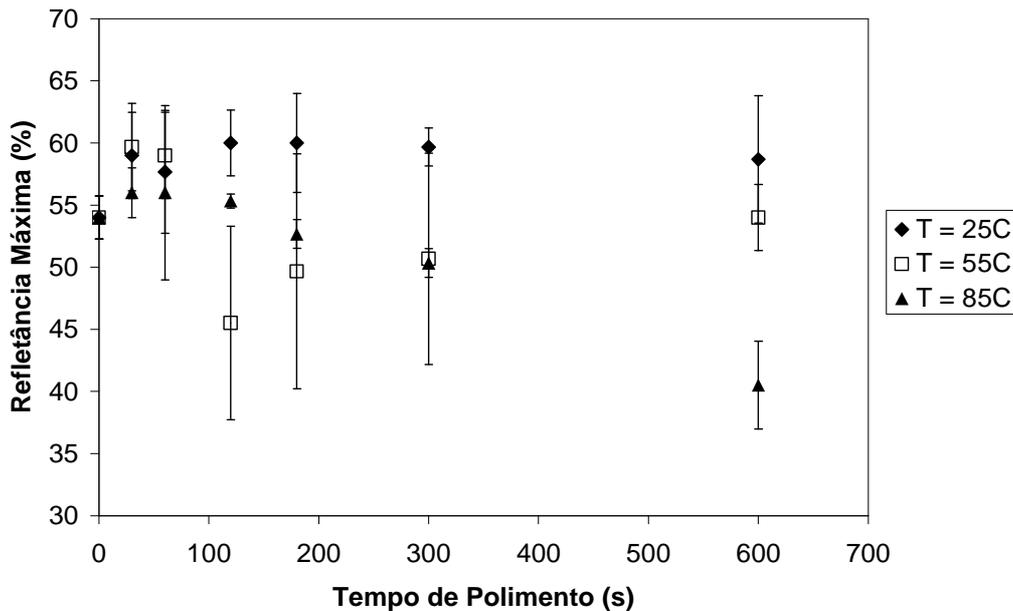


Figura 4. Valores de refletância máxima medidos nas amostras polidas nas temperaturas de 25°C, 55°C e 85°C e nos tempos que variaram entre 30 e 60 0s.

Pode-se considerar que o tempo de polimento exerceu pouco efeito sobre a intensificação da refletância máxima das amostras polidas a 25°C. No entanto, o mesmo não ocorreu nas outras temperaturas de polimento, cujos valores foram inferiores aos apresentados pelas amostras polidas na temperatura de 25°C e até mesmo pela amostra original sem polimento (Figura 4). Esse resultado pode ser decorrente do fato de que com a elevação da temperatura, o efeito do eletropolimento se tornou mais ativo atacando com maior severidade os contornos dos grãos, conforme se vê na micrografia da superfície da amostra polida a 85°C por 600 s (Figura 3d), deixando a superfície menos plana. Outro efeito da temperatura e do tempo de polimento foi a formação de ondulações observadas na superfície das amostras (Figura 5) evidencia essa abordagem na literatura.⁽³⁾ Essas ondulações também podem ter contribuído para reduzir a refletância das amostras por aumentar o espalhamento da luz refletida.

Em relação ao valor de rugosidade da amostra como recebida ($R_a=0,05\mu\text{m}$), o polimento eletrolítico parece ter provocado um aumento de R_a no aço 304BB, como se verifica pelos valores apresentados no gráfico da Figura 6. De acordo com a literatura, a rugosidade superficial inicial do metal influencia a qualidade final da superfície da amostra após o eletropolimento. Ademais, o polimento eletrolítico em si apresenta capacidade limitada de reduzir a rugosidade superficial do material sem que o mesmo tenha sido submetido a um polimento mecânico prévio com abrasivos.⁽⁸⁾ A variação apresentada pelos valores de rugosidade medidos após o polimento (Figura 6) resulta do fato do material não ter sofrido primeiramente, um polimento mecânico e por esse motivo as condições superficiais iniciais não eram homogêneas. Visto que o aço inoxidável austenítico 304 é um aço metaestável em relação à transformação martensítica, o polimento mecânico poderia induzir a formação da martensita alterando a microestrutura superficial do material e a qualidade do acabamento final da superfície após o polimento eletroquímico.

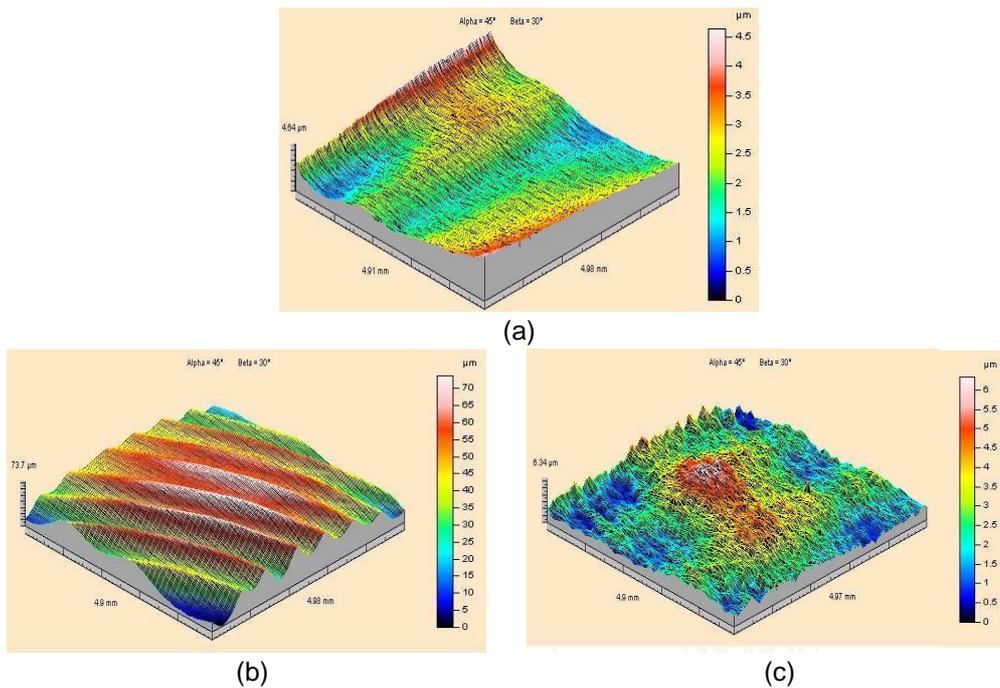


Figura 5. Imagens topográficas do aço 304BB antes (a) e após o polimento eletrolítico nas temperaturas de 25°C por 300s (b) e 55°C por 180s.

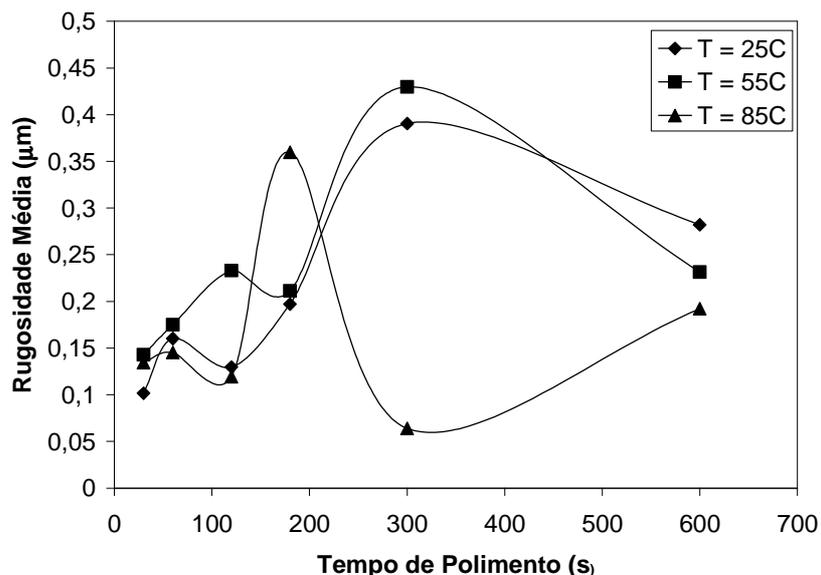
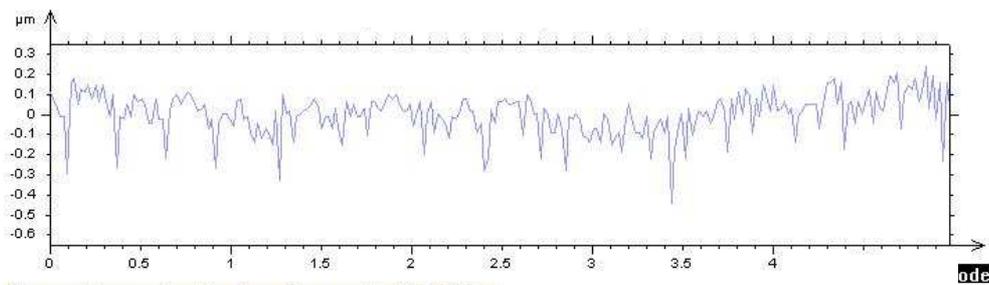
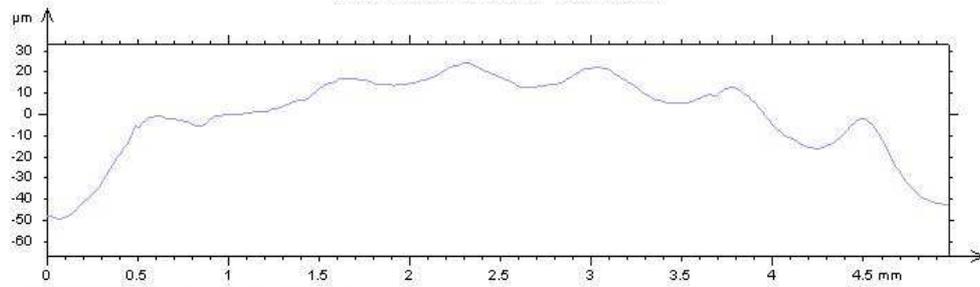


Figura 6. Rugosidade média (Ra) da superfície do aço 304BB em função do tempo de polimento na solução sulfocrômica.

A Figura 7 apresenta os perfis de rugosidade de uma amostra de aço inoxidável 304BB antes e após o polimento a 25°C por 300s. O perfil de rugosidade superficial da amostra polida (Figura 7b) está representado por uma linha ondulada,⁽³⁾ porém mais suave e sem ruídos que a do aço antes do polimento (Figura 7a).



(a)



(b)

Figura 7. Perfis de Rugosidade 2D das superfícies dos aço 304BB antes (a) e após polimento eletrolítico (b) em solução sulfocrômica durante 300s, à temperatura de 25°C.

Na Figura 8 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica do aço 304BB mostrando seu comportamento, em relação à corrosão eletroquímica, antes e após o polimento eletrolítico em solução sulfocrômica.

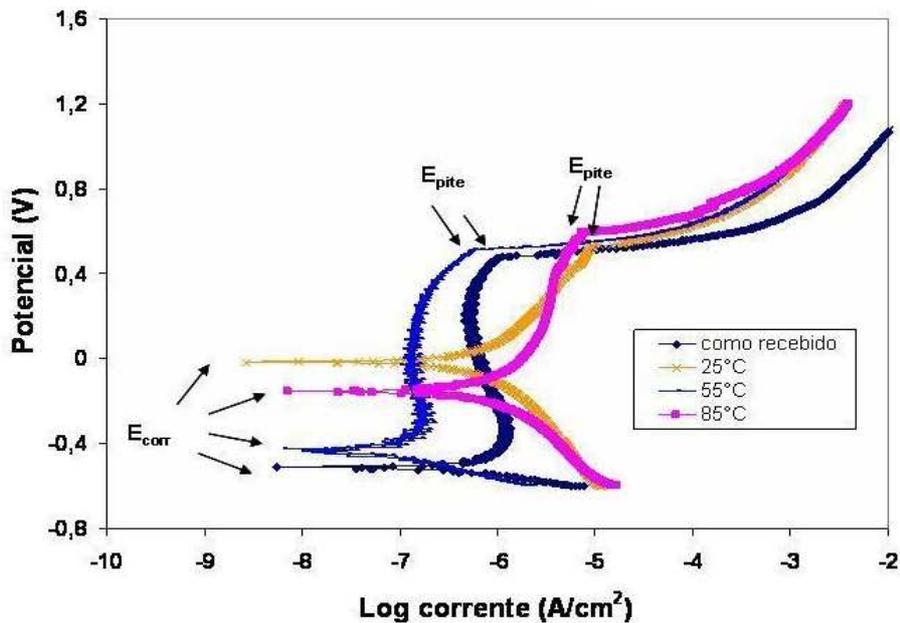


Figura 8. Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 304BB obtidas em solução de NaCl 3% antes e após polimento eletroquímico por 10 minutos.

A análise comparativa destas curvas indica um comportamento semelhante para as amostras no estado “como recebido” e para as polidas. Apesar do E_{corr} das amostras polidas a 25°C e 85°C terem apresentado valores menos negativos que as demais, o E_{pite} das quatro amostras é praticamente o mesmo. Esta evidência sugere que a susceptibilidade à corrosão por pites não foi afetada pelo polimento eletroquímico.

4 CONCLUSÕES

Baseadas no estudo do polimento eletrolítico do aço ABNT 304 com acabamento BB, as seguintes conclusões puderam ser estabelecidas:

- O eletropolimento do aço foi realizado de maneira satisfatória na solução sulfocrômica. As curvas de densidade de corrente-potencial não apresentaram o patamar de polimento sendo um indício da ausência do filme viscoso no qual ocorre o transporte de cargas. A densidade de corrente, a temperatura e o tempo de polimento foram os parâmetros críticos do polimento eletrolítico. O abrilhantamento da superfície no polimento só foi obtido em densidades de correntes elevadas, da ordem de 4,4A/cm².
- Os valores mais elevados de refletância foram obtidos quando o polimento eletrolítico foi realizado à temperatura ambiente. O aumento da temperatura do eletrólito provocou a queda nos valores de refletância do aço, principalmente em tempos mais longos de polimento.
- O polimento eletrolítico do aço na solução sulfocrômica, levou a um aumento da rugosidade do material em relação ao seu estado inicial. Superfícies menos rugosas foram obtidas em tempos máximos de polimento de um minuto. Acima deste tempo, foram geradas ondulações comprometendo a planicidade e a refletância do material e, conseqüentemente, a qualidade da superfície polida.
- O polimento eletroquímico não modificou a resistência à corrosão eletroquímica do aço inoxidável ABNT 304.
- É possível utilizar a mesma solução de coloração para efetuar o eletropolimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig pelo apoio financeiro e bolsas concedidas à M.R.S. e R.M.R.J e à Fundação Gorceix pela bolsa de Mestrado concedida à M.C.S.D.

REFERÊNCIAS

- 1 Junqueira, R.M.R., Andrade, M.S., Loureiro, C.R.O., Bueno, V. T.L. Mechanical Properties of Interference Thin Films on Colored Stainless Steel Evaluated by Depth-sensing Nanoindentation. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006): 2431-2437.
- 2 Andrade, L.S., Xavier, S. C., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., Electropolishing of AISI-304 Stainless Steel Using an Oxidizing Solution Originally Used for Electrochemical Coloration, *Electrochimica Acta*, v.50, pp. 2623-2627, 2005.
- 3 Chemical and Electrolytic Polishing, *Metallography and Microstructures*, vol. 9, ASM Handbook, ASM, international, 2004, pp. 281-293.

- 4 Lacombe, P., Baroux, B., Beranger, G.; *Stainless Steel*, Les Editions de Physique, first edition, Les Ulis, 1993.
- 5 Shrinivas, V., Varma, S.K., Murr, L.E., Deformation-Induced Martensitic Characteristics in 304 and 316 Stainless Steels During Room-Temperature Rolling, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, pp. 661-671, 1995.
- 6 Kelly, P.M., Nutting, M.A., The Morphology of Martensite, *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.197, pp. 199-211, 1961.
- 7 Santos, M.R, Efeito do Nitrogênio e do Cobre na Formação da Martensita em Aços Inoxidáveis Austeníticos e sua Influência sobre o Fenômeno de *Delayed Cracking*. Doutorado, tese. Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.
- 8 Lee, E.-S., Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L), *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 16, pp. 591-599, 2000.
- 9 Hahn, T.S, Marder, A.R., Effect of Electropolishing Variables on the Current Density-Voltage Relationship, *Metallography*, v. 21, pp. 365-375, 1988.
- 10 Lee, S., Lai, J., The Effects of Electropolishing (EP) Process Parameters on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 140, pp. 206-210, 2003.
- 11 Abbott, A.P., Capper, G., Mckenzie, K.J., Ryder, K.S., Voltametric and Impedance Studies of the Electropolishing of type 316 Stainless Steel in a Choline Chloride Based Ionic Liquid, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 4420-4425, 2006.
- 12 Junqueira R.M.R - Efeito do Polimento Eletroquímico na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Coloridos - Relatório de projeto Processo Fapemig N° TEC APQ-4684-5.07/07, abril 2008.
- 13 American Society for Testing and Materials, Philadelphia. *ASTM A-480*; Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet and Strip.