



## ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE ELETRÓLITOS DE $\text{NaNO}_3$ E $\text{NaCl}$ NA USINAGEM ELETROQUÍMICA DO AÇO-RÁPIDO ABNT M2

**Evaldo Malaquias da Silva<sup>1</sup>, Rafael L. Teixeira<sup>2</sup>, Claudionor Cruz<sup>3</sup>**

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica

(1) [emalaqui@mecanica.ufu.br](mailto:emalaqui@mecanica.ufu.br), (2) [rafael@mecanica.ufu.br](mailto:rafael@mecanica.ufu.br), (3) [ccruz@mecanica.ufu.br](mailto:ccruz@mecanica.ufu.br) - Uberlândia, MG

**Luiz Alfredo Pavanin<sup>4</sup>, Julien F. Coleta Boodts**

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química

(4) [pavanin@ufu.br](mailto:pavanin@ufu.br) - Uberlândia, MG, Brasil

**Resumo.** As características do eletrólito reúnem parâmetros dos mais importantes na usinagem eletroquímica. Além do tipo, concentração e pH do eletrólito, as condições hidrodinâmicas exercem também grande influência no desempenho do processo. Este trabalho apresenta os resultados do estudo sobre a influência das condições hidrodinâmicas analisando as curvas de corrosão do aço-rápido ABNT M2 em diferentes tipos de eletrólito (10%  $\text{NaCl}$  e 30%  $\text{NaNO}_3$ ) e valores de pH (2,0 e 9,0). As curvas foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato controlado por um software GPES, utilizando amostras fixadas a uma haste metálica formando um eletrodo de disco rotativo. Nestes ensaios foram utilizadas rotações de 0, 500 e 3000 rpm, com intervalo de potencial aplicado de -1,5 a 3,5 V, e variações de 1 mV/s. Os resultados mostraram que, para altas velocidades de rotação do eletrodo percebeu-se um intervalo de dissolução ativa maior, comprovando a influência direta da velocidade do eletrólito no processo de corrosão dos metais. Outro aspecto importante, foi que eletrólitos de  $\text{NaCl}$  apresentaram grande instabilidade de corrente, principalmente na região de transpassivação, o que prejudicou o acabamento no processo eletroquímico.

**Palavras-chave:** Dissolução Anódica, Usinagem Eletroquímica, Aço-rápido ABNT M2

### 1. INTRODUÇÃO

A usinagem eletroquímica tem como grande campo de aplicação os materiais de alta resistência e ligas resistentes ao calor. A grande vantagem do processo é a usinagem de materiais independentemente de suas características físicas tais como dureza, tenacidade e fragilidade; e a alta qualidade das superfícies usinadas devido ao arrancamento de átomo por átomo do material da peça, através de reações eletroquímicas, sem geração significativa de calor.

Um dos aspectos importantes dentro do processo eletroquímico é o eletrólito (geralmente um sal em solução aquosa), que é o fluido que banha a interface ferramenta-peça. Além das características usuais do eletrólito, ou seja, tipo e concentração, outros fatores importantes

para um bom desempenho do processo eletroquímico são as condições hidrodinâmicas, principalmente a velocidade com que o eletrólito flui pela região de usinagem.

Este trabalho apresenta um estudo da influência do fluxo do eletrólito na usinagem eletroquímica do aço-rápido ABNT M2 utilizando soluções eletrolíticas de NaCl (100g/L ou 10%) e NaNO<sub>3</sub> (300g/L ou 30%) com diferentes valores de pH (2,0 e 9,0). As análises foram feitas através das curvas de corrosão obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 20 da Ecochemie, controlado pelo software GPES.

O escopo do trabalho engloba uma pequena revisão sobre o processo de dissolução anódica, apresenta os procedimentos experimentais seguidos da análise e discussão dos resultados. Para finalizar são relatadas as principais conclusões.

## 2. DISSOLUÇÃO ANÓDICA

A retirada de material da peça no processo eletroquímico ocorre através de reações eletroquímicas, ou seja, o bom desempenho do processo, ou até mesmo a possibilidade de ocorrer a usinagem, depende fundamentalmente da dissolução anódica dos materiais.

A dissolução anódica é favorecida em condições específicas tais como pequena distância entre a ferramenta e a peça, altos valores de densidade de corrente e de vazão do eletrólito na região de usinagem. De acordo com Kozak et al. (1995), esses fatores proporcionam altas taxas de remoção de material, grande precisão e excelente acabamento das superfícies usinadas.

Uma característica importante do processo de dissolução anódica é a curva de corrosão (intensidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada pela fonte). Essas curvas são diferentes para cada material. A Figura 1 mostra uma curva de corrosão padrão para um material que sofre uma dissolução ativo-passivo com a identificação das diferentes regiões que formam uma curva de corrosão.

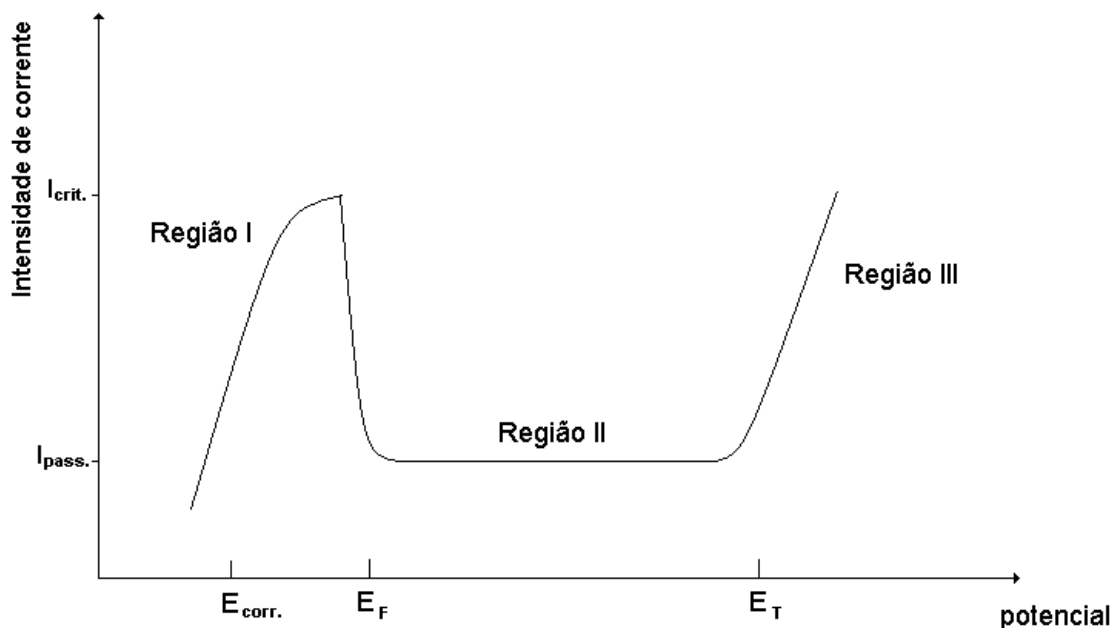


Figura 1 – Curva de corrosão simplificada da dissolução dos metais.

Conforme pode ser visto na Fig. 1, o equilíbrio envolvendo o metal e o meio faz com que existam até três sub-regiões em uma curva de corrosão. A primeira, denominada de região de dissolução ativa (Região I – começando no potencial  $E_{corr.}$ ), é caracterizada pela dissolução

do material metálico por meio de diferentes reações anódicas (Landolt, 1978). A segunda (Região II – quando o potencial atinge  $E_F$ ) surge devido à formação de um filme protetor na superfície do anodo (filme de passivação), fazendo com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre o metal e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação do filme é igual à velocidade de dissolução do mesmo. Essa região é denominada de passivação. Após atingir um certo valor de potencial ( $E_T$ ), esse equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido a ruptura do filme protetor da superfície, sendo essa região denominada de transpassivação (Região III).

Neste caso é importante definir alguns parâmetros eletroquímicos que estão mostrados na Fig. 1. A corrente crítica de passivação ( $I_{crit.}$ ) corresponde ao máximo de corrente que está relacionado à passagem da região de dissolução ativa para a região de passivação. A corrente de passivação ( $I_{pass.}$ ) corresponde ao valor mínimo que a corrente atinge na região de passivação e o potencial relacionado à corrente de passivação é definido por West (1971) como sendo potencial de Flade ( $E_F$ ). O potencial de ruptura do filme de passivação, ou potencial de *pitting* ( $E_T$ ), está relacionado com o rompimento do filme de passivação. Por último, o potencial de corrosão ( $E_{corr.}$ ), é o parâmetro que descreve o potencial no qual inicia-se o processo de corrosão metálica.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os eletrólitos utilizados no estudo em questão foram soluções aquosas de  $NaNO_3$  (30%) e  $NaCl$  (10%) ajustados em pH 2,0 e 9,0.

As amostras foram fabricadas em aço-rápido ABNT M2 (0,85% C; 4% Cr; 2% V; 6%W e 5% Mo), sendo que as mesmas possuíam geometria cilíndrica com 5,85 mm de diâmetro ( $A=108 \text{ mm}^2$ ) e aproximadamente 3 mm de espessura e foram obtidas pelo processo de usinagem por descargas elétricas. Esses corpos de prova em forma de discos foram incorporados, concentricamente, num cilindro de tecnil (um nylon comercial) de aproximadamente 17 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento, sendo que a fixação foi feita com cola de cura lenta (24 h). Na outra extremidade do corpo de tecnil foi usinada uma rosca para permitir a fixação de uma haste de aço inoxidável visando o seu acoplamento a um rotor de velocidade de rotação controlada formando, desta forma, um eletrodo de disco rotatório. O contato elétrico entre o corpo de prova de aço-rápido e a haste de metal foi obtido usando uma pequena mola de metal e algumas gotas de mercúrio metálico.

A superfície do corpo de prova foi preparada para a investigação eletroquímica por polimentos sucessivos. Inicialmente, a superfície foi polida com lixa d'água de granulação 240, 400 e 600 seguida por polimento com alfa-alumina  $1 \mu\text{m}$ . O polimento final foi executado com alfa-alumina  $0,3 \mu\text{m}$ .

As curvas de corrosão foram registradas à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  e velocidades de rotação de 0, 500 e 3000 rpm cobrindo o intervalo de potencial entre  $-1,5$  a  $3,5 \text{ V}$ . O eletrodo foi acoplado a um rotor com velocidade de rotação controlada por uma unidade controladora de velocidade. As curvas foram obtidas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 20 da Ecochemie controlado pelo software GPES. A célula eletroquímica empregada foi um modelo comercial de 125 mL e as curvas de corrosão levantadas, em temperatura ambiente, sob forte fluxo de nitrogênio ultra puro. Todos os potenciais mencionados são contra o eletrodo de referência de  $Ag/AgCl, Cl(sat.)$ .

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 são mostradas algumas curvas de corrosão, registradas a 0, 500 e 3000 rpm em eletrólitos de  $NaNO_3$  (30%) e pH igual a 9,0. Essas curvas são também representativas do

eletrólito com pH ajustado em 2,0. No final do levantamento das curvas, o pH do eletrólito ajustado em 9,0 baixou ligeiramente até aproximadamente 8,3, enquanto que no caso do eletrólito com pH ajustado em 2,0 aumentou para aproximadamente 6,5. Malaquias (2000), também obteve variações significativas nos valores de pH quando usinou furos em aço-rápido ABNT M2 utilizando eletrólitos de  $\text{NaNO}_3$  com pH ácidos (~2).

Essas diferenças significativas nos valores de pH para soluções ácidas podem ser atribuídas a um dos processos de oxidação do Fe(II) a Fe(III). O Fe(II) em solução neutra pode ser oxidado a Fe(III) pelo oxigênio molecular. Em solução contendo o íon  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$ , esse processo de oxidação envolve a formação de um intermediário de cor marrom  $[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  cuja formação pode ser representada pela equação química (1), de acordo com Cotton e Wilkinson (1988).

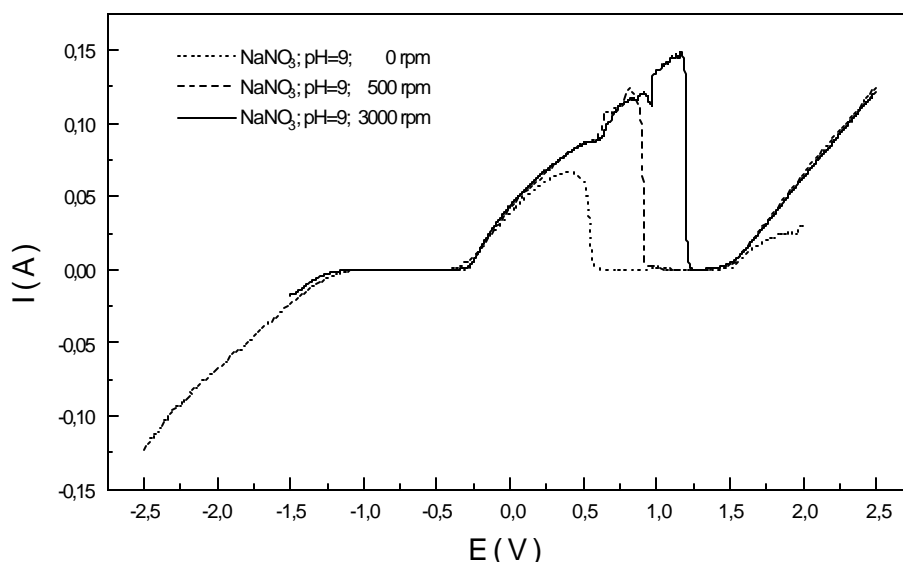
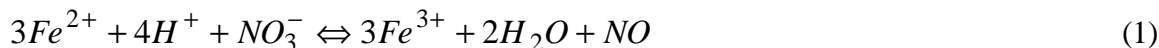


Figura 2 – Influência da velocidade de rotação do eletrodo sobre o perfil IxE do aço-rápido ABNT M2 em eletrólitos de  $\text{NaNO}_3$  (30%) com  $\text{pH} = 9,0$ .

Na região do potencial localizada entre  $-1,0$  e  $-0,4$  V, o aço-rápido ABNT M2 se comporta como um eletrodo idealmente polarizável mostrando apenas correntes relativas ao potencial do eletrodo (não ocorrendo remoção de material). Independentemente da velocidade de rotação do eletrodo, a dissolução ativa do ferro se inicia em aproximadamente  $-0,4$  V e pode ser atribuída à transição redox Fe(0)/Fe(II). O intervalo do potencial bem como a intensidade de corrente onde ocorre a dissolução ativa do aço é função da velocidade de rotação do eletrodo, ou seja, das condições hidrodinâmicas impostas ao sistema. Assim, a  $0\text{rpm}$  o potencial de passivação ( $E_{\text{pass}}$ ) se localiza em  $0,6$  V alcançando a corrente de dissolução ativa ( $I_{\text{crit.}}$ ) um valor máximo de  $66$  mA. Esses valores para as velocidades de rotação iguais a  $500$  e  $3000$  rpm são, respectivamente, de  $0,928$  V /  $123$  mA ( $E_{\text{pass}} / I_{\text{crit.}}$ ) e  $1,23$  V /  $148$  mA. O deslocamento de aproximadamente  $0,6$  V no potencial de passivação observado em função da velocidade de rotação é causado pelo transporte de íons muito mais eficiente sob condições hidrodinâmicas acentuadas, tornando a formação do filme de passivação mais difícil. Independentemente das condições hidrodinâmicas empregadas, a região de transpassivação se inicia em aproximadamente  $1,5$  V sugerindo que o potencial é o parâmetro que governa o início da segunda região de dissolução. Enquanto que em condições estacionárias (sem rotação do eletrodo) a corrente alcançou um valor limite de  $25$  mA,

sugerindo que o processo de dissolução é limitado por transporte de massa, sob rotação a corrente aumentou linearmente com o potencial e foi independente da velocidade de rotação do eletrodo, sugerindo que, nessa região do potencial, a dissolução transpassiva é controlada pela cinética eletródica, ou seja, formação e quebra do filme de passivação, sendo que a dissolução se processa por um mecanismo de *pitting* (Szkłarska-Smialowska, 1986), e é controlada pela resistência do filme.

A influência do pH sobre a curva de corrosão, registrada a 3000 rpm, em soluções eletrolíticas de  $\text{NaNO}_3$  (30%) é mostrada na Fig. 3.

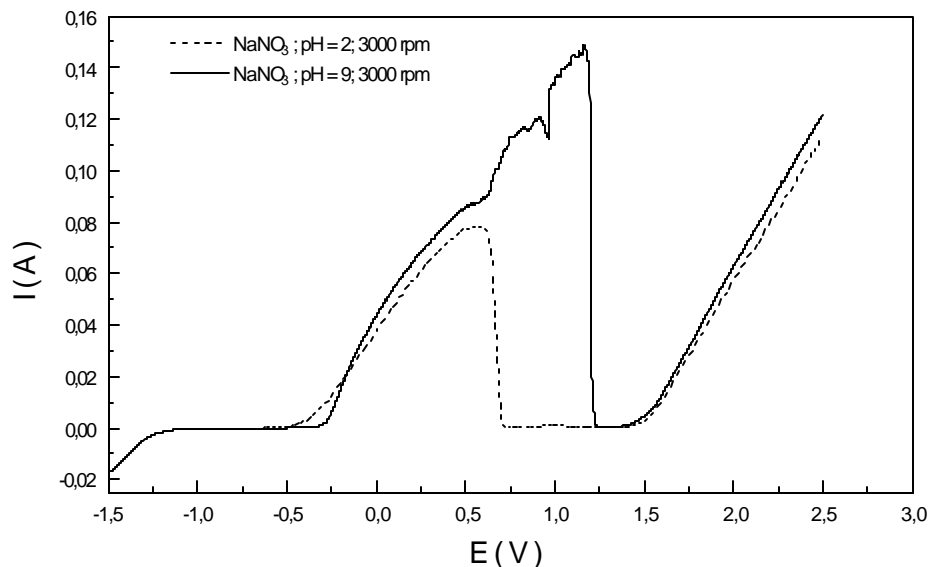


Figura 3 - Influência do pH sobre o perfil IxE do aço-rápido ABNT M2 em eletrólitos de  $\text{NaNO}_3$  (30%) a 3000 rpm.

Enquanto os potenciais nos quais iniciavam a dissolução ativa e transpassiva do aço-rápido não foram influenciados pelo pH do eletrólito, o potencial de passivação foi fortemente influenciado pelo pH ocorrendo um deslocamento de aproximadamente 0,5 V. Outra diferença de comportamento foi que, em pH 9,0, após uma curta estabilidade da corrente de dissolução ativa, o qual coincidiu com a passivação do aço-rápido em pH 2,0, observou-se um novo aumento significativo da corrente, o qual coincidiu com o potencial padrão da transição redox  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ .

O comportamento voltamétrico em função da velocidade de rotação para eletrólitos de  $\text{NaCl}$  (10%) e pH 2,0, é mostrado na Fig. 4. Diferentemente das soluções de  $\text{NaNO}_3$ , não foi possível observar uma região do potencial onde ocorre a completa passivação do eletrodo.

A dissolução ativa do aço-rápido iniciou-se em aproximadamente  $-0,5$  V, ligeiramente menor que no caso do  $\text{NaNO}_3$ . Após uma fase inicial de dissolução ativa, a qual foi independente da velocidade de rotação do eletrodo, observou-se uma região do potencial onde o comportamento da curva IxE foi função deste parâmetro experimental. Para condições estacionárias (0 rpm), a corrente apresentou um decaimento seguido de uma região do potencial onde a mesma permaneceu praticamente constante em aproximadamente 50 mA. No caso em que se introduziu rotação ao sistema (500, 3000 rpm), observou-se, após a região inicial da dissolução ativa, uma flutuação periódica da corrente. Mais especificamente, em 500 rpm as flutuações da corrente se tornaram bem menos intensas e foram seguidas de uma diminuição da corrente, sem no entanto ocorrer passivação do eletrodo e, em 3000 rpm, as flutuações da corrente continuaram aumentando linearmente com o aumento do potencial, variando, inclusive, a sua frequência.

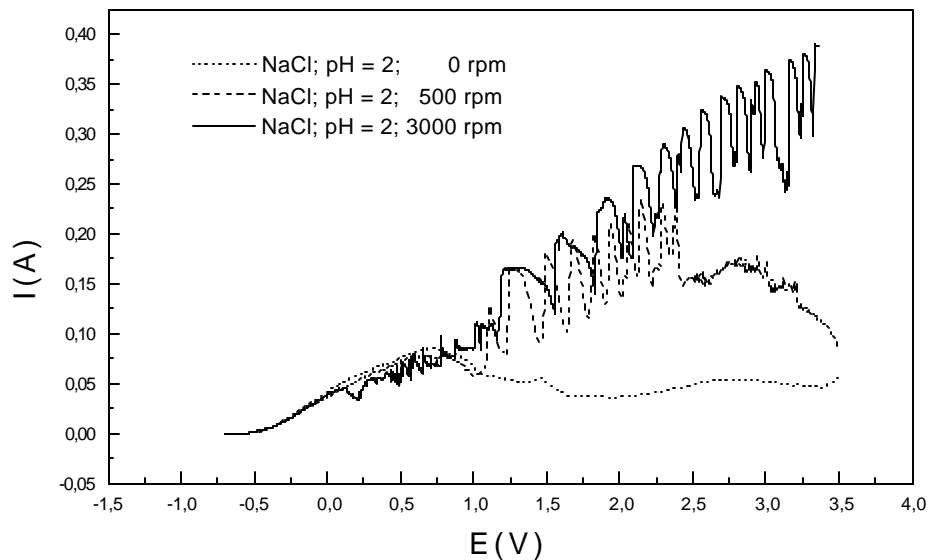


Figura 4 - Influência da velocidade de rotação sobre o perfil IxE do aço-rápido ABNT M2 em eletrólitos de NaCl (10%) e pH = 2,0.

A diferença de comportamento entre os dois tipos de eletrólitos (ver Fig. 5) pode estar ligada às propriedades complexantes do Cl<sup>-</sup> o qual, aparentemente, impediram a passivação completa do eletrodo. Esse comportamento está de acordo com a literatura que classifica os eletrólitos de sais neutros em passivantes (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e não passivantes (Cl<sup>-</sup>) (Datta e Landolt, 1993). É interessante observar que a reta que representa a média das flutuações da corrente para o caso do NaCl é uma paralela à reta da corrente transpassiva observada em eletrólitos de NaNO<sub>3</sub> (30%).

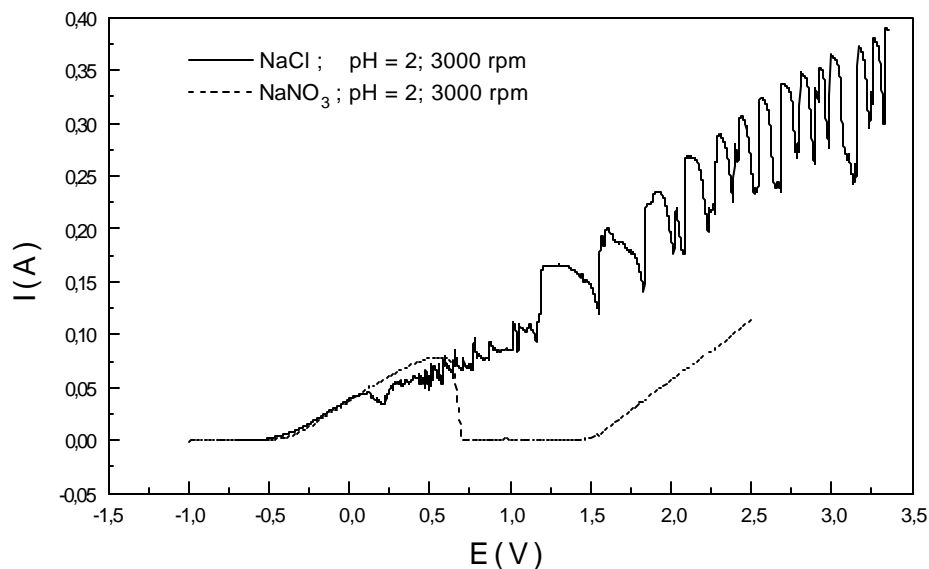


Figura 5: Influência do eletrólito sobre os perfis IxE do aço-rápido ABNT M2 em pH 2,0 e velocidade de rotação = 3000 rpm.

Correntes de dissolução com variação periódica da corrente também foram observadas por Datta e Landolt (1980) na corrosão do ferro em NaClO<sub>3</sub> 5,0 mol/L. Vários modelos têm sido propostos para explicar este fenômeno. Frank (1958) propôs que variações locais do pH podem causar mudanças no potencial de Flade da transição ativa/passiva. De acordo com Cooper et al. (1980), mecanismos alternativos para explicar as flutuações periódicas da

corrente consideram o acúmulo/esgotamento de um ânion receptor necessário para a dissolução ativa ou uma seqüência de formação/oxidação/dissolução química da camada de óxido. Um modelo da ruptura mecânica ou dielétrica do filme resistivo seguido por um período de reconstrução do filme foi proposto por Wojtowicz (1972). No presente caso, visto que o fenômeno se apresenta na região de potencial onde o ferro se dissolve como Fe(III) e que a frequência das flutuações aumenta com o potencial, ou seja, o intervalo do potencial dos eventos ruptura/reconstrução do filme torna-se cada vez mais curta, o mecanismo atuante mais provável é o proposto por Wojtowicz.

## 5. CONCLUSÕES

O uso de sistemas metal/eletrólito passivante forneceram uma melhor precisão na usinagem. Desse modo, os resultados deste trabalho apontaram eletrólitos de NaNO<sub>3</sub> (30%) como a melhor escolha. Comparativamente, o pH e as condições hidrodinâmicas usadas quando a velocidade de rotação foi igual ou superior à 500 rpm, afetaram pouco a velocidade de dissolução do metal, quando a usinagem eletroquímica foi executada na região transpassivação, dentro da faixa de potencial analisada. Uma vantagem de se usar eletrólitos de NaCl (10%) foi que maiores correntes de dissolução são observadas para potenciais similares. No entanto, as flutuações periódicas observadas com esse eletrólito sugerem uma menor precisão na usinagem devido a ruptura/reconstrução periódica do filme. Uma possibilidade interessante a ser explorada é a de submeter por curto período de tempo a peça usinada a um potencial onde se reduz o filme formado tentando, assim, melhorar a precisão e acabamento da peça. O fato do pH do eletrólito sofrer mudança após a usinagem, além de tornar-se contaminado pelos produtos da corrosão, confirma a necessidade do uso de um circuito fechado visando a limpeza e o ajuste contínuo do pH do eletrólito.

## REFERÊNCIAS

- Cooper, J.F., Muller, R.H. E Tobias, C.W., 1980, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1733.
- Cotton, F. A. e Wilkinson, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience Publication, Fifth Edition, 1455 pp.
- Datta, M., 1993, *Anodic Dissolution of Metals at High Rates*, *IBM Journal of Research and Development*, Vol. 37 nº 02, pp. 207 – 226.
- Datta, M. E Landolt, D., 1980, *Electrochim. Acta*, 25, 1255, *ibid* 25, 1263.
- Frank, V.F., 1958; *Z. Elektrochem.*, 62, 649.
- Kozak, J., Dabrowski, L., Slawinski, R., 1995, *The Effect of Electrochemical Dissolution Characteristics on Shape Accuracy in ECM*, International Symposium for Electromachining, Lousanne, pp. 511 – 519.
- Landolt, D., 1978, *Passivity of Metals*, R. Frankenthal and J. Kruger Eds., The Electrochemical Society Inc., Pennington, 488 pp.
- Malaquias, E., 2000, *Contribuição ao Estudo da Usinagem Eletroquímica do Aço-rápido ABNT M2*, Tese de Doutorado, EDUFU, Uberlândia, 131 pp.
- Szklarska-Smialowska, Z., 1986, *Pitting Corrosion of Metals*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA.
- West, J.M., 1971, *Electrodeposition and Corrosion Process*, Van Nostrand Reinhold Company, Londres.
- Wojtowicz, J., 1972, *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris e B. Conway (eds.), Plenum Press, New York, USA, vol. 8, cap. 1.

## **STUDY OF NaCl(10%-w/w) AND NaNO<sub>3</sub>(30%-w/w) ELECTROLYTES IN THE ELECTROCHEMICAL MACHINING OF AISI M2 HIGH SPEED STEEL**

**Abstract.** *The high performance of electrochemical machining process is related to a good choice of electrolyte. In addition to the type, concentration and pH value, the flow rate of electrolyte is very important electrolyte feature. This work presents the findings of study about the influence of hydrodynamic parameters analysing the anodic polarization curves of AISI M2 high speed steel with different electrolytes (10% -w/w- NaCl and 30% -w/w- NaNO<sub>3</sub>) and pH values (2,0 and 9,0). The polarization curves were recorded in a potentiostat/galvonostat controlled by GPES software, using a rotatory disk electrode. The potential range applied was 1,5 to 3,5 V at a rate of 1 mV/s. The rotation used in the tests were 0, 500 and 3000 rpm. The findings showed: a large active dissolution region in high rotation of electrode, a current oscillation in NaCl (10% -w/w) mainly at the transpassive dissolution region. This oscillation could damage to the surface finish.*

**Keywords:** *Anodic Dissolution, Electrochemical Machining and AISI M2 High Speed Steel*