MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DOS MATERIAIS - PPGEMM

CONTRIBUIÇÃO AO MECANISMO DO POLIMENTO ELETROLÍTICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS ABNT 302 EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO COM E SEM GLICÓIS

por

JOSÉ NICOLETTI FILHO
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE
1988

CONTRIBUIÇÃO AO MECANISMO DO POLIMENTO ELETROLÍTICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS ABNT 302 EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO COM E SEM GLICOIS

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

JOSÉ NICOLETTI FILHO
Engenheiro Químico

1988

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Adão Mautone
DEMAT- UFRGS

Banca Examinadora: Dr. Leonardo Uller
INT - MCT

Dr. Adão Mautone
DEMAT- UFRGS

Drª Iduvirges Lourdes Müller
DEMET - UFRGS

Coordenador do PPGEMM
Dr. Adão Mautone

RESUMO

O presente trabalho estuda o polimento eletrolítico de aço inoxidável ABNT 302 em soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico, contendo, como aditivos, três glicóis de massas moleculares pequena, média e grande.

Neste estudo, foi seguido um procedimento experimental dividido em três etapas sequenciais, partindo do geral para o particular. Assim, na primeira etapa foram executados ensaios em célula de Hull, os quais tiveram o objetivo de selecionar as soluções mais promissoras.

Em sequência, foram traçadas curvas de polarização potenciostáticas anódicas das soluções selecionadas que apresentaram características comuns no traçado. Nas curvas obtidas foram calculadas as resistências ôhmicas totais e parciais. Em função deste critério, foram selecionadas duas soluções de maior e duas de menor resistência.

Na última etapa, foram realizados ensaios de polimento nas quatro soluções selecionadas de um total inicial de noventa e seis soluções, que foram avaliados em função do abrilhantamento e rugosidade produzidos.

O trabalho, como um todo, proporcionou identificar comportamentos característicos e efeitos produzidos pelas soluções investigadas. Pela célula de Hull, faixas de densidades de corrente nas quais se obtém abrilhantamento; pelas curvas de

polarização potenciostáticas, patamares de passividade e pseudo-passividade; nas soluções selecionadas, pelo critério da maior e menor resistência ôhmica, o efeito produzido em termos de a-brilhantamento e rugosidade.

ABSTRACT

The present work studies the electrolytic polishing of ABNT 302 stainless steel in sulfuric and phosphoric acid solutions containing, as additives, three glycols of low, medium and high molecular weights.

In this study, the experimental procedure was done in three successive stages, starting with the whole to a more specific case.

At the first stage, experiments were done in Hull cell with the aim of selecting most promising solutions.

The second part of the experiments was the plot of anodic potentiostatic polarization curves of the selected solutions. These curves presented similar characteristics in the cing. In the obtained curves the total and partial ohmic resistances were calculated. Owing to this criteria, two solutions of major and minor resistance were selected.

In the last stage, polishing experiments were done in four solutions, selected from ninety six initial ones, which were evaluated in accordance with the brightening and roughness produced.

The work, as a whole, made it possible to identify typical behaviours and effects produced by the investigated solutions. Through the Hull cell, current densities zones, where

brightening is obtained, were identified. Using the potentionstatic polarization curves, passivity and pseudopassivity plateaus were observated. In the selected solutions, which have the major and minor resistance, the produced effect in brightening and roughness was determined.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Adão Mautone, orientador, pelo incansável apoio e incentivo prestados.

À profª Iduvirges Lourdes Müller pelo incentivo e sugestões apresentadas.

À Profª Jane Zoppas e Profª Virgínia C. Kieling pelo estímulo e valiosa colaboração.

Ao Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais(LACOR) nas pessoas de Ivone Dadalt, Renato Wiehe, Walcur Guedes, Martin Bischoff, Carlos Humberto Florio, bem como a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao LAMEF e LAPEC, nas pessoas de Gelsa Englert e Roberto Schroeder pela colaboração prestada.

Aos colegas Valéria Dosolina Bassani, Regina Cánovas Teixeira, Ana Luisa Sperb, Haroldo Campos Velho e Mára Lúcia Carneiro pelo auxílio e sugestões apresentadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

À minha família, em especial a meus pais, cuja compreensão e apoio foram decisivos para a conclusão deste trabalho.

INDICE

RESUMO IV

ABSTRACT VI

INTRODUÇÃO 1

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

1.1 Histórico 3

1.2 Generalidades 5

1.2.1 O processo e sua ocorrência 5

1.2.2 Vantagens e desvantagens do eletropolimento 7

1.3 Estado superficial de um metal 8

1.3.1 Definição 8

1.3.2 Textura superficial 8

1.3.3 Parâmetros de rugosidade 9

1.3.4 Brilho..... 12

1.3.4.1 Introdução 12

1.3.4.2 Definições 12

1.3.5 Relação entre rugosidade e brilho 14

1.4 Mecanismo 15

1.5 Características das superfícies eletropolidas 23

1.6 Soluções e condições operacionais 25

1.6.1 Considerações iniciais 25

1.6.2 Célula de Hull 25

1.6.3 Componentes básicos de um banho para eletropolimento 26

1.6.4 Soluções à base de ácido perclórico e anidrido acético 27
1.6.5 Soluções à base de ácidos sulfúrico e fosfórico 28
1.6.5.1 Papel desempenhado pelos ânions fosfato..... 29
1.6.5.2 Papel desempenhado pelos ânions sulfato 29
1.6.5.3 Efeito da adição entre ânios sulfato e fosfato 30
1.6.6 Efeitos de aditivos e condições operacionais .. 32
1.6.6.1 Agentes orgânicos 32
1.6.6.2 Adição de água 34
1.6.6.3 Temperatura 34
1.6.6.4 Densidades de corrente 35
1.6.6.5 Agitação 35
1.6.7 Problemas detectáveis nas superfícies eletro-polidas 35
1.7 Curvas de polarização anódicas 37

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 39
2.1 Considerações Gerais 39
2.1.1 Composições dos aços 39
2.1.2 Soluções 40
2.1.2.1 Composição das soluções 40
2.1.2.2 Designação das soluções 41
2.2 Ensaios em Célula de Hull 42
2.2.1 Objetivos 42
2.2.2 Corpos-de-prova 42
2.2.2.1 Dimensões e estado metalúrgico 42
2.2.2.2 Preparação 42
2.2.3 Equipamentos 42
2.2.3.1 Instrumentos de medida elétrica 42
2.2.3.2 Célula 44
2.2.4 Metodologia 44

2.2.5 Grandezas medidas 45
2.3 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas.. 47
2.3.1 Objetivos 47
2.3.2 Corpos-de-prova 48
2.3.2.1 Dimensões e estado metalúrgico 48
2.3.2.2 Preparação 48
2.3.3 Equipamentos 48
2.3.3.1 Instrumentos de medida elétrica e sensores .. 48
2.3.3.2 Célula 49
2.3.4 Metodologia 49
2.3.5 Grandezas medidas 50
2.4 Ensaios de polimento 51
2.4.1 Objetivos 51
2.4.2 Corpos-de-prova 51
2.4.2.1 Dimensões e estado metalúrgico 51
2.4.2.2 Preparação 51
2.4.3 Equipamentos 51
2.4.3.1 Instrumentos de medida elétrica e sensores .. 52
2.4.3.2 Célula 52
2.4.4 Metodologia 52
2.4.5 Grandezas medidas 54

3 RESULTADOS 56
3.1 Ensaios em Célula de Hull 56
3.1.1 Critério visual 56
3.1.1.1 Aspectos dos painéis ensaiados 56
3.1.2 Avaliação mediante o uso do aparelho medidor de brilho 81
3.2 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas . 94
3.2.1 Soluções ensaiadas 94
3.2.2 Grupamento das soluções 94
3.3 Ensaios de polimento 109
3.3.1 Seleção das soluções 109

3.3.2 Ensaios de polimento 111
3.3.3 Ensaios adicionais de polimento 115

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 122
4.1 Ensaios em Célula de Hull 122
4.1.1 Critério visual 122
4.1.1.1 Influência do teor de ácido fosfórico 122
4.1.1.2 Influência do tipo de glicol 123
4.1.1.3 Influência do teor de glicol 126
4.1.2 Avaliação mediante utilização do aparelho medidor de brilho 130
4.1.2.1 Influência do teor de ácido fosfórico 130
4.1.2.2 Influência do tipo de glicol 130
4.1.2.3 Influência do teor de glicol 132
4.2 Curvas de polarização 135
4.2.1 Influência do teor de ácido fosfórico 135
4.2.2 Influência do tipo de glicol 136
4.2.3 Influência do teor de glicol 136
4.3 Ensaios de polimento 138
4.4 Considerações finais 143

5 CONCLUSÕES 144

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 146

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 148

8 ANEXOS 156
8.1 Anexo I - Cálculo do tempo médio de remoção de 1 µm de camada do aço ABNT 302 156
8.2 Anexo II - Determinação de eficiência anódica e remoção de camada superficial real 158
8.3 Anexo III - Determinação da rugosidade superficial 160
8.4 ANEXO IV - Ajuste polinomial pelo método de Lagrange 161

8.5 Anexo V - Cálculo dos potenciais de descarga de oxigênio 164

9 INDICE DE FIGURAS E TABELAS 165

INTRODUÇÃO

O polimento eletrolítico tem por objetivo produzir abrilhantamento e/ou alisamento em superfícies metálicas. O processo é realizado dentro de uma cuba eletrolítica com a peça imersa em uma solução eletricamente condutora de composição adequada, conectada ao ânodo de uma fonte de corrente ou de potencial. Geralmente utiliza corrente elétrica contínua, porém é possível aplicar corrente pulsante.

O polimento se realiza sob condições operacionais controladas de temperatura e de densidade de corrente elétrica, durante o tempo necessário para se obter os resultados desejados.

O processo foi descoberto a partir de trabalhos de decapagem eletrolítica. Através dessa técnica é possível conferir simplesmente abrilhantamento difuso ou alisamento associado a brilho especular. Além disso, a superfície eletropolida mantém a sua estrutura metálica original, que no polimento mecânico é perturbada, denominada camada Beilby. Por isso, o eletro - polimento favorece a formação de filmes finos contínuos de passivação que protegem melhor contra a corrosão. A nível econômico, pode representar uma redução de custos no processamento de peças pequenas de geometria intrincada o que tornaria laborioso um processo de polimento mecânico além de requerer mão-de-obra especializada.

No que se refere ao mecanismo determinante da obtenção das citadas características superficiais, a literatura mostra-se confusa, apresentando diversas teorias. Apesar disto, há um consenso geral no sentido de que, sob condições adequadas,se forma sobre a superfície tratada um filme de passividade o qual não é permitido espessar. Sobre tal filme se forma uma camada viscosa em cuja composição parecem predominar sais dos metais dissolvidos (produtos de corrosão). Desta forma, o filme de passividade seria o responsável pela remoção de micro-irregularidades,conferindo alisamento em escala microscópica,o que se traduz em abrilhantamento. A camada viscosa, por sua vez, competeria a remoção das macro-irregularidades conferindo alisamento superficial macroscópico. Além destes aspectos fundamentais, diversos autores enfatizam que é mais difícil obter abrilhantamento e alisamento simultâneos do que apenas abrilhantamento.

Existem,também,outros prováveis interferentes no processo, principalmente a evolução gasosa a qual pode existir mesmo em condições de passividade superficial, conduzindo a resultados diferentes dos esperados.

O presente trabalho propõem uma metodologia para otimização de soluções,com vistas ao polimento eletrolítico. Além disso, através do traçado de curvas de polarização potenciostáticas anódicas e ensaios de polimento, métodos de avaliação ótico (brilho) e eletromecânico(rugosidade) visa contribuir para um melhor conhecimento dos mecanismos atuantes no processo.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Histórico

Um dos processos propostos para acabamento superficial de aço a nível industrial consiste em submetê-lo, como oriundo da fabricação, a eletropolimento. Desta forma, o mesmo adquire uma condição superficial altamente polida e apta a receber outros tratamentos finais. Este processo, além de eliminar o trabalho mecânico laborioso, reduz os custos de tratamento.[110]

Têm-se referência sobre o assunto desde 1912, quando prata era tratada em solução de cianeto[30] . MADSEN [107], em 1925 interessou-se em obter eletrodepósitos eletropolidos de níquel sobre aço. Para tanto, as amostras eram tratadas eletrolitica - mente em solução de ácido sulfúrico a 90%.

Já em 1929, observava-se durante a determinação da resistência de ligas inoxidáveis em meios ácidos que, sob certas condições, as amostras tornavam-se brilhantes. Desde então, foram desenvolvidos métodos químicos, com o objetivo de produzir acabamentos brilhantes em soluções à base de ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e outros. Mesmo na época, constatava-se que, muitas vezes, em função das condições operacionais, havia o risco da superfície tornar-se atacada além de conter pites[48].

Nos anos subseqüentes a 1935, JACQUET e colaboradores desenvolveram o processo a nível de análise metalográfica, com

seus primeiros trabalhos voltados para cobre em soluções de ácido fosfórico. Já em 1939, JACQUET obteve sucesso com trabalhos sobre aço em soluções à base de anidrido acético, ácido perclórico e água.[110]

Nesta mesma época, JACQUET e ROQUET[22] descreveram um método prático para eletropolimento voltado à análise metalográfica de ferro e aço. Anteriormente, o processo esteve confinado a metais não-ferrosos. O processo é capaz de conferir à superfície uma condição de alisamento, brilho, livre de arranhões e camada Beilby . É rápido, econômico, não exigindo conhecimento técnico e habilidade por parte do operador como o fazem os meios mecânicos.

Desta época em diante, novos grupos de estudiosos interessaram-se pelo processo, fazendo com que sua aplicação fosse tornada a mais prática possível.[30]

Tendo ganho popularidade a partir de trabalhos voltados para análise metalográfica, o processo teve incentivo para aplicação industrial, principalmente com aços inoxidáveis, os quais são difíceis de polir mecanicamente[24,53].

1.2 Generalidades

1.2.1 O processo e sua ocorrência

Eletropolimento é um processo realizado em uma célula eletrolítica, em que a peça a ser eletropolida é o ânodo em um eletrólito adequado, mediante a aplicação de determinadas voltagens e correntes, por uma fonte de corrente contínua[22].

O processo é o inverso da eletrodeposição, por isso são também importantes fatores, tais como distância entre os eletrodos, forma e área dos mesmos[48].

A corrente e o eletrólito trabalham juntos para dissolver íons da superfície anódica. O controle das condições operacionais e da composição do eletrólito favorecem a que se estabeleça a remoção de metal da superfície, sob condições seletivas. As referidas condições fazem com que o ataque seja diferente de um ataque químico comum, o qual usualmente não é seletivo[72].

SCHWARTZ[77] define o processo como sendo um alisamento e abrilhantamento superficial, mediante remoção de metal, sob condições adequadas.

Tem sido mencionado[72,24,71] que a aplicação da corrente reduz as protuberâncias da superfície microscópica, conferindo alisamento e brilho. O procedimento é empregado não apenas quando se deseja obter brilho, mas também para remover rebarbas e contaminantes, remover tensões e obter máxima passivição. Adicionalmente, uma superfície assim tratada é menos suscetível à adesão de líquidos. Muitos metais admitem ser eletropolidos, situando-se o alumínio, cobre, níquel, latões, aços, dentre outros e destacando-se os aços inoxidáveis.

Para FAUST[30], a dissolução metálica via eletropolimento se dá sob condições pseudopassivas, o que significa que metal

é dissolvido através de filme altamente polarizante.

A suposição de ataque através de filme é confirmada por WERNICK[107] o qual, de um modo mais amplo, admite que num processo de dissolução, dependendo dos produtos da reação, pode ocorrer:

(a) dissolução contínua do ânodo se os produtos da reação são solúveis;

(b) formação de um filme insolúvel sobre a superfície anódica gerando uma resistência elétrica a qual pode ser elevada a ponte de frear a reação.

(c) formação de um filme de sais solúveis, o qual se concentra nas vizinhanças da superfície anódica, conduzindo a uma camada fina e viscosa, cujas propriedades elétricas podem interferir com a contínua solução do ânodo; desta forma a resistência elétrica do filme irá quantizar a passagem de corrente e, assim, condicionar a solubilização do ânodo, conferindo um gradual alisamento superficial.

1.2.2 Vantagens e desvantagens do eletropolimento

De acordo com VILELLA[53], um dos problemas do eletropolimento é o ataque às inclusões não-metálicas. Entretanto, PELLISSIER[53] não encontrou evidência de ataque em sulfetos de Fe, Mn e nitretos de Zr e alumina. Nestes casos, parece necessário um preparo mecânico prévio.

HOTHERSALL e HAMMOND[110] detectaram em seus trabalhos, que a rugosidade superficial é uma das cinco maiores causas de porosidade em eletrodepósitos. PHILLIPS[110] constatou que a deposição de níquel apresentava melhor resistência à corrosão, quando feita sobre uma superfície lisa que quando rugosa. Neste sentido foi notória a contribuição do eletropolimento. Também encontra-se evidência[53,77,30,107] de que o processo previne a formação de camada fluida, é rápido, não oferece dificuldades ao tratamento de superfícies curvas, proporciona excelente reflectância a baixos custos, bem como favore ulterior eletrodeposição, anodização, melhora o nível de resistência à corrosão de uma peça, além de atingir áreas inacessíveis a outros processos. Porém, algumas vezes origina pites, ondulações e outras imperfeições superficiais. Nem todos os materiais se comportam bem ao processo. Alguns requerem altas densidades de corrente (baixo índice de uniformidade de remoção). Associado a este fato muitas vezes arranhões ou imperfeições superficiais não são eliminados, havendo inclusive possibilidade de ataque preferencial. Além disso, industrialmente, é difícil manter condições ótimas de trabalho; a forma e o contorno da superfície afetam o grau de polimento atingível. As altas densidades de corrente requeridas exigem fontes potentes e, normalmente, os trabalhos são em temperaturas acima de 80° C .

1.3 Estado superficial de um metal

1.3.1 Definição

Segundo JACQUET [6], o termo estado superficial envolve características, tais como:

(a) microgeometria - corresponde a distribuição, dimensões e freqüência de ocorrência de depressões e protuberâncias.

(b) características físicas - corresponde a estrutura em escala microscópica, submicroscópica e atômica, tensões internas e dureza.

(c) características químicas - compreende a natureza e distribuição de elementos ou compostos químicos que não fazem parte da liga propriamente dita.

Experimentos comprovam que qualquer tentativa de alterar um parâmetro envolvido em uma das três categorias implica alteração indesejada e/ou imprevista de outros. O estado polido envolve alisamento em escalas macroscópica, submicroscópica e atômica.

O eletropolimento, por sua vez, tem a habilidade de remover camadas superficiais perturbadas, mantendo, assim, os fatores microgeométricos da superfície, conferindo à mesma alisamento, brilho e limpeza química.

As condições operacionais, tais como soluções, densidade de corrente e voltagem afetam o estado químico da superfície durante o processo.

1.3.2 Textura superficial

Textura superficial é a condição geral de uma superfície. Pode ser dividida em textura primária (rugosidade) e tex-

tura secundária (ondulação).

Assim, rugosidade é a parte da textura superficial que compreende as irregularidades mais finas, incluindo usual - mente as marcas deixadas pelas ferramentas empregadas na produção.

A ondulação, por sua vez, é a parte da textura superficial sobre a qual repousa a rugosidade e envolve os componentes da textura superficial mais amplamente espaçados; irregularidades cujo espaçamento é maior que o comprimento de amostragem da rugosidade.

Existem inúmeros métodos para avaliar alisamento de superfície, incluindo métodos microscópicos, micro-interferométricos, acústicos, microscopia eletrônica e instrumentos eletromecânicos, sendo este último o mais amplamente empregado [5,6].

No grupo dos instrumentos eletromecânicos utilizados para avaliar rugosidade superficial os aparelhos do tipo "sty - lus" são os mais comuns. Filtram a ondulação, permitindo assim que se possa julgar apenas a parcela relativa à rugosidade [6,6,4,3].

1.3.3 Parâmetros de rugosidade

Os elementos da rugosidade superficial são definidos, seus parâmetros classificados e possuem simbologia gráfica de acordo com normas técnicas [8].

Dentre os diversos parâmetros normalizados de rugosidade superficial, a norma brasileira NB-93 dá preferência ao desvio médio aritmético(R_a). Outro parâmetro importante e preferido pelos alemães é a altura máxima das irregularidades (R_t).

A seguir, serão definidos os parâmetros mais relevantes:

(a) Desvio médio aritmético - R_a - (CLA)* - média a-

* "Center Line Average"

ritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil em relação à linha média, num comprimento de amostragem (conforme Figura 1).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| \, dx \simeq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |Y_i|$$

(b) superfície efetiva - superfície obtida por meio de instrumentos analisadores de superfície.

(c) linha média - linha paralela à direção geral do perfil no comprimento da amostragem, colocada de tal modo que a soma das áreas superiores entre ela e o perfil efetivo seja igual à soma das áreas inferiores.

(d) comprimento de amostragem - L - comprimento medido na direção geral do perfil, suficiente para a avaliação dos parâmetros de rugosidade.

(e) perfil efetivo - interseção da superfície efetiva com um plano perpendicular à superfície geométrica.

Os parâmetros (f) e (g) são definidos por NICOLLS [66].

(f) altura máxima das irregularidades - R_t - distância entre duas linhas paralelas à linha média uma das quais tangencia o pico mais alto e a outra, o vale mais profundo encontrados no comprimento de amostragem.

(g) desvio médio quadrático - R_q - (RMS)** - raiz quadrada da média dos quadrados das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média num comprimento de amostragem.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Y^2 \, dx} \simeq \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i^2}{n}}$$

**"Root Mean Square Average"

Segundo NICOLLS [66], R_a é insuficiente para uma análise crítica de um estado superficial, pois pouco nos diz sobre a aparência física da superfície. Para analisar uma superfície sob o ponto de vista crítico, é necessário que se disponha de R_a, R_t e R_p (profundidade de alisamento; ordenada de saliência mais pronunciada, com origem na linha média, no comprimento de amostragem).

Apesar disto, valores de R_a servem como um guia e indicam o tipo de superfície a ser esperado de acordo com vários valores tabelados conforme o acabamento superficial.

Não é possível estabelecer qualquer correlação direta entre R_a, R_t e R_p. Entretanto R_a será sempre o menor dos três. R_p nos diz sobre a natureza dos picos. Em relação à R_t, R_p dá uma idéia se os picos são altos e estreitos ou baixos e largos. Estas tendências somente podem advir da experiência em analisar medidas de acabamento superficial.

Ainda, segundo o autor, são necessárias três ou mais medidas dos parâmetros para assegurar que os valores obtidos são representativos da superfície como um todo.

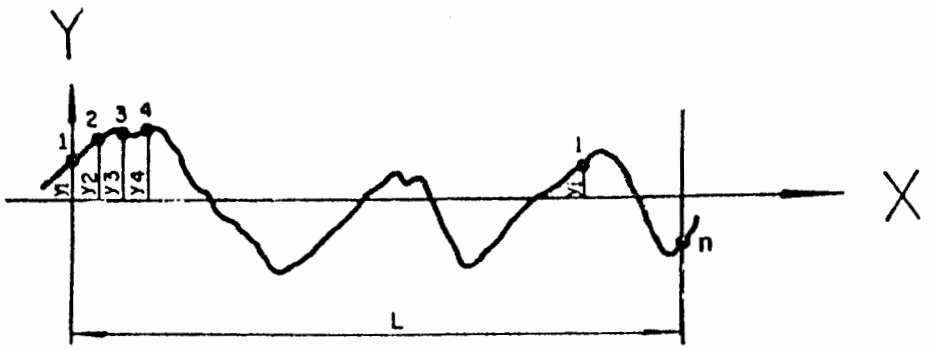


FIGURA 1 Representação do comprimento de amostragem L e dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média [8].

1.3.4 Brilho

1.3.4.1 Introdução

Assim como a rugosidade, brilho é um importante parâmetro mediante o qual é possível controlar um processo de polimento.

Existem diversos parâmetros citados na literatura, os quais avaliam a capacidade de refletir luz de uma superfície. A normalização dos mesmos se dá por grupamentos em função da natureza da superfície a ser avaliada. Assim, plásticos, papéis, couros e outros materiais seguem um grupamento em que pese a parcela difusa de reflexão. Em se tratando de metais, espelhos e outros, a importância reside na parcela especular de reflexão.

Para o presente trabalho se torna cabível utilizar a norma ASTM E 430-71 [3] .

A seguir serão definidos alguns termos importantes extraídos da referida norma, os quais muitas vezes são utilizados indistintamente.

1.3.4.2 Definições

Reflectância - relação do fluxo refletido para o fluxo incidente(a definição requer que o termo básico seja acompanhado por adjetivos que designem a importância espectral e geométrica das radiações incidente e refletida).

Reflectância especular - relação do fluxo refletido para o fluxo incidente sem mudança de estado de formação da imagem (reflectância de uma superfície apenas para os raios de formação da imagem).

Gloss - corresponde ao grau para o qual uma superfí - cie simula um espelho perfeito. É a capacidade de uma superfí -

cie de refletir luz a qual é responsável pela aparência "glossy".

Specular gloss - relação do fluxo refletido para o fluxo incidente na direção especular para uma fonte e receptor especificados (normalmente relativo a um padrão especificado).

Reflection haze(de uma superfície metálica ou uma superfície de alto brilho) - é o espalhamento difuso da luz refletida em direções adjacentes à direção de forte reflexão especular ou espalhada.

Metallic brightness - é a qualidade de uma superfície estar livre do espalhamento difuso da luz.

Segundo VASHISHT e RADHAKRISHNAN[105], a reflectância de uma superfície mede seu acabamento. Assim, um bom acabamento confere uma imagem refletida bem definida e consequentemente um aumento no valor do "gloss", ao passo que um acabamento pobre espalha luz e reduz o valor do mesmo. Assim, a intensidade da luz refletida é uma função da rugosidade da superfície refletora.

Quando a luz é refletida de uma superfície metálica a reflexão pode ser especular como num espelho plano ou difusa. A definição da imagem observada depende do grau de reflexão especular obtido. Para um determinado material, as propriedades de reflexão especular dependem da forma geométrica da textura superficial, do estado físico das camadas superficiais e do ângulo de incidência[40,52,105].

Assim, quando os raios oriundos de um objeto encontram uma superfície refletora plana os mesmos são refletidos de acordo com a lei da reflexão a qual estabelece que tanto os raios incidentes como os refletidos repousam no plano de incidência* e formam igual ângulo com a normal** à superfície.[82]

---

* plano que contém os raios incidentes e a normal

** é a perpendicular no ponto onde os raios incidentes colidem com a superfície refletora.

Inúmeros autores enfatizam que há um aumento na reflexão especular de superfícies planas em elevados ângulos de incidência.

1.3.5 Relação entre rugosidade e brilho

Brilho e alisamento são propriedades que estão de alguma forma relacionadas, uma vez que a distinção entre ambas é um problema de tamanho, forma e espaçamento de irregularidades. A clareza de uma imagem refletida pode ser usada como uma medida do alisamento superficial[56].

Para VASHISHT e RADHAKRISHNAN[105], a reflexão da luz poderia ser usada como uma medida da rugosidade superficial. De acordo com MAYER, BLAIR e ZANIN[100], a capacidade de refletir luz de um acabamento sobre um aço inoxidável tratado pode ser determinado pela rugosidade superficial conforme a norma ASA Standard B-46.1-1955. Para tanto, um acabamento espelhado tem uma rugosidade superficial (R_a) inferior a 0,05 µm, enquanto um acabamento fino acetinado apresenta valor inferior a 0,2µm para o referido parâmetro.

Entretanto, norma posterior[5] - apêndice D-12, afirma que a refletividade não é necessariamente um índice seguro da rugosidade superficial, uma vez que é dependente do espaçamento e cor bem como altura da rugosidade (possivelmente quando se emprega medição de rugosidade por métodos comparativos). Apesar da complexidade na relação entre os parâmetros, a maior parte dos autores procede como FAUST[78], considerando que brilho de um acabamento metálico é determinado pela sua micro-rugosidade enquanto que reflectância é determinada pela sua macro-rugosidade.

1.4 Mecanismo

Conforme JACQUET [46], polimento é um dos mais importantes fatores de uma superfície, caracterizando-se por uma aparência lisa e brilhante, sendo que o alisamento se dá em escala macroscópica (1-10 μm) ao passo que brilho corresponde a um alisamento em escala microscópica ou atômica.

A superfície metálica polida, além de propiciar aspecto decorativo influencia propriedades mecânicas e químicas: melhora o coeficiente de atrito, a resistência à corrosão e à fadiga dentre outras.

A ocorrência de micropolimento (remoção das irregularidades mais finas) seguida de macropolimento (remoção das irregularidades maiores), durante o processo justifica o surgimento de brilho em superfícies ainda rugosas, que é confirmado por LORKING [54], FAUST [78] e SCHWARTZ [77].

A condição de polimento não depende exclusivamente da geometria do perfil superficial, mas também de heterogeneidades químicas, as quais podem ser supridas pela escolha adequada das condições operacionais.

A própria ocorrência simultânea de dois fenômenos superficias acrescida da necessidade de se atingir um estado final o qual é uma combinação de alisamento e brilho, faz com que o mecanismo atuante durante o processo seja complexo. Por estas razões inúmeras teorias procuram explicar a ocorrência do fenômeno eletropolimento. Dentre elas, destacam-se as que serão comentadas a seguir e parecem ser as mais consistentes.

A teoria proposta por WEST [23], é embasada na coexistência de filme passivante e camada de difusão. A Figura 2 serve de apoio para explicar o fenômeno.

De acordo com a Figura 2, na região "A" o metal dissolve, conduzindo a superfície a um estado quimicamente ataca-

do e a corrente obedece à lei de Tafel, aproximadamente. Em "B", próximo ao potencial de Flade, o metal passiva mas uma vez que a composição dos eletrólitos para eletropolimento favorece a ocorrência de dissolução de qualquer filme macroscópico, o filme passivante não é permitido espessar. O mesmo atinge uma espessura limite de algumas camadas atômicas no máximo, enquanto a dissolução metálica prossegue através do mesmo a uma taxa constante ao longo de (CD) ou (C'D'). Em potenciais mais nobres, a simultânea evolução de O_2 leva a pites e polimento, provavelmente tendo em vista que as bolhas de O_2 sendo adsorvidas limitam a espessura do filme localmente.

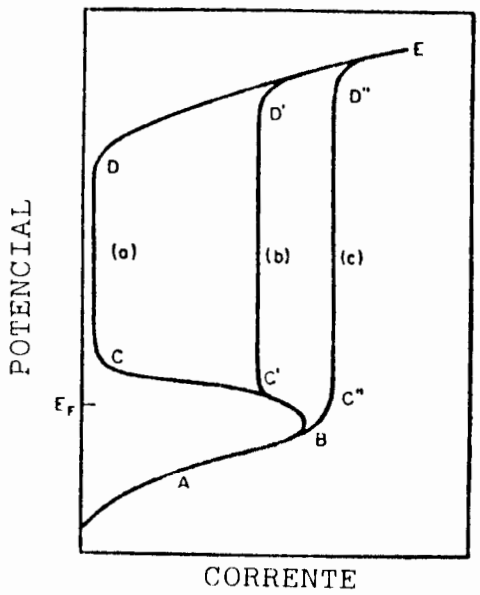


FIGURA 2 Curvas de polarização anódica esquemáticas de um metal. (a) ABCDE em solução passivante. (b)ABC'D'E em solução eletropolidora. (c) ABC"D"E em solução um eletrólito onde a dissolução é limitada somente pela camada de JACQUET[23] .

Justo no começo da passividade, a maior parte dos eletrólitos conduzem a formação de uma espessa camada de difusão rica em cátions do metal-camada de Jacquet - cuja função é a de promover nivelamento superficial. De acordo com COLE e HOAR[23] se

estabelece uma corrente limite por difusão através da referida camada a qual controla o espessamento do filme passivante.

Dependendo da magnitude de espessamento do filme, o controle sobre o processo que se verifica na superfície anódica é exercido pela camada de difusão ou pelo filme passivante. Assim:

- na curva (a), se tem passividade real e, na região (CD), a dissolução é muito lenta, o que representa uma dificuldade ao eletropolimento.

- na curva (b), tem-se a dissolução da camada mais externa do filme passivante de modo que a dissolução anódica se dá com relativa rapidez na região (C'D').

- na curva (c), o filme passivo parece estar completamente ausente e a dissolução ao longo de (C"D") é limitada exclusivamente pela camada de difusão.

A teoria proposta por WEST, relativa à formação de filme passivante e camada de difusão é confirmada por TOUSEK [9,0] o qual enfatiza que a mesma, além de afetar a taxa dos processos de difusão e a resistência de polarização, condiciona altas taxas de dissolução dos corpos-de-prova. Sustenta ainda, o fato de que se o transporte de íons através do filme de óxido, o qual mantém boa condutividade iônica, é substancialmente maior que a difusão através da camada viscosa, esta última é controladora do processo, ao passo que, se o transporte de íons através do filme é mais lento, o metal passiva e não ocorre eletropolimento.

Para EPELBOIN [26], o processo ocorre através de uma camada anódica viscosa de difusão e cuja composição depende da tensão aplicada e da composição da solução, podendo ser constituída de óxidos, sais ou íons adsorvidos.

FAUST [74], neste particular, propõe que a função da

camada superficial independe de sua natureza exata. ELMORE [46] confirma o papel desempenhado pela difusão. EVANS[46] justificou inicialmente o fato das protuberâncias se dissolverem primeiro por meio de um possível efeito de passivação das reentrâncias, o que foi confirmado por MANUEL[93] e FAUST [74], tendo o último acrescentado que a eficiência anódica deve ser alta nas protuberâncias e baixa nas reentrâncias. PERNING[107] sugere ainda que o processo como um todo mantém baixa eficiência para altas correntes, o que se evidencia pelos baixos valores de perda de peso.

Entretanto, vários trabalhos experimentais confirmam que o processo de eletropolimento está associado a sucessivos estágios de passivação e oxidação. Assim, a velocidade relativa destes dois processos condiciona o espessamento do filme, o que pode contribuir para o macropolimento, uma vez que o filme é mais solúvel nas protuberâncias que em qualquer outro local.

FAUST[78] confirma que a remoção de metal ocorre sob condições pseudopassivas e de alta polarização. É possível enquadrar a análise do processo proposta por JACQUET[46] na Figura 2 proposta por WEST[23]. Ambos concordam no que concerne à constatação de eletropolimento ao longo de C'D'. JACQUET[46] confirma a forma da curva para diversos metais capazes de serem polidos em eletrólitos de alta condutividade.

Segundo alguns autores, em eletrólitos de baixa condutividade (ácido perclórico, acético, etc.) a curva é quase uma linha reta inclinada ao eixo dos potenciais.

A redução do potencial na vizinhança do potencial de Flade e seu valor constante ao longo de CD ou C'D' indica um aumento na resistência da célula o qual acompanha um fenômeno químico nas imediações do ânodo. Microscopicamente é constatável que se forma uma camada anódica e a mesma atinge espessura cons-

tante ($\cong 5 \cdot 10^{-3}$cm) ao longo de CD ou C'D'. Isto justifica o efeito dos fatores associados ao circuito elétrico, geometria da célula e difusão na camada anódica.

FAUST [95] acredita que a natureza do filme superficial parece prevenir um ataque seletivo das várias fases presentes na liga. E, considerando que a dissolução anódica se dê a taxa relativamente alta, para valores elevados de polarização anódica, há nivelamento superficial e a produção de um acabamento liso e espelhado.

ELMORE[78] por sua vez, propõe que a resistência da camada de difusão não seja o fator predominante e sim o gradiente de concentração da mesma, oriundo da lenta difusão do material anódico dissolvido em direção à solução. Este gradiente introduz uma força eletromotriz contrária na célula e tende a limitar a corrente através da mesma.

A remoção de porções da superfície metálica é seletiva de modo a conferir alisamento superficial e acabamento espelhado[93] . Este fato é decorrente da formação de um filme concentrado de eletrólito cuja resistência elétrica é superior a da solução eletrolítica. Este filme é mais espesso nas reentrâncias que nas protuberâncias superficiais. Consequentemente, as depressões recebem menos corrente que as protuberâncias dissolvendo-se as últimas preferencialmente.

LORKING[54] sustenta a teoria de formação de filme e camada de difusão superficiais estabelecendo diferenças entre os fenômenos de macropolimento e micropolimento. Segundo o autor, o fato de se atingir uma região de corrente constante em uma curva envolvendo correntes em função de potenciais não é condição suficiente para que o eletropolimento ocorra, o que pode ser contemplado pela Figura 3. Assim, o macropolimento é controlado pela difusão de cátions do ânodo. Logo, o controle

da difusão de tais íons é o processo que limita a corrente anódica. Isto se estabelece à medida em que a camada anódica se torna espessa de modo que a concentração de cátions na superfície do ânodo se torna significativa. Para tal concorre decisivamente a influência da viscosidade da solução. O pesquisador, inclusive, cita exemplos numéricos relativos à concentração de solução para cobre em ácido fosfórico.

Quanto ao processo de micropolimento ressalta que muitos pesquisadores o obtiveram sem macropolimento, sob determinadas condições operacionais.

A solução preferencial das micro-irregularidades protuberantes pode se explicar mediante as diferenças na taxa de difusão de cátions da superfície. Estas diferenças podem ser devidas a variação na densidade de empacotamento de cadeias moleculares orientadas e mantidas na superfície pela carga do ânodo.À medida que o potencial anódico se eleva a carga exerce um efeito polarizante sobre moléculas de água e agregados iônicos e se torna suficientemente forte para induzir polarização extensiva em cadeia sobre as moléculas polares da superfície.

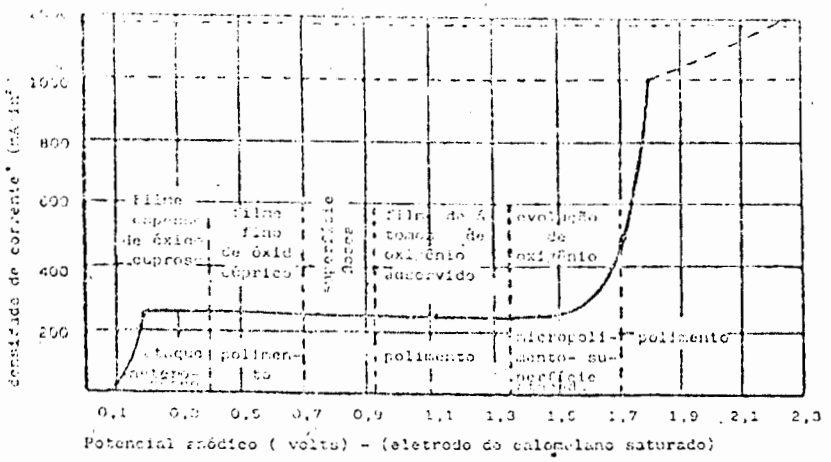


FIGURA 3 Relação potencial anódico-densidade de corrente para eletrodos de cobre em ácido fosfórico 582g/l [54] .

As cadeias polares são mais rigidamente empacotadas

nas regiões côncavas que nas convexas. Sob este ponto de vista se o filme se torna rígido ou viscoso suficientemente é de se esperar que cobre solvatado passe à solução mais facilmente a partir das protuberâncias do que das reentrâncias. NEUFELD e SOUTHALL [65] identificaram duas regiões de passividade para aço inoxidável em ácido fosfórico. A primeira corresponde à passi - vidade estável e valores extremamente baixos de densidade de corrente. A segunda correspondente a 10 A/dm^2 e 1,7 V é a zona

Conforme indica a Figura 3 é possível obter bons resultados ao trabalhar acima de 1,7 V . Para JACQUET [46] esta região, sendo de intensa evolução de O_2 produz efeito de relevo na peça de modo que o metal apresenta-se brilhante porém rugoso. Apesar de tal fato é possível trabalhar na referida região sob determinadas condições operacionais incluindo agitação e solução não muito concentrada. Apesar de, em escala industrial,ser mais prático trabalhar em altas densidades de corrente, sob evolução gasosa, os melhores resultados são obtidos na região de corrente constante da curva da Figura 3. Este fato é confirmado por NEUFELD e SOUTHALL [65], os quais asseguram que uma elevação do sobrepotencial de evolução de O_2 também evita pites gasosos.

SCHAER [80] propõe que o eletropolimento só ocorre quando a densidade de corrente está em faixa adequada para tanto, com a quantidade de material removida sendo uma função da corrente, tempo e eficiência de eletrodo. O processo se verifica até que a polarização seja muito aumentada e evolua O_2. Nestas condições, contrariamente ao proposto por JACQUET [46], a superfície pode se tornar lisa porém não brilhante. A faixa adequada de polimento varia de metal para metal bem como com a composição do banho. Para FAUST [78] a evolução gasosa em elevadas voltagens está associada a ocorrência de descarga de íons hidroxila (nova reação anódica).

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

JACQUET[7,8] confirma o fato da região de corrente constante da Figura 3 ser promissora ao eletropolimento com os melhores resultados obteníveis para altos valores de potencial de eletrodo. Afirma também que com intensa evolução de O_2 se obtém superfície brilhante porém com crateras e o controle sobre o processo é exercido pela voltagem nos terminais da célula.

Em suma, devido a complexidade da química de dissolução anódica durante o processo, qualquer interpretação acerca do mecanismo atuante no eletropolimento deve levar em conta a formação da camada anólito muito viscosa, a qual geralmente é menos condutora que a solução eletrolítica e contém o metal em solução supersaturada provavelmente na forma de íons complexos grandes[7,8].

1.5 Características das superfícies eletropolidas

As superfícies de aço carbono e aço de baixa liga podem ser eletropolidas com um grau de perfeição comparável ao polimento mecânico ou até mesmo superior como é o caso dos aços inoxidáveis ferrítico, austenítico, martensítico e espécies bainíticas[59,53]. Estas superfícies se tornam livres de arranhões, distorções e suficientemente planas e lisas para exame micros - cópico em todas as magnificações. O processo, em geral, exige preparo mecânico prévio reduzindo o tempo requerido para a obtenção de uma condição final satisfatória, embora em muitos casos o eletropolimento por si só seja suficiente. Os resultados melhoram à medida em que o metal base é mais homogêneo e tem estrutura granular mais fina. Neste particular, PRAY e FAUST[74] enfocam que não é de se esperar um acabamento espelhado e liso mas somente espelhado quando se parte de um estado inicial de elevada rugosidade.

FAUST[30] menciona que a superfície eletropolida apresenta as reais estruturas de grão e propriedades do metal como um todo. Isto se deve ao fato de não haver perturbações mecânicas durante a remoção de metal.

Em termos de resistência à fadiga, os valores podem ser menores para uma peça se a mesma for submetida a polimento mecânico prévio. Entretanto, é o valor real. A alta capacidade de refletir luz de uma superfície eletropolida é considerada por WERNICK[107] uma propriedade de especial destaque. No que concerne a este aspecto, cabe salientar que os processos de eletropolimento podem conferir abrilhantamento ou polimento, em virtude da remoção de material ser geometricamente seletiva. Tem também sido comentado[70], que o possível aumento no poder refletor de uma peça mediante o processo, modifica as características espectrais, elétricas e magnéticas.

Em termos de resistência à corrosão, o nível é bas-

tante elevado em comparação com uma mesma peça polida mecanicamente [70] . KIEFER [48] constatou que isso se deve ao fato das mesmas estarem limpas e lisas o que desfavorece fenômenos de adsorção. Não há vínculo com passivação pois este efeito não é conseguido mediante eletropolimento.

Conforme PINK [71] , os aços inoxidáveis eletropolidos apresentam máxima resistência à corrosão ,ainda que contenham inclusões, uma vez que as mesmas podem ser removidas.

Evidentemente, há a possibilidade de surgirem defeitos superficiais tais como ataques preferenciais a inclusões não-metálicas, ondulações e outros [59] .

VILELLA [53] afirma que a utilização de agitação seja do eletrólito, eletrodo ou borbulhamento de ar minimiza o problema das ondulações.

Estas são algumas porém inúmeras outras características superficiais podem ser conferidas pelo eletropolimento, de modo a inviabilizar a afirmação de que se deva eletropolir um metal para obter benefícios particulares.

1.6 Soluções e condições operacionais

1.6.1 Considerações iniciais

Inúmeras são as soluções propostas na literatura com vistas à execução do eletropolimento sobre diferentes metais. Suas composições variam amplamente em função da natureza do metal, seu estado superficial e tempo disponível ao tratamento. Alguns banhos, com pequenas variações em suas composições, podem atender bem a diferentes metais.

1.6.2 Célula de Hull

A Célula de Hull foi descrita pela primeira vez por R.O.Hull em um trabalho intitulado "Current density characte - ristics, their determination and application", publicado nos Proceedings of American Electroplaters Society, 1939, 27, 52-60[58]. Sua principal vantagem é permitir em apenas um painel de teste obtido, em alguns minutos, sob condições controladas, a visualização dos efeitos obtidos na solução ensaiada em uma larga faixa de densidades de corrente.

A célula é uma miniatura de um tanque para eletrodeposição, com uma particularidade: a sua seção plana é trapezoidal. Sua forma e dimensões são importantes, pois todos os cálculos referentes à distribuição de corrente elétrica primária são neles baseados, desconsiderando os efeitos de polari - zação. Comercialmente as células são manufaturadas com capacidades padronizadas: 250 ml, 267 ml, 320 ml, 534 ml e 1000 ml[67].

Pelas razões já citadas, a referida célula constitui um método simples e prático que pode ser utilizado para determinar as condições ótimas para eletropolimento e também para estudar o efeito de adições ou contaminações ao banho[50,78,67].

1.6.3 Componentes básicos de um banho para eletropolimento

WEST[7] sugere alguns critérios de obtenção de superfícies eletropolidas utilizando eletrólitos que contenham essencialmente:

(a) agente oxidante: ClO_4^- , NO_3^- ou algum agente formador de filme F^-, CN^-, BF_4^-, os quais provavelmente descarregam como um sólido no ânodo;

(b) agente contaminante: halogeneto ou sulfato, usados em conjunto com ácido ou álcali em tal concentração que a película de óxido permanece fina e estável;

(c) agente promotor de camada de difusão: constituinte altamente viscoso (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ou glicerina) ou componente que baixa a concentração efetiva das moléculas de H_2O solvatantes (anidrido acético ou um álcool).

KIEFER[48] acrescenta que o uso de ácido em altas concentrações no caso dos aços inoxidáveis favorece o surgimento de brilho.

Entretanto, muitas soluções propostas na literatura são desenvolvidas por tentativas de modo que o mecanismo preciso de atuação das mesmas não é claramente entendido.

HOAR[23] foi um dos estudiosos pioneiros em eletropolimento. Desenvolveu trabalhos os quais contribuíram para identificar comportamento de metais em soluções aquosas salinas. Para tanto, propôs a construção de diagramas (potencial x atividade). do sal em relação à água), nos quais é possível identificar três regiões a saber: pites, corrosão, eletropolimento.

Em seus experimentos, argumenta que a dissolução metálica ocorre através de um filme sólido compacto de óxido contaminado. A contaminação favorece a condutividade catiônica do filme. Caso a contaminação seja localizada, há predominância de

pites. Caso seja generalizada, o ataque ocorre uniformemente através do filme. E, admitindo que haja condições para que o filme seja contínuo, a superfície se torna brilhante, em caso contrário, o filme se rompe e a superfície sofre ataque generalizado.

Desta forma, é possível ressaltar a importância da diluição do banho em função do potencial de eletrodo cuja relação pode apresentar uma superfície com pites, polida ou meramen- corroída.

1.6.4 Soluções à base de ácido perclórico e anidrido acético

Dentre as inúmeras soluções citadas na literatura como polidoras, as recomendações predominantes recaem nas mistu - ras à base de ácidos sulfúrico e fosfórico.

As soluções à base $HClO_4$ e anidrido acético exigem certas precauções no manuseio para evitar superaquecimento e contato com materiais orgânicos o que pode ocasionar explosões. Este perigo entretanto não surge com soluções diluídas. Por estas razões, JACQUET[46] e HAUSER[22] estabeleceram recomendações de diferentes composições da mistura com vistas a sua aplicação em análise metalográfica.

A seguir, é apresentada a Tabela 1, reunindo algumas composições promissoras, segundo as respectivas referências.

TABELA 1

Composição e condições de operação de banhos para eletropolimento de aços.

$HClO_4$ (cm^3)	An.Acétic. (cm^3)	i(A/dm^2)	REF.	OBSERVAÇÕES
1 :	2*	0,6	107	- o tempo de ensaio é função do preparo prévio. - agitação é utilizável
335	665	7	53 59	- deve operar a 30°C durante 240 segundos.
185	765	(4 - 6)	46 53	- o balanço deve ser com água. - deve operar entre(180 e 300)s a temperatu - ras inferiores a 30°C
480**	520	50	46	- deve operar entre (120 e 240)s a 5°C fornecendo a máxima uniformidade de espessura de camada.
50**	1000	(10-20)	46	- deve operar a tempe - raturas inferiores a 25°C.

* não especificando se em massa ou volume

** d = 1,60

1.6.5 Soluções à base de ácidos sulfúrico e fosfórico

Embora seja possível eletropolir em soluções contendo ácido sulfúrico e em soluções contendo ácido fosfórico, a maior parte das recomendações existentes na literatura propõe tra -

balhar com misturas dos dois ácidos.

Estes banhos, de acordo com ROSENBERG[53] fornecem um bom "Throwing power" (índice de uniformidade de remoção de camada).

WELLS[106], por sua vez, embora admita trabalhar com as referidas misturas, as considera abrilhantadoras e não polidoras, o que para alguns propósitos de utilização pode ser satisfatório.

1.6.5.1 Papel desempenhado pelos ânions fosfato

ZMESKAL[112] admite a possibilidade de eletropolir aços inoxidáveis com misturas de ácidos sulfúrico, fosfórico e água. Acrescenta-se a isto o fato de que os ânios fosfato são essenciais ao eletropolimento por formarem filme viscoso de fosfatos do metal, o qual protege a liga do ataque anódico nas reentrâncias uniformizando a dissolução. Este filme limita a corrente elétrica quando a tensão aplicada é constante permitindo apenas uma lenta difusão, durante a qual as protuberâncias, sendo mais expostas à ação eletrolítica, sofrem ataque mais rápido que as reentrâncias.

1.6.5.2 Papel desempenhado pelos ânions sulfato

Banhos somente à base de ácido sulfúrico são também utilizáveis embora em escala menor que em misturas, pois parecem não formar camada viscosa muito facilmente[107].

Em linhas gerais, os banhos à base de H_2SO_4 atingem mais altas densidades de corrente com tensões mais baixas e, além disso, tem sido enfatizado[93], que favorecem à melhoria do brilho e propiciam distribuição mais uniforme do polimento em superfícies irregulares.

1.6.5.3 Efeito da adição entre ânions sulfato e fosfato

A adição de ácido fosfórico ao sulfúrico possibilita o emprego de densidades de corrente mais baixas e menor tempo de polimento, além de propiciar a formação de compostos comple - xos do sulfato, os quais agem de forma similar ao filme de fos- fatos[36,95,107].

Se considerarmos a adição de ácido sulfúrico ao fos - fórico há favorecimento da dissolução e, em excesso, conduz a acabamento brilhante[81].

As condições operacionais são definidas experimental- mente. FAUST[32,36] propõe diferentes proporções de adições de H_2SO_4, H_3PO_4 e o balanço sendo com água, conforme Figura 4.

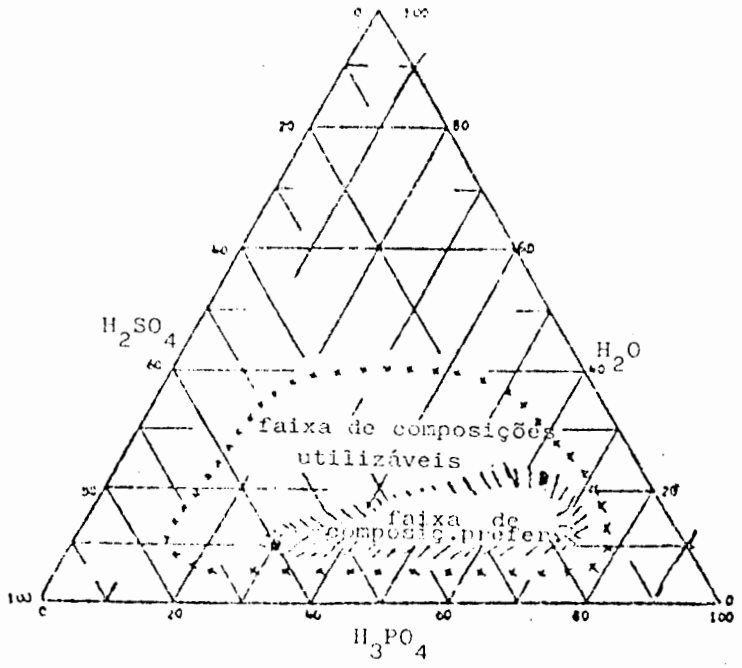


FIGURA 4 Composições de banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico para eletropolimento de aços i- noxidáveis.[32,36]

A Figura 4[32,36] sintetiza as diferentes proporções de misturas entre H_2SO_4 e H_3PO_4 em (%) de massa, destacando uma região mais ampla a qual consiste de banhos operáveis e outra, mais estreita, preferencial.

A Tabela 2 fornece uma seleção das composições mais promissoras a partir da Figura 4[32] e outras referências indicadas, com as condições operacionais sendo definidas experimentalmente em função da composição do aço inoxidável e o balanço feito com água (quando necessário).

Os cátodos mais adequados são geralmente Pb, ligas Pb-Sn, aço inoxidável e cobre. O uso da agitação também é recomendado como uma forma de prevenir evolução gasosa e obter homogeneidade na temperatura do banho.

TABELA 2
Composição e condições operacionais dos banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico para eletropolimento de aços inoxidáveis.

H_2SO_4 (%massa)	H_3PO_4 (%massa)	REF.	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
15	63	32 50 95 96 102	- opera a baixas temperaturas e densidades de corrente por longos períodos de tempo. - mais indicado para aço série 200 e 300; se aço 18:8, temperatura entre (45 e 65)°C; se aço 29Cr 9Ni (82°C), densidade de corrente entre (5 e 55)A/dm² ou mais especificamente 5,4 A/dm² para aços (18:8) e (25:12) conforme FAUST[95].
41	45	32	- para aço 302, i=(20-30)A/dm², durante 2 min e T=65°C. É a composição mais empregada.
60	30	32 36 96,102	- não conduz a acabamento espelhado com correntes inferiores a faixa (60-200)A/dm². Entretanto, FAUST[95] recomenda sua utilização com 3,2 A/dm² para aços (18:8) e (24:12).
40-49	41-48	32	- oferecem combinações práticas para obtenção de brilho. - opera bem principalmente com aços (18:8) e (17:7)
15-20	63-67	32	- quando recém preparado pode ser mais eficiente que o banho (15/63) para alguns aços da série 300 - oferecem combinações práticas para obtenção de brilho
15-45	15-70	77	- deve operar entre (30-50)°C com (5-50) A/dm²
50	50	56	- deve operar entre (54-82)°C durante (120 a 420)s com (15-30) A/dm²
20	60	56 110	- opera durante (180)s a 77 A/dm² - a solução conforme proposta conduz a refletividade de 32% - o autor admite a possibilidade de substituir água por agente orgânico visando reduzir as exigências de corrente. - JACQUET[98] confirma a recomendação acrescentando que a 80°C conduz a elevada refletividade.
15-40	44-67	32,36	- opera em ampla faixa de densidades de corrente.

• água em excesso gera pites, ataque químico e/ou perda do efeito polidor; a relação (área catódica:área anódica) =(2:1) ou (3:1)

1.6.6 Efeitos de aditivos e condições operacionais

1.6.6.1 Agentes orgânicos

Tem sido detectado que o agente orgânico controla a estrutura física do filme de forma a manter condições superficiais favoráveis ao eletropolimento[107] . Além disso, previnem efeito de decapagem ácida[110].

Os agentes orgânicos reduzem a corrente crítica instabilizando a formação de filmes isolantes e minimizando o ataque químico por parte do ácido [81].

LORKING [54] ,em seus estudos sobre eletropolimento de Cu em H_3PO_4 constatou que a adição de glicose favorece o eletropolimento por tornar a solução mais viscosa o que se reflete no controle sobre a passagem de íons através da camada de difusão.

JACQUET[46] estabelece uma comparação do efeito benéfico do aumento da viscosidade sobre o processo, mediante equa - ções matemáticas.

UHLIG[107] , estudando eletropolimento de aço inox 18:8 em H_3PO_4, constatou que a baixa condutividade da glicerina, em combinação com o H_3PO_4,forma um complexo menos solúvel que o ácido puro,permitindo que a saturação do ânodo, formação de filme de fosfato e conseqüente polarização ocorram em densidades de corrente mais baixas. Os efeitos benéficos advindos da adição de agente orgânico são também percebidos em ácido sulfúrico.

Além de aumentar a viscosidade, os agentes orgânicos reduzem a solubilidade de metais nas soluções eletropolidoras, aumentam as exigências energéticas e, em alguns casos, reduzem os pites.

A Tabela 3 apresenta alguns agentes orgânicos e sua quantificação como agentes de adição.

TABELA 3

Condições operacionais de banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico com adição de agentes orgânicos

H_2SO_4 (% massa)	H_3PO_4 (% massa)	H_2O (% massa)	Agente Org. (% massa)	REF.	APLICAÇÕES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS
16	13	15	(56)- glicerol	95	Recomendado para aço (18:8) com i= 108 A/dm²
(2-60)	--	(20-40)	(10-80) Ác. lático	41	Recomendado para aço 18:8 a 100°C durante 60 s e 39 A/dm²
(2-50)	--	(20-40)	(20-80) Ác. cítrico	41 103	Recomendado para aço inox (18:8) a 100°C durante 180 s e 39 A/dm²
(15-55)	(30-65)	Balanço	(2,5-15)	77 *	Deve operar entre (5 e 50) A/dm² e (45-80°C)
(15-55)	(0 -40)	Balanço	(10-30) Ác. glicólico	77 *	Deve operar entre (45-85)°C e (5 - 50) A/dm²
15	--	30	(55) Ácido cítrico	41 **	Deve operar entre (50-125)°C durante (60-180)s com (8-620) A/dm²
15	--	Balanço	(55-60) Ác. cítrico	81	Pode apresentar refletividade da ordem de (59,5-97)% - condicionada a ausência de inclusões, uniformidade de estrutura e de tamanho de grão. Opera a baixas densidades de corrente e temperaturas entre (185 e 200) °C.
13,5	40	Balanço	(33) Ácido lático	50	Adição de ácido lático melhora brilho superficial. Deve operar entre (18-32)°C durante (1 a 2) h com 11 A/dm²
25	44	8	(13)Ácido hidróxi-acético (10) Ácido aril-sulfônico	100	Opera bem com 46,5 A/dm² em aços austeníticos a 60°C durante 8 min
55	22	23	2- Anilina	7	Recomendável para aços inoxidáveis a 5°C

* água em excesso gera pites, ataque químico e/ou perda do efeito polidor. a relação (área catódica:área anódica)deve ser (2:1) ou (3:1)

** Os teores dos reagentes variam com as condições operacionais e estado superficial prévio. Baixos teores de água reduzem as temperaturas necessárias ao tratamento, porém aumentam as exigências de corrente.

1.6.6.2 Adição de água - finalidades

A maioria dos pesquisadores propõe adição de água em pequenas quantidades, visando favorecer a condutividade da solução. Entretanto, quando em excesso, representa um risco de ataque químico e, possivelmente, de produção de pites, na maioria dos casos.

Tem sido evidenciado[22], por outro lado, que a adição de água contamina a solução conduzindo a polimento precário.

Entretanto, CLIFFORD et alli[7] sustentam que a água é importante, não só do ponto de vista do eletropolimento, mas também por questões de eficiência econômica. Além disso, em ácidos diluídos, são detectados frequentemente ataques químicos heterogêneos.

1.6.6.3 Temperatura

FAUST[36] enfatiza que a elevação da temperatura aumenta a atividade anódica (reduz a polarização e eleva a taxa de difusão), o que exige um aumento nas densidades de corrente, além de possibilitar a existência de defeitos superficiais (pites, casca de laranja). Para KRISHNAN et alli[50], em linhas gerais, o aumento de temperatura melhora a refletividade em uma dada densidade de corrente.

Em geral, as alterações em variáveis operacionais as quais modificam a polarização anódica na mesma direção têm efeito similar no eletropolimento. Assim, elevando a temperatura se reduz a polarização, o que afeta a aparência obtida.

As faixas adequadas de temperaturas são determinadas experimentalmente.

1.6.6.4 Densidades de corrente

FAUST[36] propõe que o decréscimo da densidade de corrente reduz a polarização, afetando a aparência obtida.

Em geral, a existência de ligantes tais como Cr e Ni, nos aços inoxidáveis, permite operar com densidades de corrente mais baixas[36] .

As faixas adequadas de densidades de corrente são determinadas experimentalmente.

1.6.6.5 Agitação

Há um nítido consenso na literatura de que a utilização de agitação possibilita a melhoria do estado final das peças eletropolidas. Tal intento pode ser obtido mediante o uso de eletrodo giratório ou movimentação do próprio banho[53] , os quais constituem os meios mais freqüentes.

FAUST [30,32] destaca que, mediante agitação, é possível evitar evoluções gasosas e concentração de temperatura em locais preferenciais, com conseqüentes danos superficiais. Desta forma também se eleva a eficiência anódica[112] .

1.6.7 Problemas detectáveis nas superfícies eletropolidas

Inúmeros são os problemas encontrados nas superfícies de aços depois de eletropolidas.

A Tabela 4, sugerida por SCHWARTZ[77] apresenta alguns dos mais frequentes, indicando respectivas causa e solução.

TABELA 4

Seleção dos mais freqüentes problemas, respectivas causas e soluções encontradas em eletropolimento[7] .

PROBLEMA	CAUSA	SOLUÇÃO
Pites	- mau preparo da superfície - excesso de água - evolução O_2	- verificar preparo da superfície - redução de água - agitação
má qualidade de polimento	- balanço incorreto do eletrólito - alto conteúdo metálico - baixa densidade de corrente	- análise e ajuste do banho - decantar porção da solução - aumentar a tensão elétrica (V) e densidade de corrente (i)
oxidação após eletropolimento	- má lavagem - alto conteúdo de metal dissolvido	- melhorar ciclo de lavagem - remover fontes de contaminantes
evolução gasosa	- escapamento de gás deficiente	- aumentar agitação - reduzir voltagem

1.7 Curvas de polarização anódicas

As curvas de polarização anódicas do tipo potenciostático, constituem uma técnica muito utilizada no estudo do eletropolimento[7.23.26.45.46.50.54.65.75.78.107].

A análise básica das referidas curvas leva em conta o comportamento de passividade como ponto de partida para ensaios de eletropolimento. Assim, dentre as diversas considerações feitas pelos autores citados, percebe-se um consenso geral de que as densidades de corrente e correspondentes potenciais pertencentes às regiões de passividade das curvas de polarização representam regiões favoráveis ao eletropolimento.

EPELBOIN[26], neste particular, é mais específico enfatizando que a determinação da resistência aparente máxima (R) de uma solução eletrolítica feita a partir do traçado de curvas representativas da variação da intensidade de corrente de eletrólise (I) em função da tensão anódica (E) é útil na identificação da melhor composição de banho.

Desta forma, para determinar a composição ideal de um banho polidor é recomendável traçar a curva (R x E) para banhos de composição semelhante. Aquele cuja resistência aparente for maior é o mais conveniente.

O fundamento da referida recomendação repousa no fato de que a formação da camada anódica pode ser acompanhada com auxílio da respectiva curva (E x I), uma vez que a corrente varia durante a formação da camada e depois se estabiliza para certa faixa de potenciais. Para o autor, é possível afirmar que o polimento ocorre para valores de tensões anódicas correspondentes à zona de estabilidade da corrente*.

Porém, os melhores resultados são obtidos na extremi-

---

* também dita zona de patamar típico de passividade

dade da referida zona de estabilidade correspondente aos maio - res valores de tensões anódicas (resistência aparente máxima). Em tensões elétricas ainda maiores,a corrente aumenta novamente, a camada é destruída e o ânodo é atacado irregularmente.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Considerações gerais

2.1.1 Composição dos aços

O trabalho experimental foi desenvolvido em três etapas distintas, na seguinte ordem: ensaios em célula de Hull, curvas de polarização potenciostáticas anódicas e ensaios de polimento. Em cada etapa,foram utilizados como ânodos corpos-de-prova com formas geométricas convenientes do aço ABNT 302 de composição média prevista na Tabela 5.

TABELA 5

Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 302

	%	C(máx)	S(máx)	Ni	Cr	Mn (máx)	P(máx)
ABNT 302	Especificada	0,150	0,030	8,00 - 10,00	17,00 - 19,00	2,0000	0,045
	Analisada	0,070	0,010	9,34	17,820	1,6000	<0,010

A análise metalográfica de uma amostra do aço utilizado revelou estrutura de grãos equiaxiais de austenita ASTM número 8, conforme pode ser visto na Figura 5.

Ataque: ácido oxálico 10% 100x

FIGURA 5 Aspecto da secção transversal do aço evidenciando grãos equiaxiais de austenita.

2.1.2 Soluções

2.1.2.1 Composição das soluções

Foram investigadas soluções eletrolíticas à base de ácidos sulfúrico e fosfórico comerciais, com e sem adição de glicóis. A Tabela 6 apresenta as diferentes proporções em massa e molares em que os reagentes foram misturados. Para simplificação selecionou-se seis (06) composições fazendo variar em uma faixa ampla as porcentagem destes ácidos. Os glicóis selecionados foram:

- Monoetilenoglicol, massa molecular - 62
- Polietilenoglicol 400, massa molecular - 400
- Polietilenoglicol 4000, massa molecular - 3800.

Esta seleção teve por objetivo estudar a possível influência da adição de glicóis, com diferentes tamanhos de cadeia.

Os glicóis foram adicionados nas proporções de 1%, 5%, 10%, 15% e 20% em massa, em cada solução. A Tabela 7 apresenta as proporções de glicóis em cada eletrólito estudado.

2.1.2.2 Designação das soluções

Para simplificação foi estabelecido um código para designação das noventa e seis (96) composições ensaiadas. Na referida designação, o primeiro algarismo varia de 1 a 6 e representa as correspondentes composições da Tabela 6. Em seqüência ao primeiro algarismo estão as letras A, B e C, as quais designam as adições de Monoetilenoglicol, Polietilenoglicol 400 e Polietilenoglicol 4000, respectivamente.

TABELA 6
Composição das soluções em porcentagens de massa e de molesdos ácidos sulfúrico e fosfórico.

Solução nº	% H_2SO_4		% H_3PO_4		% H_2O	
	massa	moles	massa	moles	massa	moles
1	82,58	57,79	7,70	5,32	9,72	36,88
2	65,31	43,54	23,48	15,87	11,21	40,59
3	47,46	30,22	39,81	25,54	12,73	44,24
4	28,97	17,83	56,71	34,62	14,31	47,55
5	19,48	11,72	68,33	38,97	15,13	49,31
6	9,83	5,78	74,21	43,54	15,96	50,68

OBS: a água somente é a existente nos reagentes (ácidos sulfúrico e fosfórico).

Os últimos algarismos da designação, após as letras, correspondem ao teor de adição dos três diferentes glicóis em porcentagens de massa.

Para maior clareza, segue um exemplo:

2A-15 - solução número 2 da Tabela 6 com 15% de monoetilenoglicol.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

2.2 Ensaios em Célula de Hull

2.2.1 Objetivos

Os ensaios em Célula de Hull, considerados preliminares, constituíram a primeira etapa do procedimento experimental. Assim, partindo do universo de soluções propostas na Tabela 6 e desdobradas na Tabela 7 foram executados os ensaios em Célula de Hull,o que permitiu selecionar as soluções cujos painéis ensaiados apresentaram aspecto mais brilhante.

2.2.2 Corpos-de-prova

2.2.2.1 Dimensões e estado metalúrgico

Para execução dos ensaios em Célula de Hull foram utilizados painéis de aço ABNT 302 na condição laminado, tendo as dimensões (100 x 70) mm e espessura 1,0 mm.

2.2.2.2 Preparação

Os painéis eram previamente limpos ,mediante desengraxe eletrolítico anódico*, aplicando-se corrente global de 2A durante 5 min a 80°C. A seguir eram lavados em água corrente e destilada, sendo após neutralizados em ácido fosfórico 5%.

2.2.3 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos utili - zando instrumentos de medida elétrica e célula, os quais são descritos a seguir.

2.2.3.1 Instrumentos de medida elétrica

- Fonte de corrente elétrica contínua ajustável(LACOR)

---

* 50 g/l NaOH, 1 g/l ARKOPAL, 9 g/l etil-glicol, 10 g/l trifosfato de sódio.

TABELA 7

Composições em percentagens de massa e de moles das soluções incluindo glicóis.

SOLUÇÕES	H_2SO_4				H_3PO_4				H_2O				Glicóis			
	% Massa	% em moles			% Massa	% em moles			% Massa	% em moles			% Massa	% em moles		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C		A	B	C
	81,76	57,14	57,80	57,80	7,62	5,26	5,32	5,32	8,62	36,47	36,88	36,88	1	1,13	-	-
	78,42	54,68	57,36	57,80	7,31	5,04	5,28	5,32	9,23	34,89	36,60	36,88	5	5,40	0,75	-
1	74,33	51,53	56,76	57,80	6,93	4,75	5,22	5,32	8,75	32,88	36,19	36,88	10	10,80	1,87	-
	70,22	48,41	56,09	57,55	6,55	4,46	5,17	5,30	8,26	30,89	35,79	36,74	15	16,20	2,95	0,38
A B C	66,06	45,24	55,47	57,58	6,16	4,17	5,11	5,30	7,77	28,87	35,40	36,74	20	21,70	4,01	0,38
	64,66	42,91	43,38	43,38	23,25	15,64	15,81	15,81	11,09	40,36	40,81	40,81	1	1,09	-	-
	62,02	41,11	43,07	43,38	22,20	14,98	15,69	15,81	10,64	38,68	40,51	40,81	5	5,23	0,73	-
2	58,78	38,82	42,60	43,38	21,14	14,14	15,52	15,81	10,09	36,51	40,07	40,81	10	10,53	1,81	-
	55,54	36,67	42,14	43,22	19,97	13,35	15,36	15,75	9,53	34,47	39,64	40,66	15	15,53	2,86	0,37
A B C	52,25	34,30	41,70	43,22	18,78	12,50	15,19	15,75	8,96	32,27	39,22	40,66	20	20,93	3,89	0,37
	46,98	30,25	30,58	30,58	39,42	24,91	25,18	25,18	12,61	43,77	44,24	44,24	1	1,06	-	-
	45,10	29,01	30,36	30,58	37,80	23,84	25,00	25,18	12,10	41,98	43,93	44,24	5	5,12	0,71	-
3	42,71	27,51	30,04	30,58	35,83	22,65	24,73	25,18	11,46	39,81	43,46	44,24	10	10,03	1,77	-
	40,35	25,91	29,72	30,47	33,85	21,34	24,48	25,09	10,83	37,50	43,01	44,09	15	15,24	2,78	0,36
A B C	37,96	24,43	29,41	30,47	31,85	20,11	24,22	25,09	10,19	35,34	42,56	44,09	20	20,11	3,81	0,36
	28,69	17,36	17,54	17,54	56,15	34,38	34,74	34,74	14,17	47,22	47,72	47,72	1	1,04	-	-
	27,52	16,67	17,42	17,42	53,86	33,00	34,49	34,74	13,58	45,33	47,39	47,72	5	5,00	0,70	-
4	26,08	15,82	17,24	17,54	51,04	31,33	34,14	34,74	12,88	43,04	46,90	47,72	10	9,81	1,72	-
	24,64	14,97	17,06	17,48	48,22	29,64	33,79	34,62	12,17	40,72	46,42	47,55	15	14,67	2,73	0,35
A B C	23,18	14,12	16,89	17,48	45,37	27,97	33,45	34,62	11,45	38,42	45,95	47,55	20	19,49	3,72	0,35
	19,31	11,34	11,46	11,46	64,74	38,83	39,24	39,24	14,96	48,80	49,31	49,31	1	1,03	-	-
	18,52	10,89	11,38	11,46	62,10	37,29	38,97	39,24	14,35	46,86	48,97	49,31	5	4,95	0,69	-
5	17,56	10,38	11,26	11,45	58,86	35,53	38,57	39,24	13,60	44,65	48,46	49,31	10	9,43	1,71	-
	16,59	9,82	11,19	11,42	55,50	33,63	38,31	39,10	12,85	42,26	48,14	49,13	15	14 29	2,37	0,35
A B C	15,60	9,24	11,04	11,42	52,31	31,65	37,79	39,10	12,08	39,78	47,49	49,13	20	19,33	3,86	0,35
	9,74	5,76	5,82	5,82	73,48	43,05	43,49	43,49	15,79	50,51	51,03	51,03	1	1,01	-	-
	9,34	5,56	5,78	5,82	70,48	41,50	43,20	43,49	15,15	48,69	50,68	51,03	5	4,58	0,68	-
6	8,85	5,28	5,72	5,82	66,80	39,44	42,76	43,49	14,36	46,27	50,17	51,03	10	9,31	1,68	-
	8,36	5,00	5,69	5,80	63,10	37,35	42,47	43,34	13,56	43,82	49,83	50,85	15	14,11	2,34	0,34
A B C	7,87	4,72	5,61	5,80	59,37	35,28	41,90	43,34	12,76	41,39	49,17	50,85	20	18,90	3,63	0,34

A = Monoetilenoglicol B = Polietilenoglicol 400 C = Polietilenoglicol 4000

- medidor de brilho com cabeçote para ângulo de incidência de 45° (adaptação LACOR), utilizando como padrão o vidro preto, conforme recomendação do fabricante.

2.2.3.2 Célula

A célula de Hull utilizada foi confeccionada em PVC, medindo internamente (45 x 65 x 120 x 102) mm e profundidade de 65 mm, utilizando volumes de 267 ml de solução.

O cátodo empregado era de chumbo medindo (50 x 70)mm.

2.2.4 Metodologia

Esta parte inicial dos testes consistiu em ensaiar as soluções propostas em (2.1.2). A montagem utilizada está representada na Figura 6.

No que diz respeito às condições operacionais, a temperatura utilizada foi de (50 ± 5)°C, mantida em banho-maria, controlado manualmente. A duração de cada ensaio foi de 10 minutos e a corrente global de 5 A impressa por uma fonte de corrente contínua ajustável. Os primeiros ensaios foram realizados com e sem agitação. Entretanto, possivelmente devido ao tipo de agitador de que se dispunha, não foi possível obter melhora aparente nos efeitos, razão pela qual não prosseguiu-se na investigação da influência do referido parâmetro.

Todos os ensaios foram repetidos. Como não houve diferenças significativas apresentou-se somente um para cada caso.

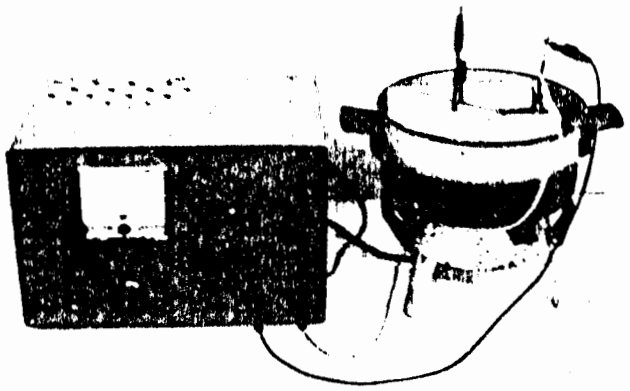


Fig. 6 Montagem utilizada para execução dos ensaios em Célula de Hull.

2.2.5 Grandezas medidas

Nesta etapa, a única grandeza avaliada foi brilho mediante critério visual, para o qual estabeleceu-se uma codificação conveniente (ver Figura 12).

Para medição propriamente dita e conseqüente designação de valores numéricos foi utilizado o medidor de brilho e seguidas as instruções do fabricante do aparelho, cabíveis para superfícies metálicas, conforme Figura 7.

Os resultados foram expressos em variação de brilho média ($\overline{\Delta B}$), levando em conta o valor 156 correspondente ao brilho dos corpos-de-prova,antes dos ensaios.

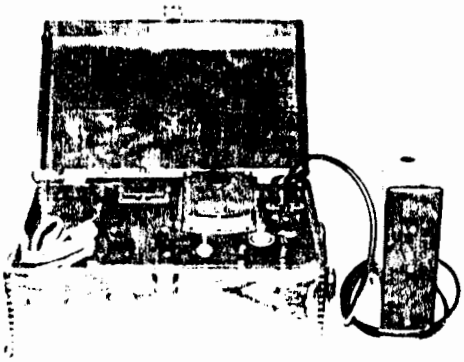


Fig. 7 Aparelho medidor de brilho

2.3 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas

2.3.1 Objetivos

A primeira etapa experimental descrita em (2.2)foi utilizada como referência para a continuidade do trabalho experimental. Assim, a partir dos ensaios em célula de Hull foi possível selecionar algumas das soluções mais promissoras em eletropolimento para investigações posteriores.

Para tanto, adotou-se um critério visual que envolveu a colocação, sobre cada painel ensaiado, de uma cartolina de cor cinza (neutra) do mesmo tamanho do corpo-de-prova, com uma janela a qual permitia visualizar o aspecto do ataque obtido, em uma faixa de 0,5 a 17,6 A/dm^2, desprezando as zonas de mais alta e baixas densidades de corrente, conforme a Figura 8.

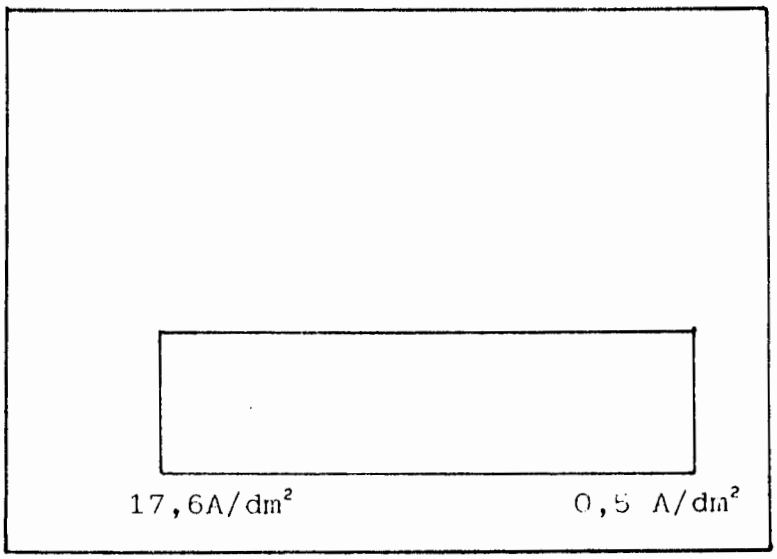


Fig. 8 Representação do critério utilizado em (2.3). Escala 1:1.

Selecionadas as soluções mais promissoras, com o objetivo de verificar a influência de variações nos componentes básicos de cada solução, bem como dos aditivos e seus teores e,

ainda, estabelecer condições operacionais favoráveis ao eletropolimento, foram traçadas curvas de polarização do tipo potenciostático.

Escolheu-se trabalhar com o método potenciostático uma vez que, conforme é encontrado na literatura, a zona passiva de uma curva de polarização é a região mais promissora ao eletropolimento (ver seção 1.7), enquanto o método intensiostático não possibilita estudar a referida região.

2.3.2 Corpos-de-prova

Para o levantamento das curvas de polarização foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos de aço ABNT 302.

2.3.2.1 Dimensões e estado metalúrgico

Os corpos-de-prova eram cilindros trefilados embutidos em teflon sob pressão, com diâmetro de 12,8 mm. A área útil dos mesmos era 0,0128 dm^2.

2.3.2.2 Preparação

Os corpos-de-prova eram preparados mecanicamente até alumina 0,3 μm e, em alguns casos, até lixa 600 ≠ .

2.3.3 Equipamentos

A seguir, serão descritos os instrumentos de medida elétrica e sensor, bem como a célula empregada para execução dos ensaios.

2.3.3.1 Instrumentos de medida elétrica e sensores

- Potenciostato (LACOR)

- Eletrodo de Referência(ANALION), de calomelano satu - rado.

2.3.3.2 Célula

Na referida etapa do trabalho experimental, foi utili - zada uma célula de vidro, constituída por um copo de bequer de 500 ml com o capilar de Luggin, também de vidro, acoplado. O cátodo era constituído de chumbo nas dimensões (50 x 70) mm.

A célula era fechada com tampa de PVC perfurada ade- quadamente para inserção do cátodo, anodo, eletrodo de referên- cia e termômetro.

2.3.4 Metodologia

As curvas de polarização foram traçadas para as solu - ções selecionadas em (2.3.1). Os corpos-de-prova previamente preparados, eram colocados na célula descrita em (2.3.3.2) e os demais componentes, conforme a Figura 9.

Os potenciais foram aplicados a partir do potencial de corrosão em cada caso de 100 mV em 100 mV, durante um minuto cada[7]. A temperatura era mantida em (50 ± 5)°C, mediante banho - maria controlado manualmente, não tendo sido empregada agitação.

Todas as curvas foram repetidas e, como os resultados eram reprodutíveis, apresentou-se somente uma curva para cada condição.

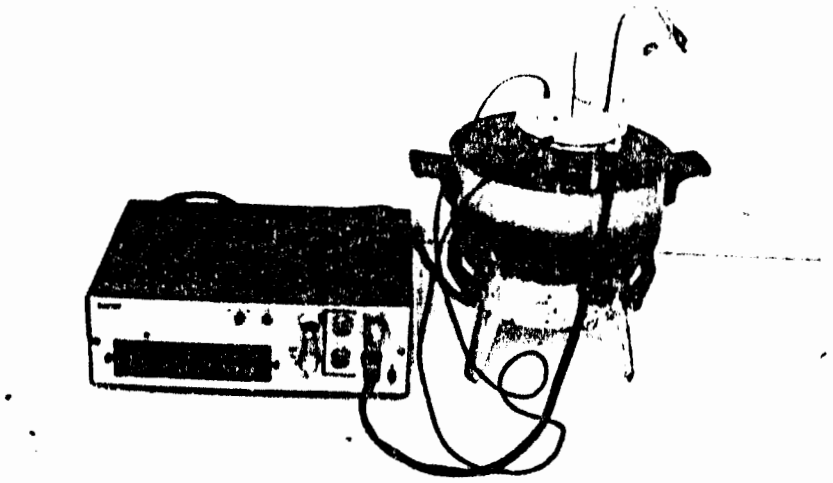


Fig. 9 Montagem utilizada para levantamento das curvas de polarização potenciostáticas anódicas.

2.3.5 Grandezas medidas

De acordo com o método potenciostático, foram aplicados valores de potencial e lidos os correspondentes valores de corrente, após o que os últimos eram convertidos em densidades de corrente e representados na forma $|E(mV)_{ECS}$ x log i $(A/dm^2)|$.

2.4 Ensaios de polimento

2.4.1 Objetivos

De acordo com EPELBOIN[26] , conforme citado em (1.7), a última etapa experimental visou identificar a melhor dentre as soluções propostas nas Tabelas 6 e 7 e, principalmente, as condições operacionais sob as quais seria melhor operar com a referida solução mantidas a temperatura de (50±5)°C e ausência de agitação.

A título comparativo foram executados ensaios aplicando a proposta de EPELBOIN[26] de duas maneiras distintas.

2.4.2 Corpos-de-prova

2.4.2.1 Dimensões e estado metalúrgico

Para os ensaios de polimento foram utilizados discos laminados de 27 mm de diâmetro e espessura 2 mm. Para sua utilização, foram adaptados a um suporte de polipropileno conectado a um fio de cobre encapado quando então dispunham de uma área de 491 mm^2.

2.4.2.2 Preparação

Os discos eram preparados mecanicamente com lixa 600 #, após o que eram limpos na solução desengraxante *,. lavados e neutralizados (H_3PO_4 - 5%).

2.4.3 Equipamentos

A seguir são descritos os instrumentos de medida elé - trica e sensores empregados durante os ensaios de polimento,bem

---

* NaOH - 35 g/l, $NaCO_3$ - 10 g/l, ácido sulfônico - 5 g/l, 80°C, (5-10) minutos.

como a célula.

2.4.3.1 Instrumentos de medida elétrica e sensores

- Fonte de corrente contínua ajustável (LACOR)
- milivoltímetro digital impedância $10^{10}\Omega$ (LACOR)
- miliamperímetro digital auto-escala (LACOR)
- rugosímetro SURFTEST III -(MITUTOYO)- cut-off: 0,8mm velocidade do cursor: 2mm/s
- medidor de brilho com cabeçote para ângulo de incidência de 45º, utilizando como padrão o vidro preto conforme recomendação do fabricante.
- Balança analítica (SARTORIUS), modelo 2842.
- Eletrodo de referência (ANALION), de calomelano saturado.
- Microscópio ótico (LEITZ)

2.4.3.2 Célula

Para execução dos ensaios de polimento foi empregado o mesmo modelo de célula descrita em (2.3.3.2).

2.4.4 Metodologia

Os corpos-de-prova recém preparados eram pesados e avaliados em termos de rugosidade, conforme Figura 10 e brilho, conforme Figura 7. A seguir, eram colocados no suporte de teflon atarrachado e imersos na célula para polimento, conforme Figura 11, contendo a correspondente solução. As correntes previamente calculadas eram obtidas das curvas de polarização e aplicadas

com fonte de corrente contínua ajustável e os potenciais controlados com milivoltímetro (normalmente o potenciostato atuando como milivoltímetro).

Quanto às condições de eletropolimento, não foi empregada agitação e a temperatura mantida em $(50\pm5)°C$ mediante banho-maria, controlado manualmente.

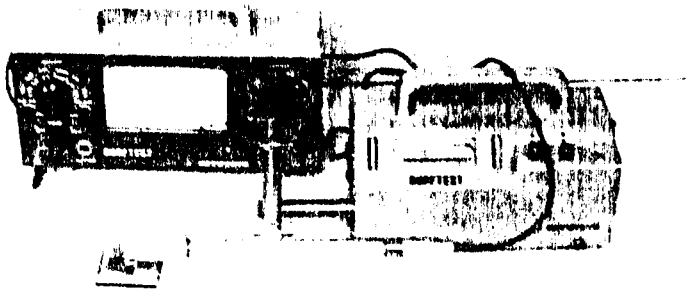


Fig. 10 Aparelho medidor de rugosidade superficial.

Todos os ensaios foram repetidos e os resultados expressos em valores médios.

Para cada ensaio, o tempo de eletropolimento foi ajustado em função da densidade de corrente para que se pudesse sempre ensaiar os corpos-de-prova o tempo necessário para remover 1µm, 2µm, 3µm, 5µm e 10µm de espessura de camada. Desta forma foi calculado o tempo médio para remoção de 1µm do referido aço, aplicando 1 A/dm^2, levando em conta os elementos majori-

tários Fe, Cr e Ni, conforme a expressão:

$$\left|\left(\begin{matrix}\text{teor de Fe}\\ \text{no aço}\end{matrix}\right).\left(\begin{matrix}\text{tempo de}\\ \text{remoção}\\ \text{(min)}\end{matrix}\right)+\left(\begin{matrix}\text{teor de Cr}\\ \text{no aço}\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}\text{tempo de}\\ \text{remoção}\\ \text{(min)}\end{matrix}\right)+\left(\begin{matrix}\text{teor de Ni}\\ \text{no aço}\end{matrix}\right).\right.$$

$$\left.\left(\begin{matrix}\text{tempo de}\\ \text{remoção}\\ \text{(min)}\end{matrix}\right)\right| = \left(\begin{matrix}\text{tempo de}\\ \text{remoção}\\ \text{(min)}\end{matrix}\right)$$

$$(0{,}73 \;.\; 4{,}5) + (0{,}18 \;.\; 6{,}5) + (0{,}09 \;.\; 5) \cong 5 \text{ min } (300 \text{ s})$$

Os cálculos parciais dos tempos para remoção de 1 μm de camada de cada elemento químico estão no Anexo 1.

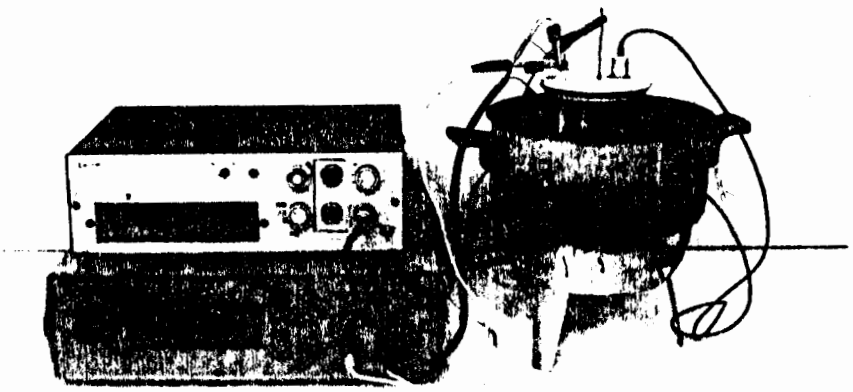


Fig.11 Montagem empregada para execução dos ensaios de polimento.

2.4.5 Grandezas medidas

Durante cada ensaio eram controlados os potenciais. Após cada ensaio, os corpos-de-prova eram reavaliados em termos de peso, rugosidade e brilho, o que permitia determinar (Δ P

(mg)), (Δ Ra (μm)) e (Δ B). Como os ensaios eram repetidos determinava-se os valores médios $\Delta \overline{Ra}$ e $\Delta \overline{B}$. A avaliação da qualidade superficial baseada em rugosidade e brilho foi recomendada por KURVYAKOVA et alli[51] .

Com base nas diferenças de peso era possível obter os valores percentuais de eficiências anódicas (ε %) e as remoções de camada superficial reais (δ (μm)), de acordo com as seguintes equações:

a) determinação da eficiência anódica (ε %)*

$$z.\ \text{corrente (mA)}.\ \text{tempo(min)} = \text{corrosão} - 100\%$$
$$\Delta\ P(mg) - \varepsilon\ \%$$

b) determinação da remoção de camada superficial real (δ (μm))*

$$1\ \mu m - 3{,}89854\ mg$$
$$\delta\ \mu m - \Delta\ P\ mg$$

Como os ensaios foram repetidos, trabalhou-se com os valores médios $\Delta \overline{Ra}$ (μm), $\Delta \overline{B}$, $\overline{\delta}$ (μm), $\overline{\varepsilon}$ %.

Ainda, a obtenção dos valores de rugosidade (Ra(μm)) para cada corpo-de-prova exigiu que se utilizasse um tratamento estatístico, conforme Anexo 3.

Já os valores de brilho (B) eram únicos para cada corpo-de-prova, dispensando o uso do referido tratamento.

---

* os cálculos que permitem obter as respectivas equações estão em anexo 2.

3 RESULTADOS

3.1 Ensaios em célula de Hull

3.1.1 Critério visual

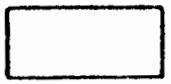
Para avaliação de brilho nos painéis ensaiados foi estabelecida uma codificação envolvendo enquadramento para os diferentes aspectos observados.

Utilizando a referida codificação, conforme Figura12, representou-se os painéis em dois grupos distintos. Assim, nas Figuras 13 foram mantidas a solução base, o teor de glicol e variados os tipos do mesmo, enquanto que nas Figuras 14 foram mantidas a solução base e o tipo de glicol, tendo sido variados os teores dos mesmos.

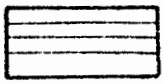
Durante todos os ensaios foi observada evolução gasosa a nível dos eletrodos.

3.1.1.1 Aspectos dos painéis ensaiados

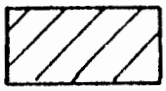
As Figuras 13 e 14 são representativas dos diferentes aspectos evidenciados pelas diversas soluções ensaiadas grupadas de duas maneiras diferentes.



BRILHANTE*



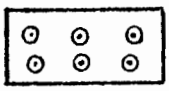
SEMIBRILHANTE*



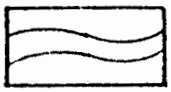
FOSCO*

ALTA CONCENTRAÇÃO DE PITES

RISCADO



COM PITES



COM NUVEM (SOBRE QUALQUER DAS CODIFICAÇÕES ANTERIORES)

NÃO ATACADO

* A distinção entre os aspectos brilhante, semibrilhante e fosco não é perfeitamente nítida mediante observação visual, pois existem gradações de brilho entre os painéis e freqüentemente entre regiões num mesmo painel de ensaio.

FIGURA 12 Codificação para ensaios em Célula de Hull

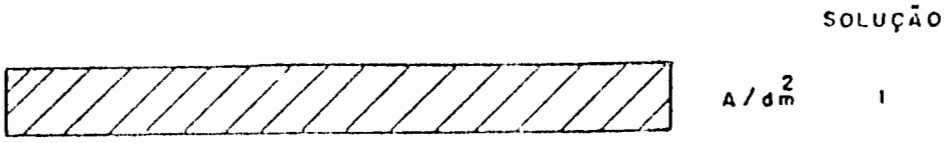


FIGURA 13.1 Solução 1

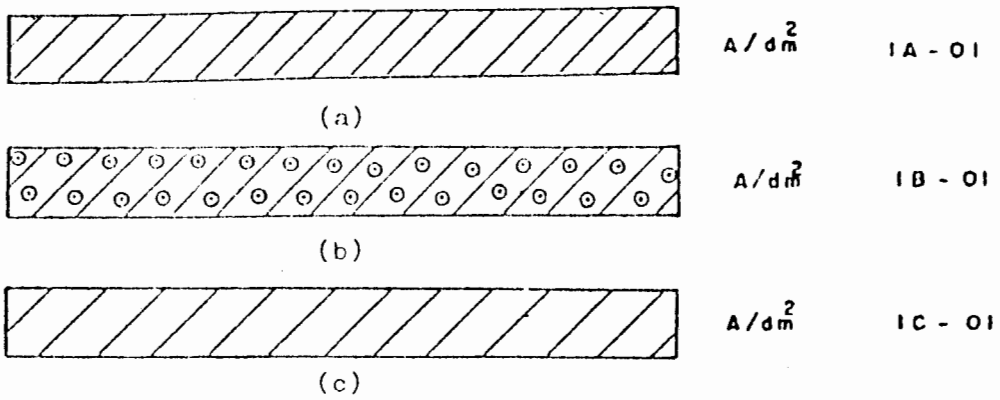


FIGURA 13.2 Solução 1 com 1% de glicol (a),(b),(c)

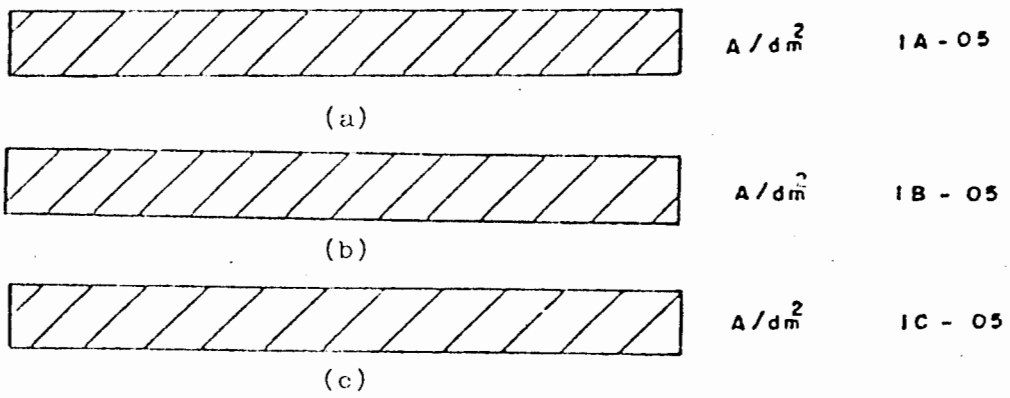


FIGURA 13.3 Solução 1 com 5% de glicol (a),(b),(c)

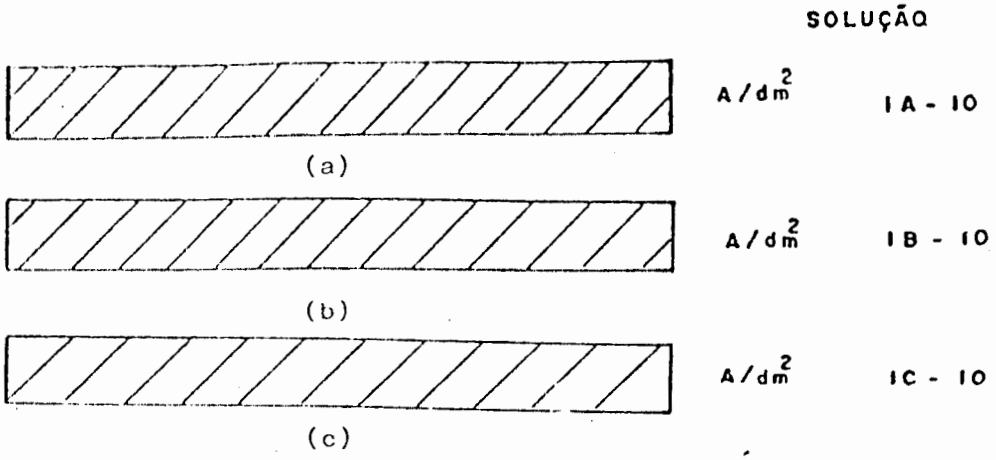


FIGURA 13.4 Solução 1 com 10% de glicol, (a),(b),(c)

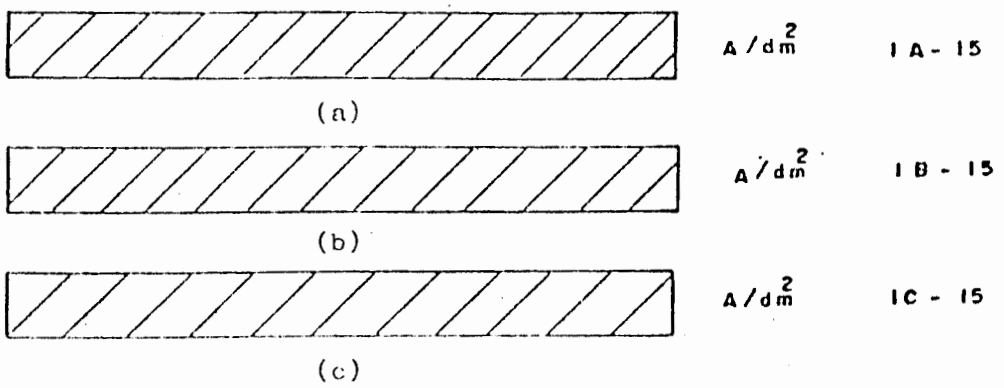


FIGURA 13.5 Solução 1 com 15% de glicol,(a),(b),(c)

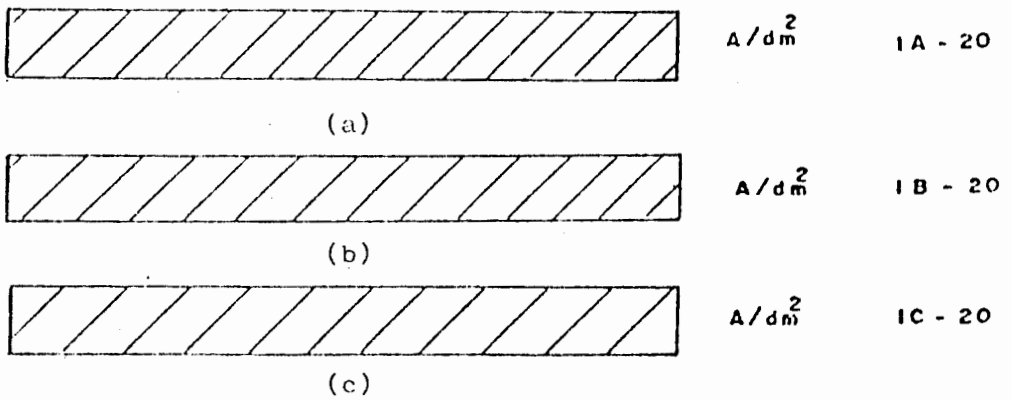


FIGURA 13.6 Solução 1 com 20% de glicol, (a),(b),(c)

SOLUÇÃO

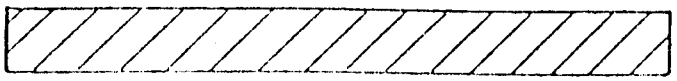
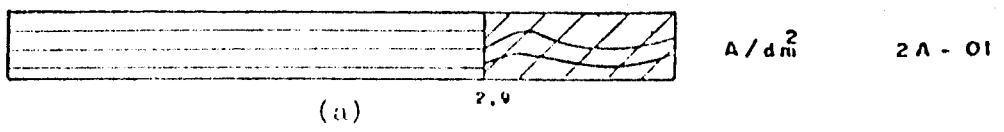
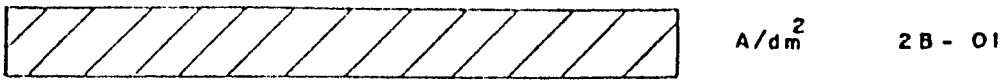


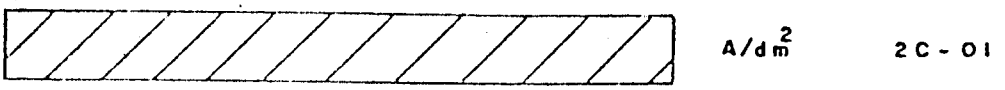
FIGURA 13.7 Solução 2



(a)

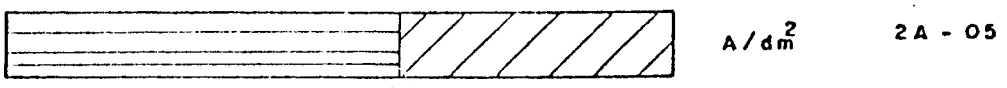


(b)

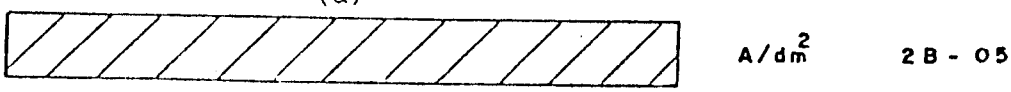


(c)

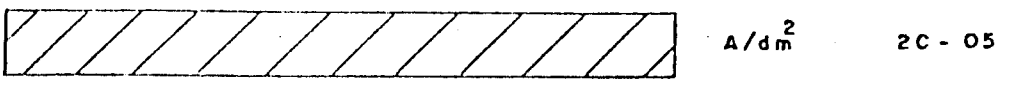
FIGURA 13.8 Solução 2 com 1% de glicol (a),(b),(c)



(a)



(b)



(c)

FIGURA 13.9 Solução 2 com 5% de glicol (a),(b),(c)

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

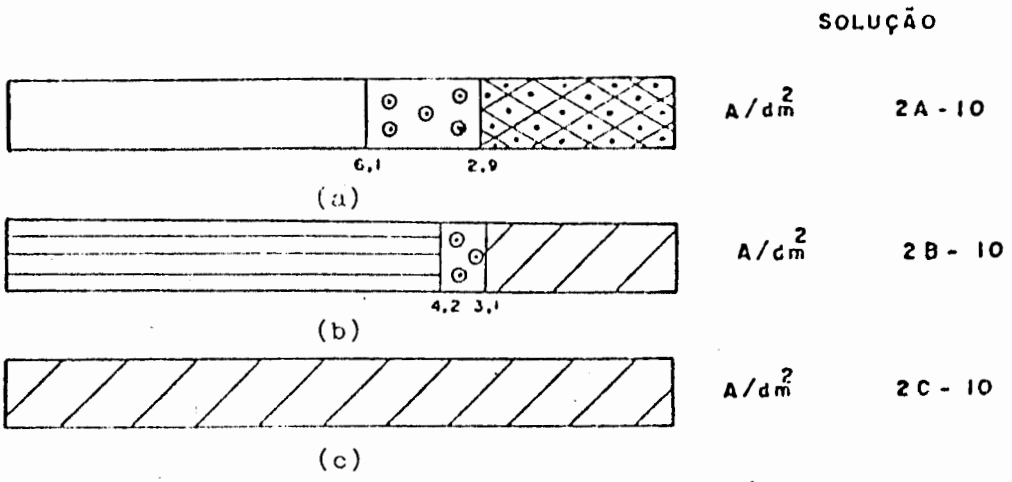


FIGURA 13.10 Solução com 10% de glicol (a),(b),(c)

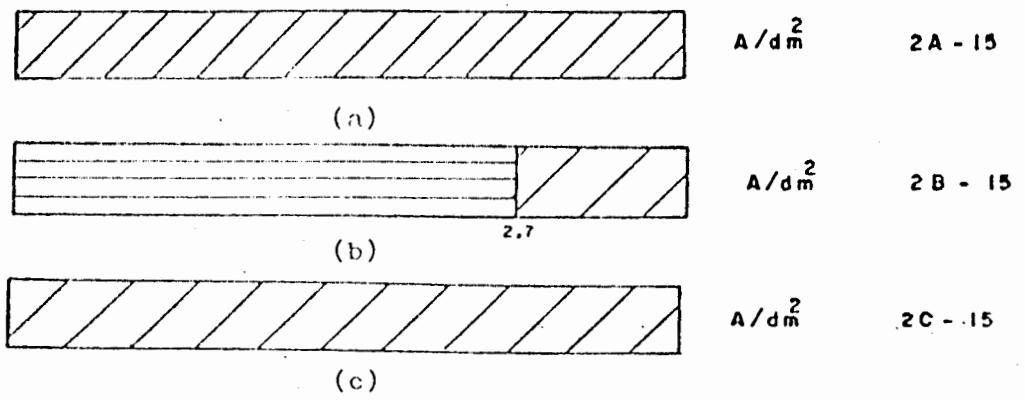


FIGURA 13.11 Solução 2 com 15% de glicol (a),(b),(c)

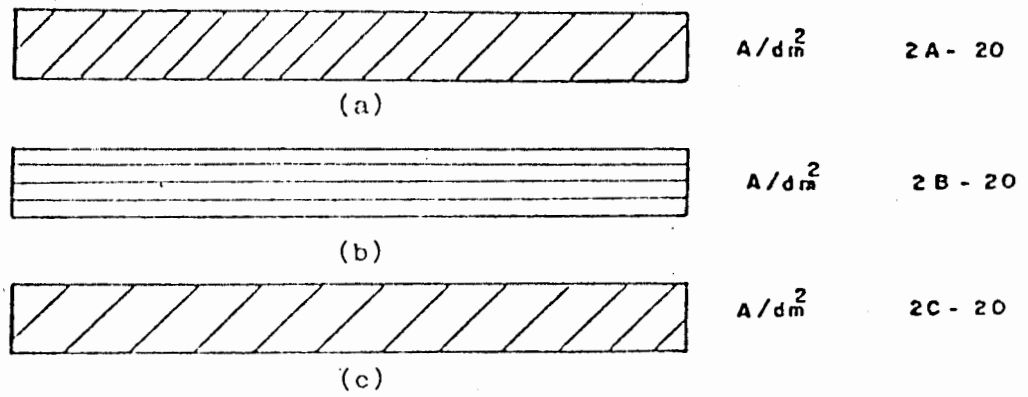


FIGURA 13.12 Solução 2 com 20% de glicol (a),(b),(c)

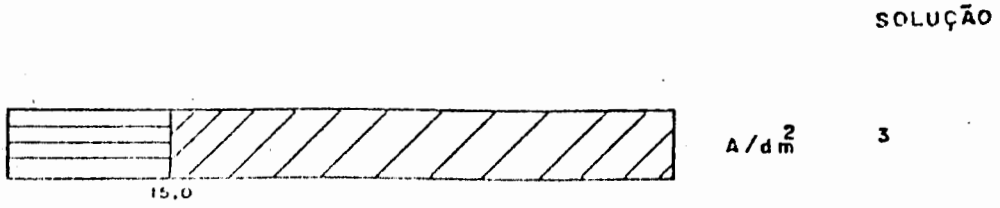


FIGURA 13.13 Solução 3

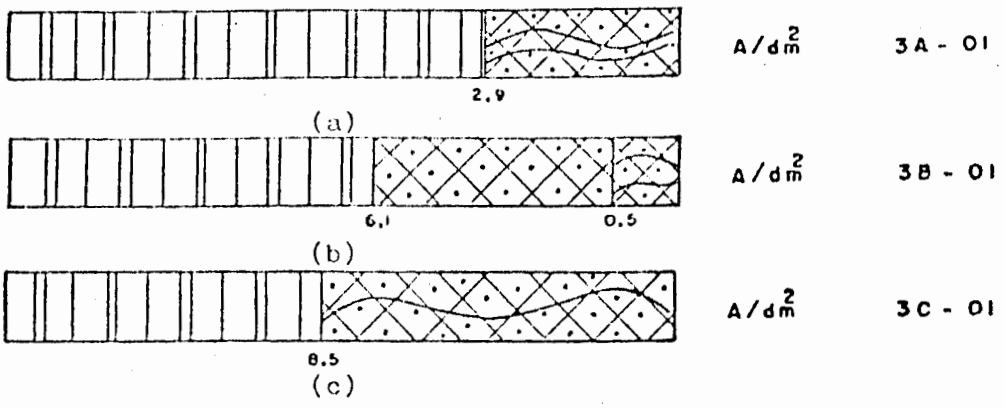


FIGURA 13.14 Solução 3 com 1% de glicol (a),(b),(c)

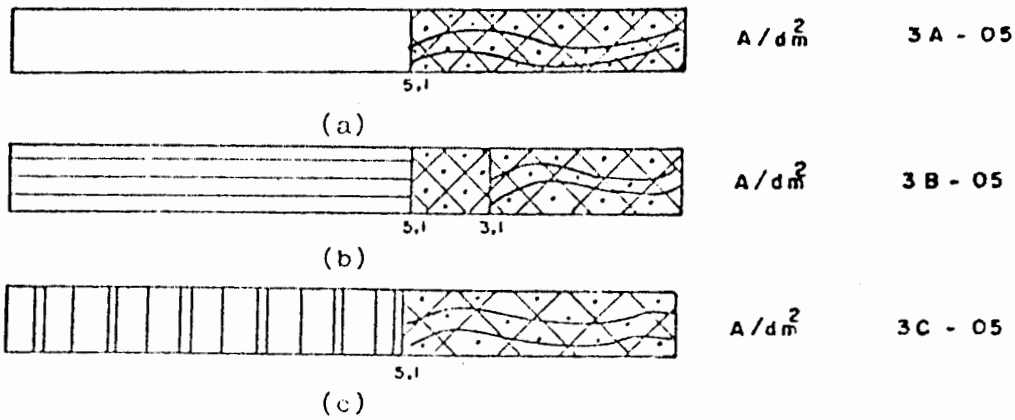


FIGURA 13.15 Solução 3 com 5% de glicol (a),(b),(c)

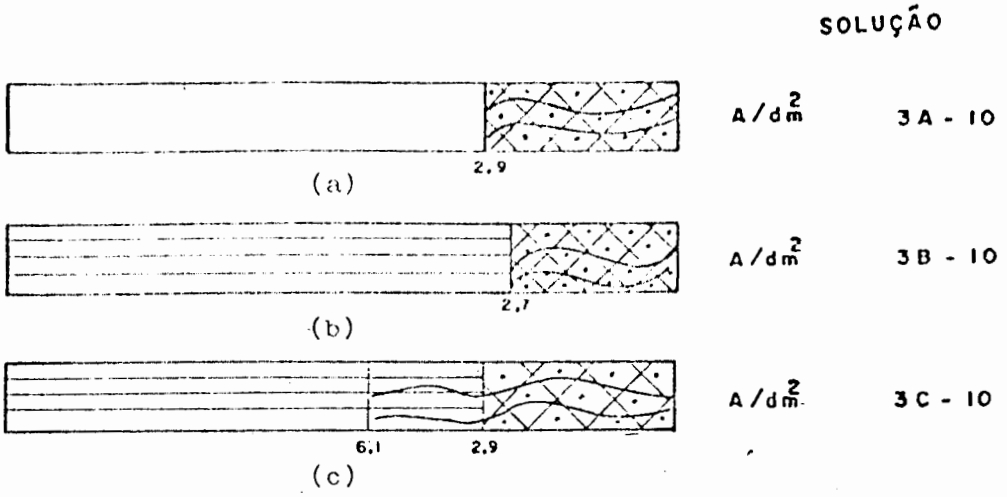


FIGURA 13.16 Solução 3 com 10% de glicol (a),(b),(c)

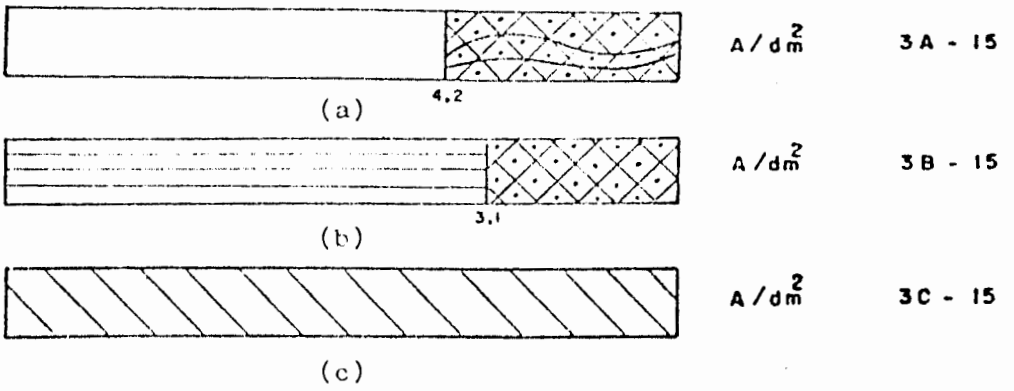


FIGURA 13.17 Solução 3 com 15% de glicol (a),(b),(c)

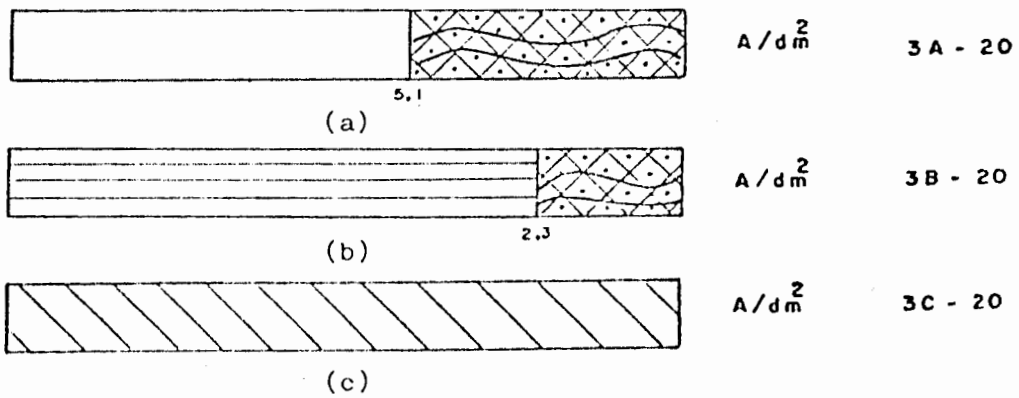


FIGURA 13.18 Solução 3 com 20% de glicol (a),(b),(c)

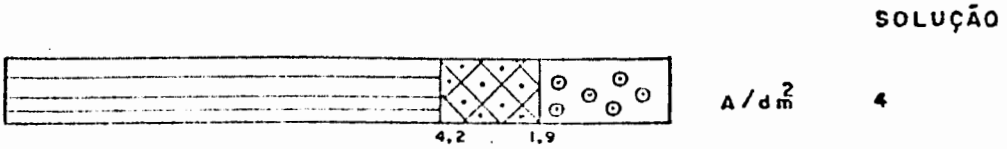


FIGURA 13.19 Solução 4

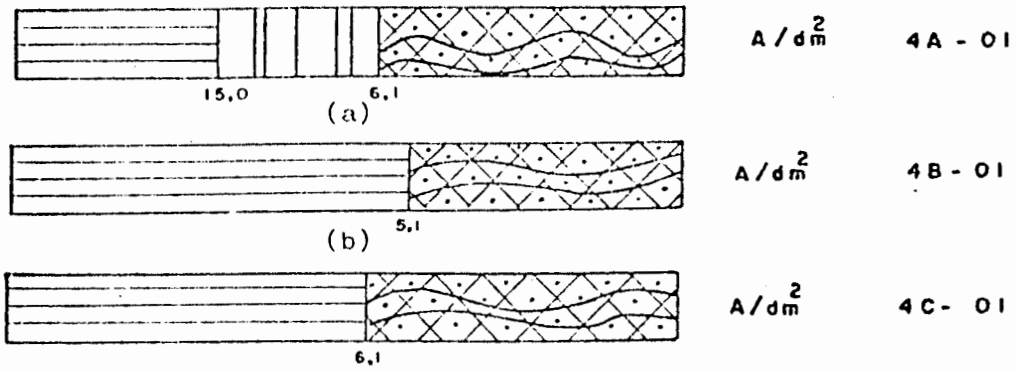


FIGURA 13.20 Solução 4 com 1% de glicol (a),(b),(c)

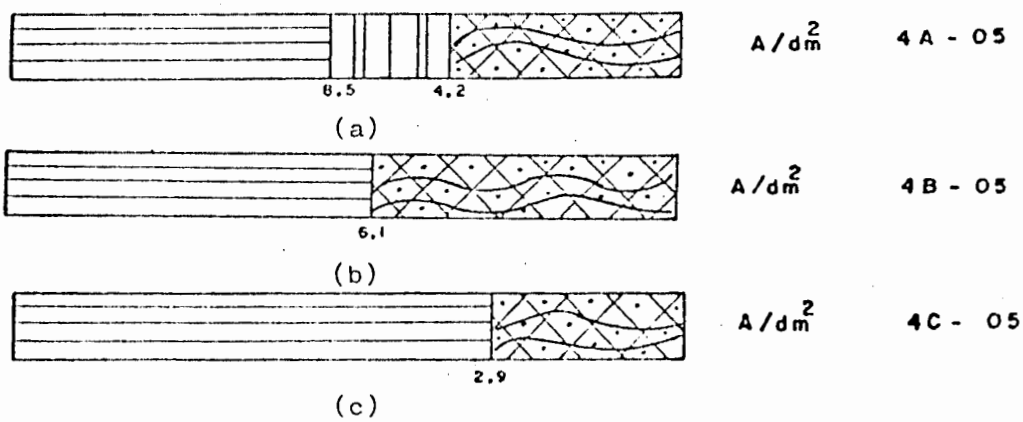


FIGURA 13.21 Solução 4 com 5% de glicol (a),(b),(c)

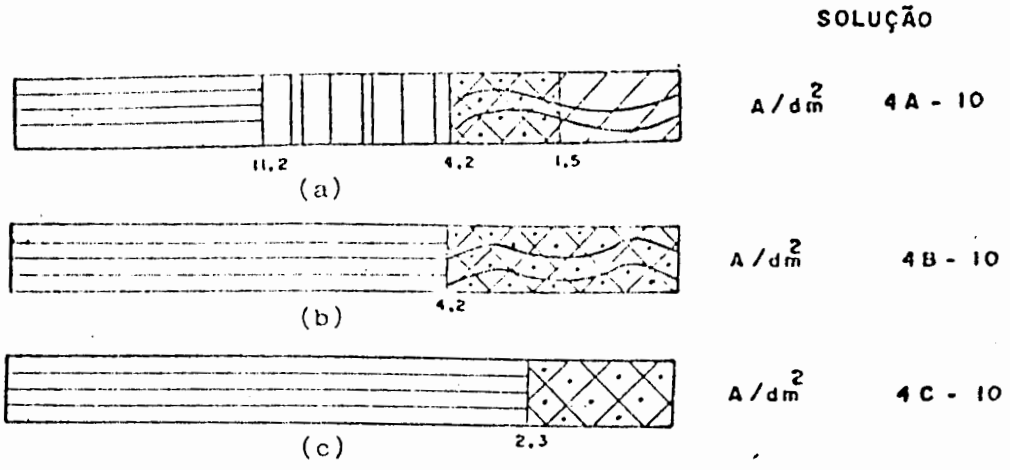


FIGURA 13.22 Solução 4 com 10% de glicol (a),(b),(c)

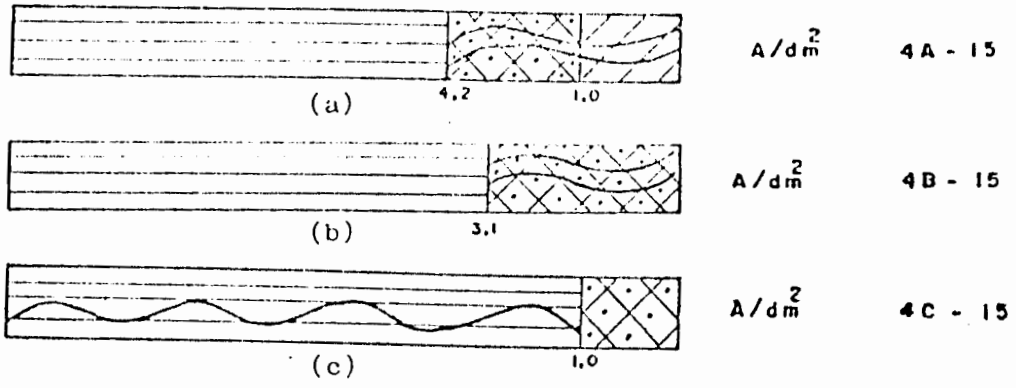


FIGURA 13.23 Solução 4 com 15% de glicol (a),(b),(c)

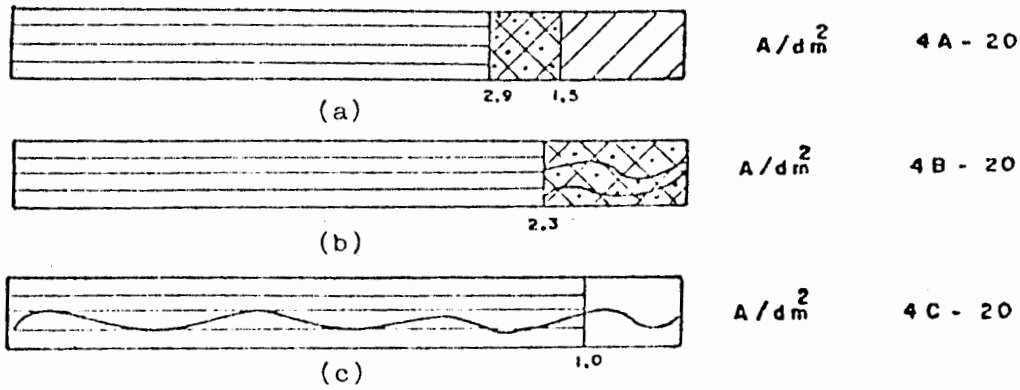
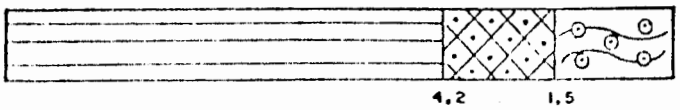


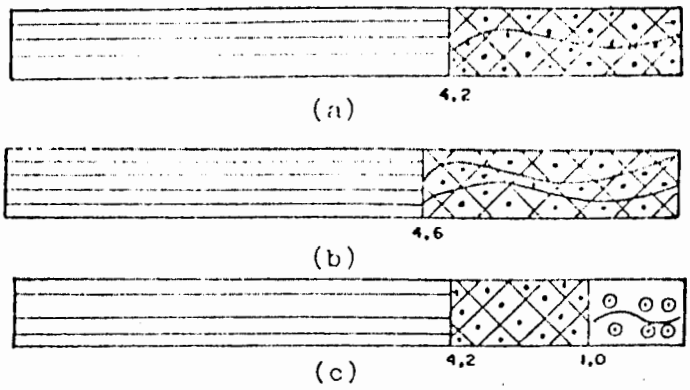
FIGURA 13.24 Solução 4 com 20% de glicol(a),(b),(c)

SOLUÇÃO



A/dm² 5

FIGURA 13.25 Solução 5

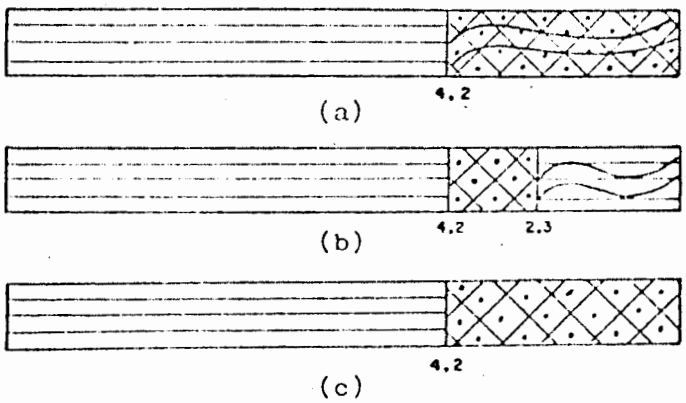


A/dm² 5A - 01

A/dm² 5B - 01

A/dm² 5C - 01

FIGURA 13.26 Solução 5 com 1% de glicol (a),(b),(c)



A/dm² 5A - 05

A/dm² 5B - 05

A/dm² 5C - 05

FIGURA 13.27 Solução 5 com 5% de glicol (a),(b),(c)

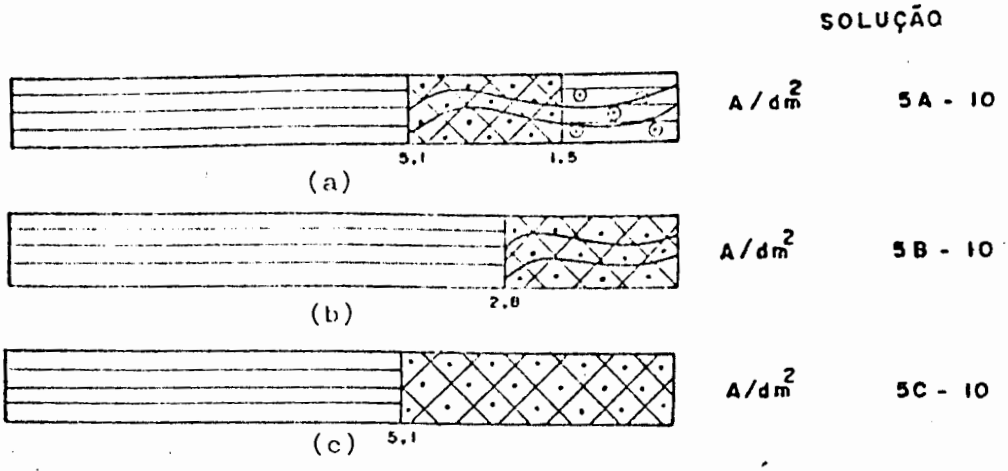


FIGURA 13.28 Solução 5 com 10% de glicol (a),(b),(c)

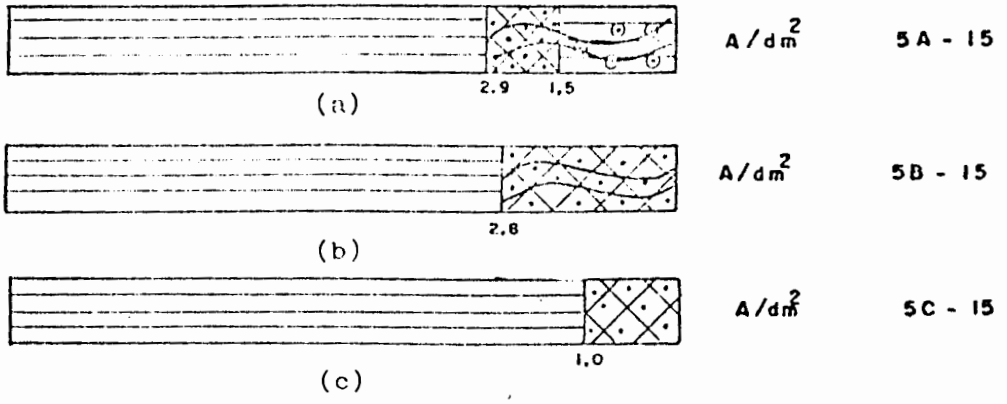


FIGURA 13.29 Solução 5 com 15% de glicol (a),(b),(c)

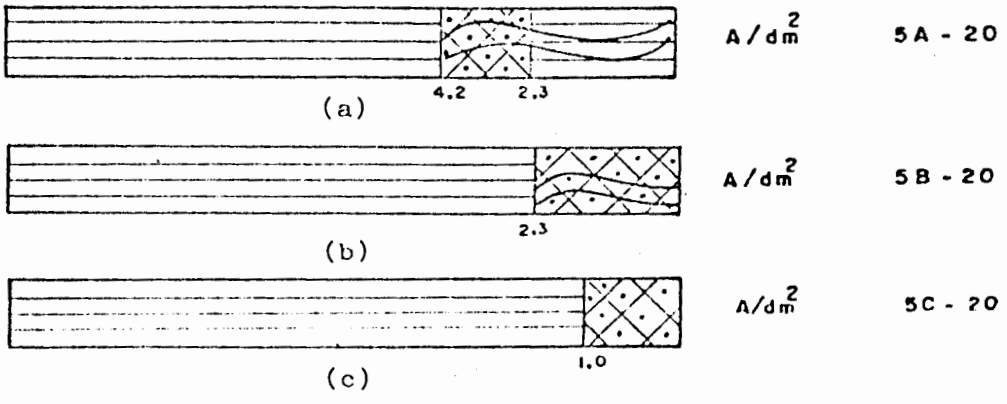


FIGURA 13.30 Solução 5 com 20% de glicol (a),(b),(c)

SOLUÇÃO

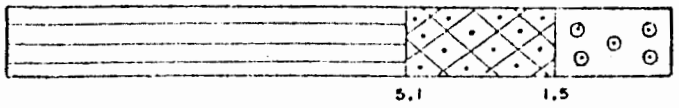


FIGURA 13.31 Solução 6

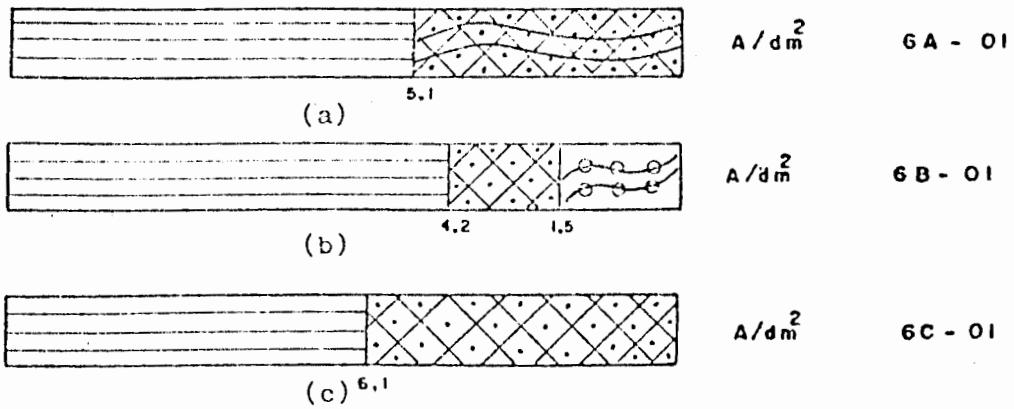


FIGURA 13.32 Solução 6 com 1% de glicol (a),(b),(c)

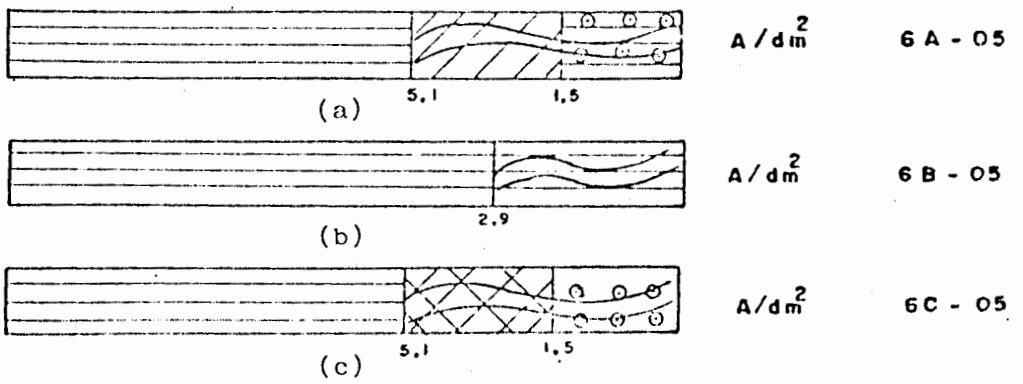


FIGURA 13.33 Solução 6 com 5% de glicol (a),(b),(c)

SOLUÇÃO

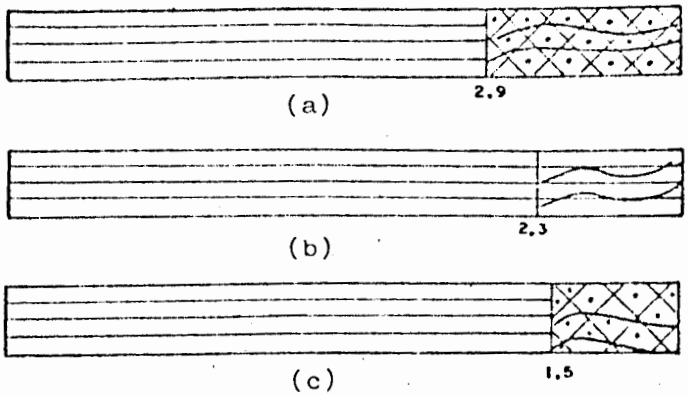


FIGURA 13.34 Solução 6 com 10% de glicol (a),(b),(c)

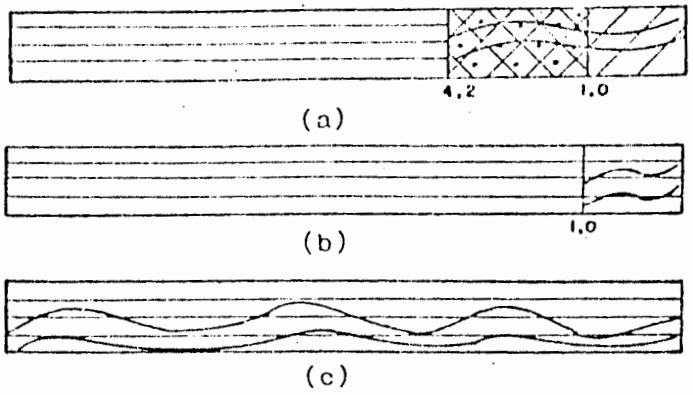


FIGURA 13.35 Solução 6 com 15% de glicol (a),(b),(c)

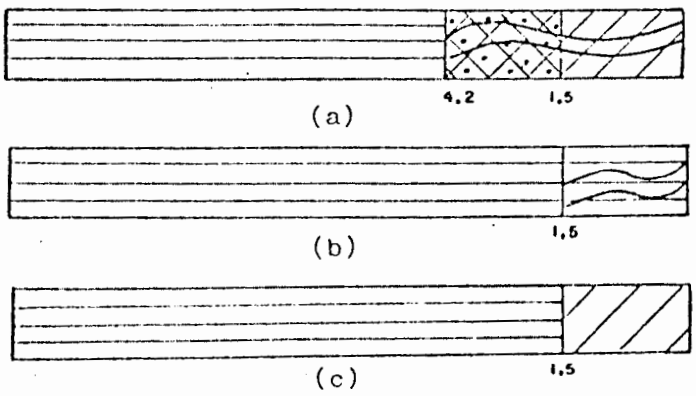


FIGURA 13.36 Solução 6 com 20% de glicol (a),(b),(c)

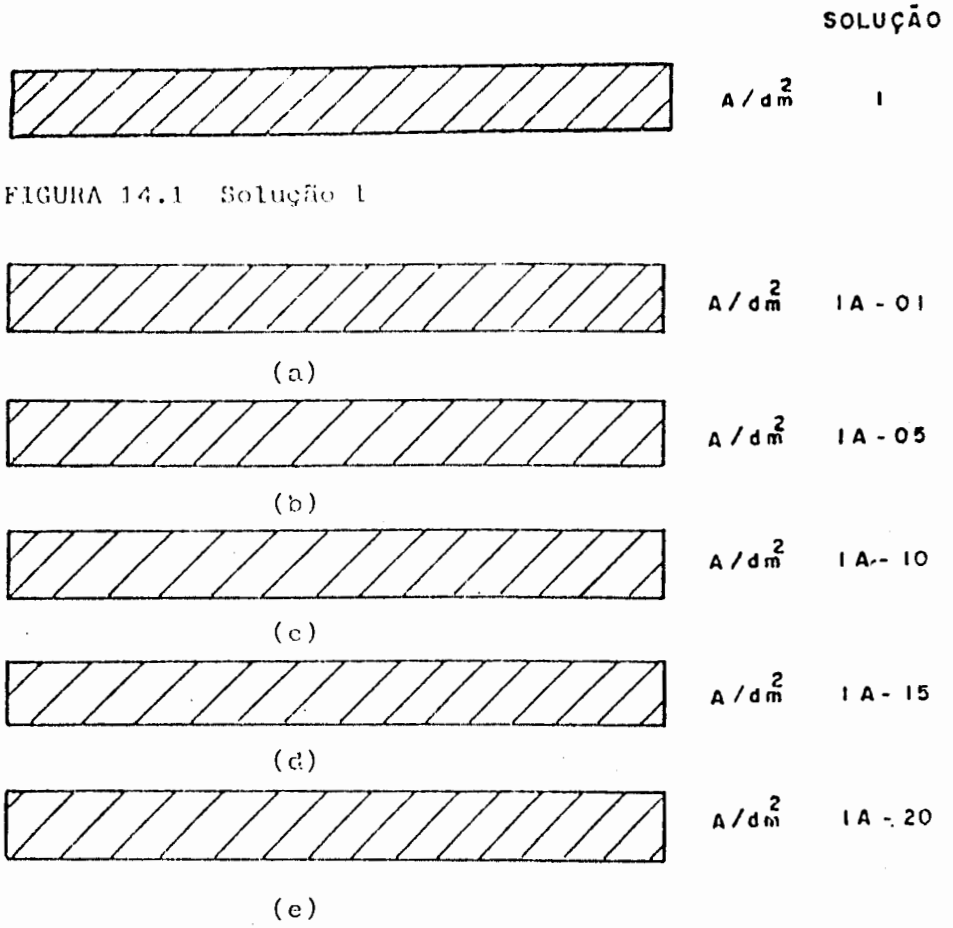


FIGURA 14.1 Solução 1

FIGURA 14.2 Solução 1 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

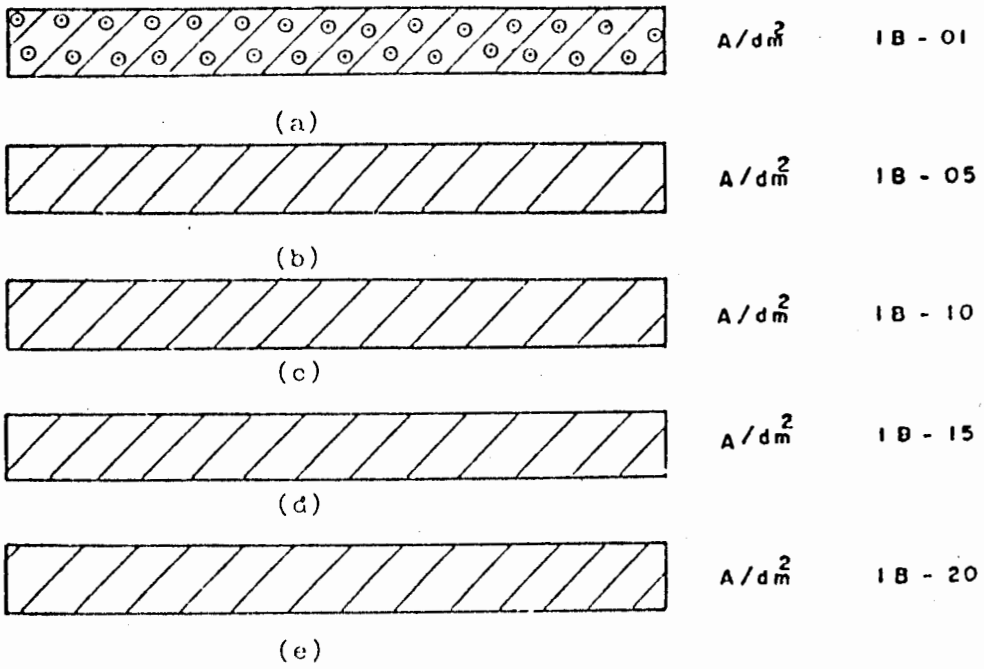


FIGURA 14.3 Solução 1 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

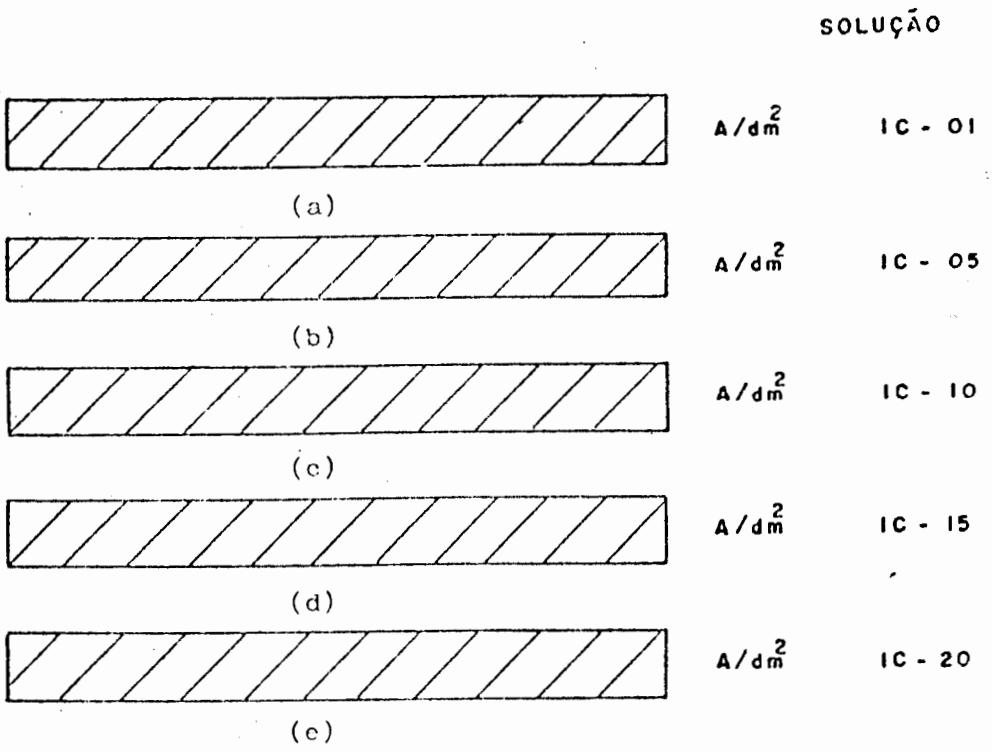


FIGURA 14.4 Solução 1 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

FIGURA 14.5 Solução 2

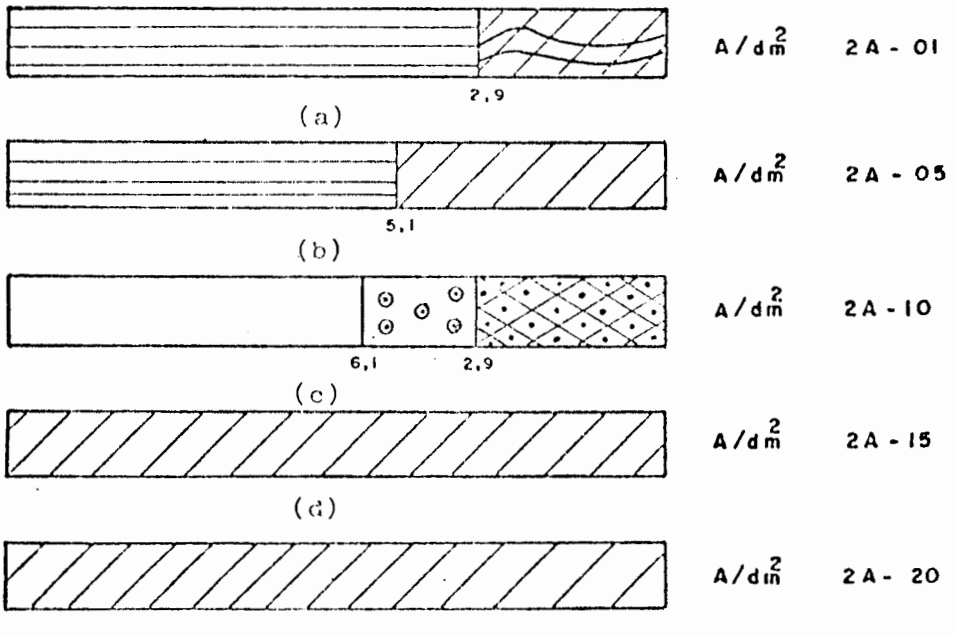


FIGURA 14.6 Solução 2 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

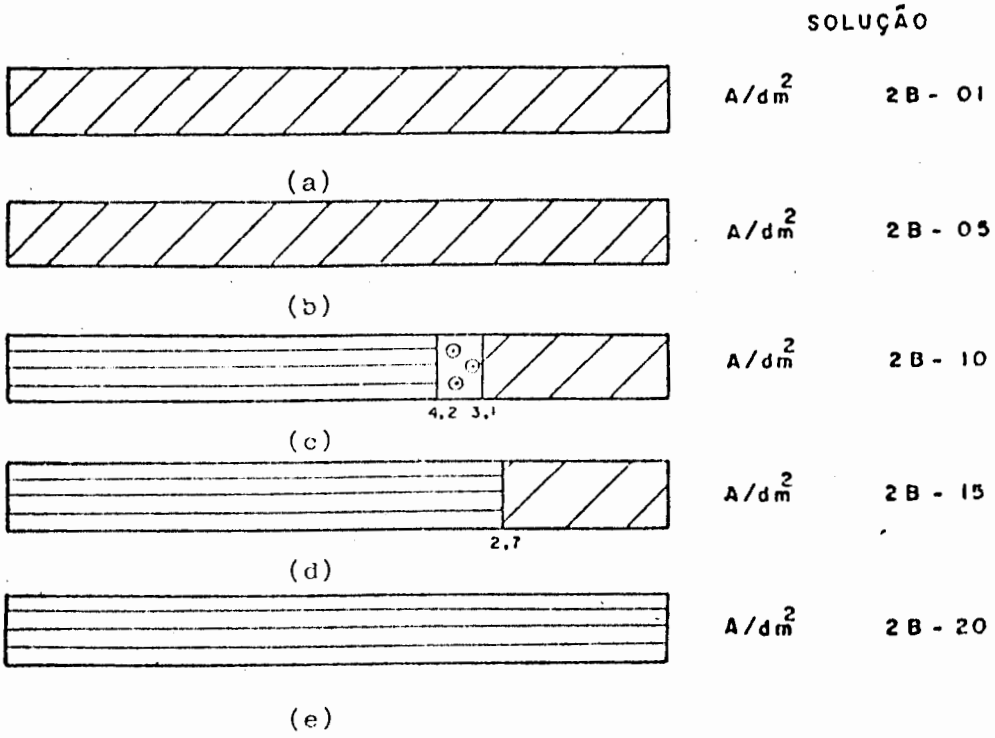


FIGURA 14.7 Solução 2 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

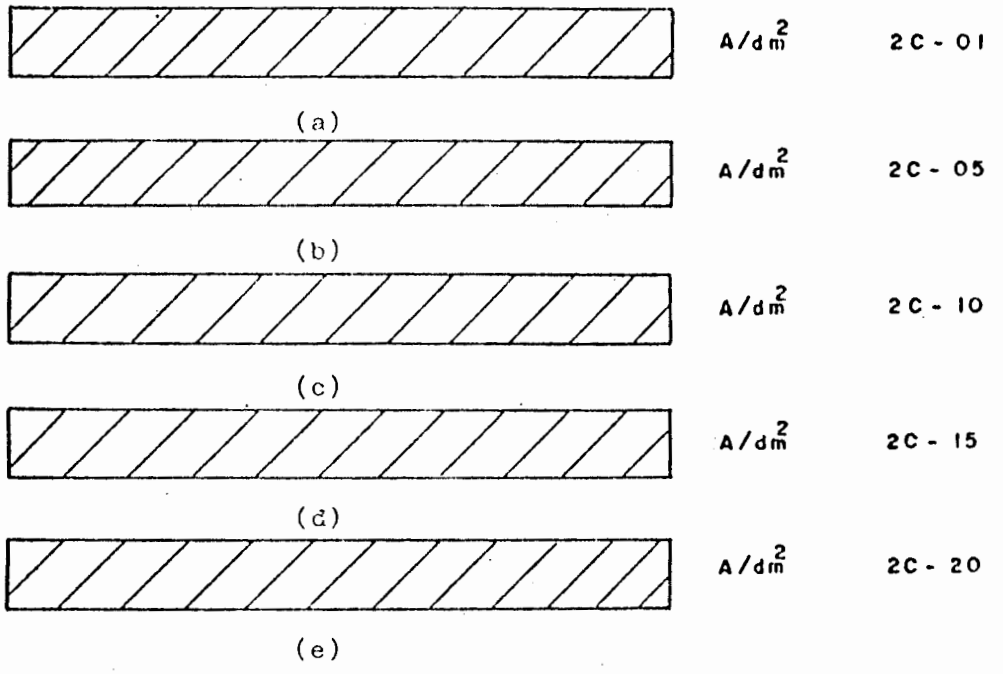


FIGURA 14.8 Solução 2 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

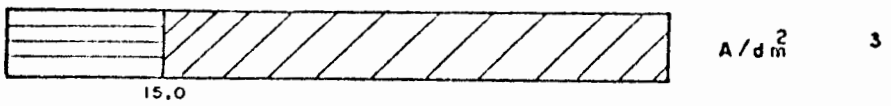


FIGURA 14.9 Solução 3

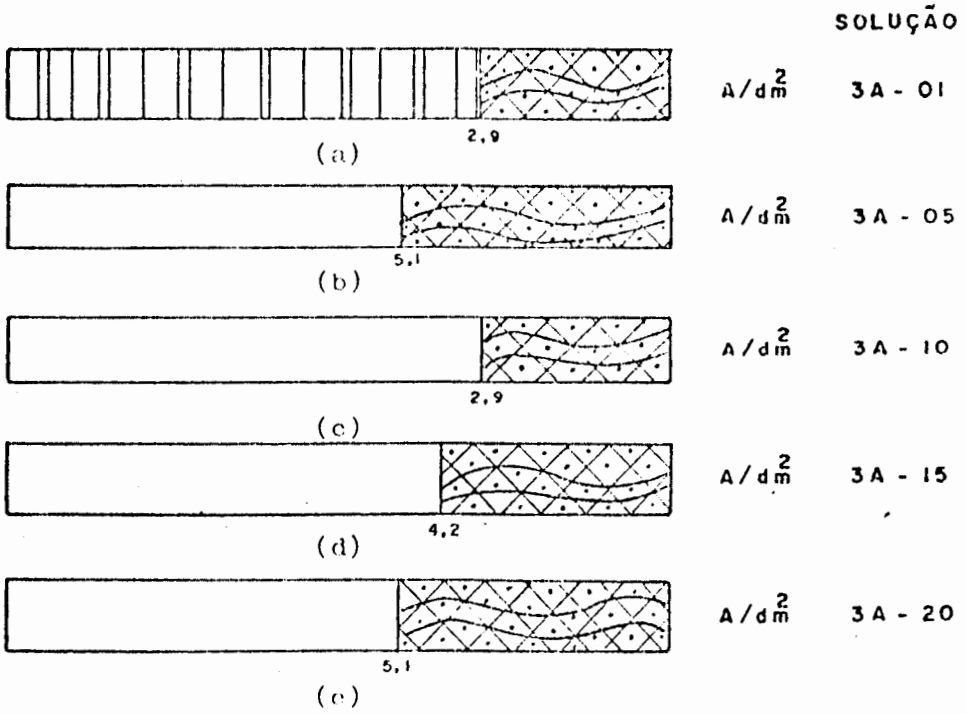


FIGURA 14.10 Solução 3 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

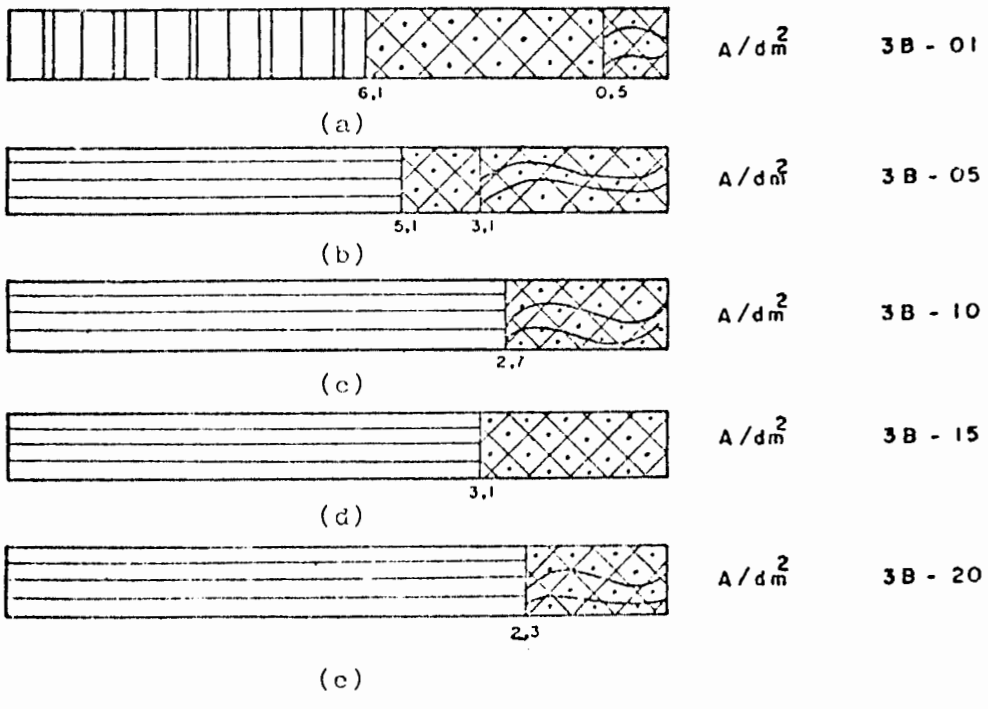


FIGURA 14.11 Solução 3 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

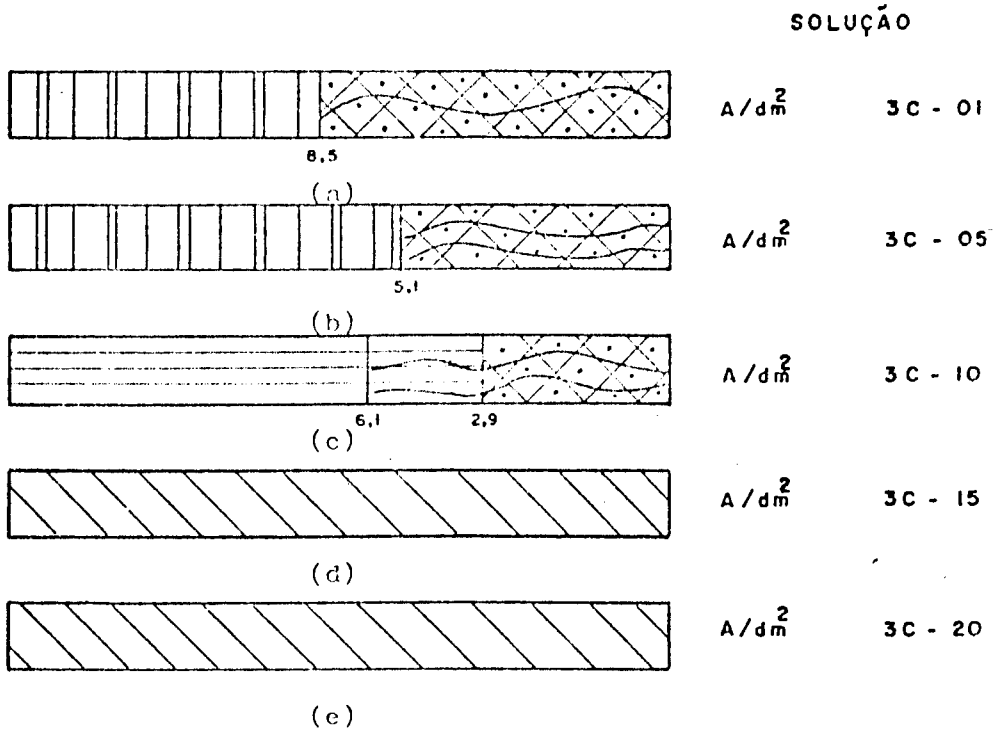


FIGURA 14.12 Solução 3 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

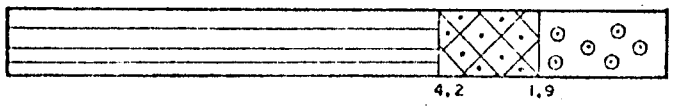


FIGURA 14.13 Solução 4

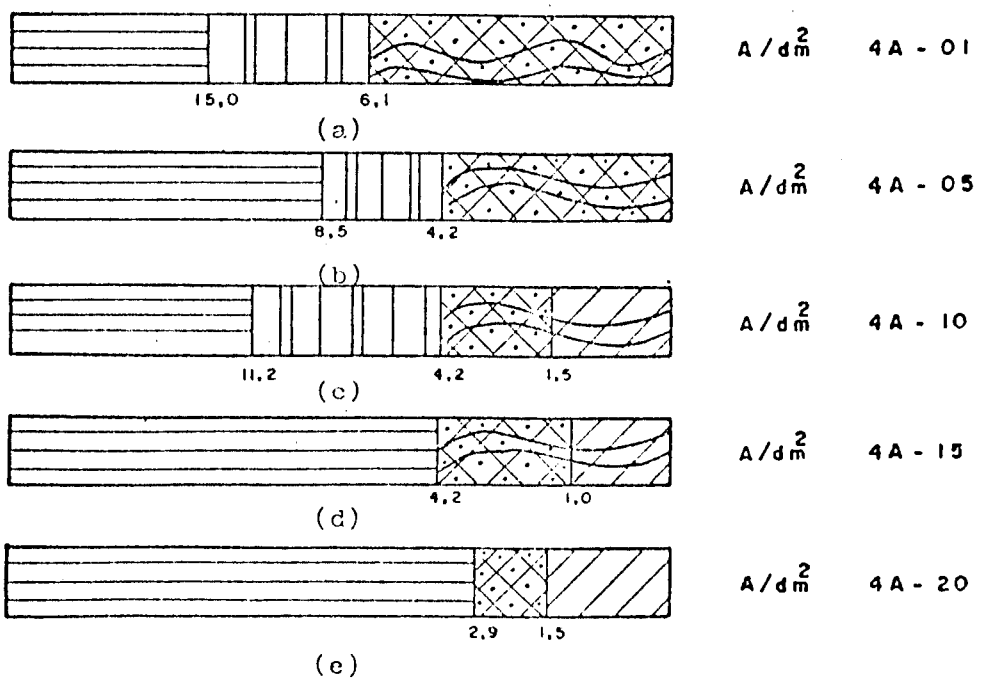


FIGURA 14.14 Solução 4 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

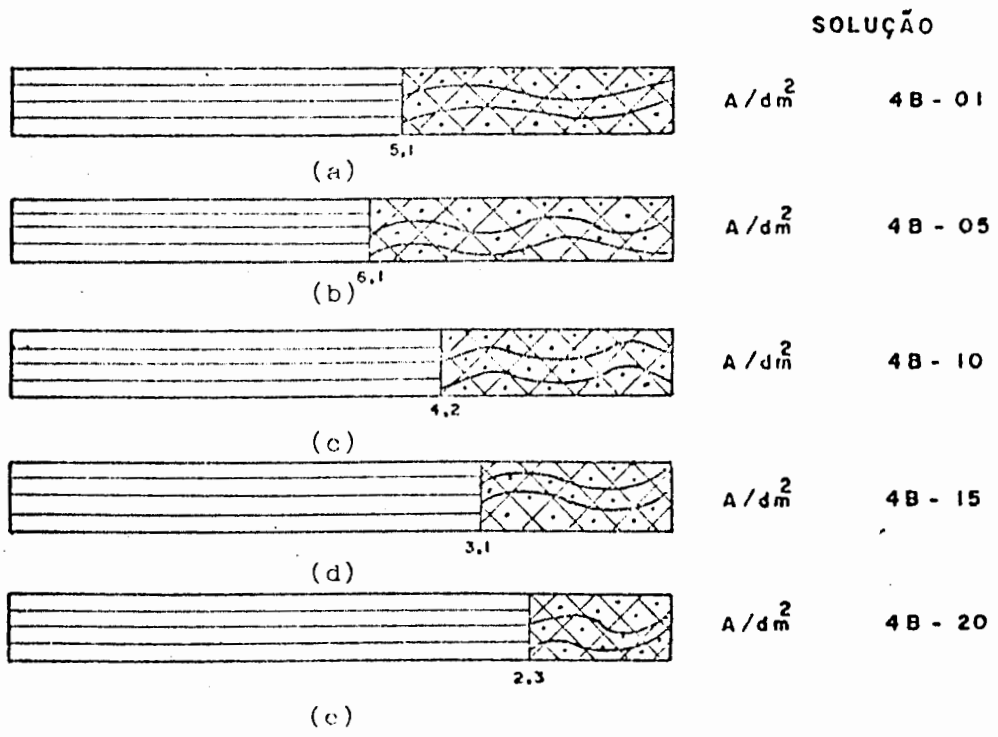


FIGURA 14.15 Solução 4 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

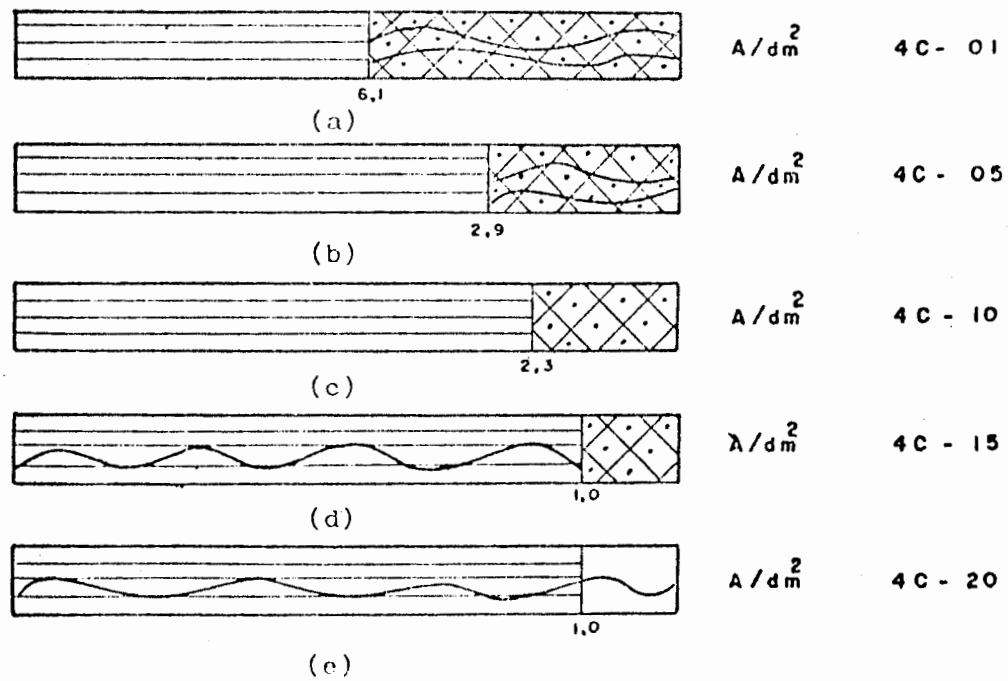


FIGURA 14.16 Solução 4 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

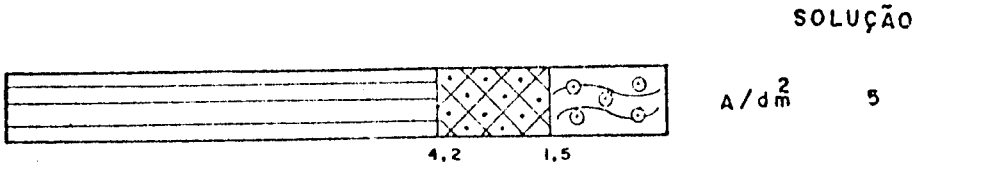


FIGURA 14.17 Solução 5

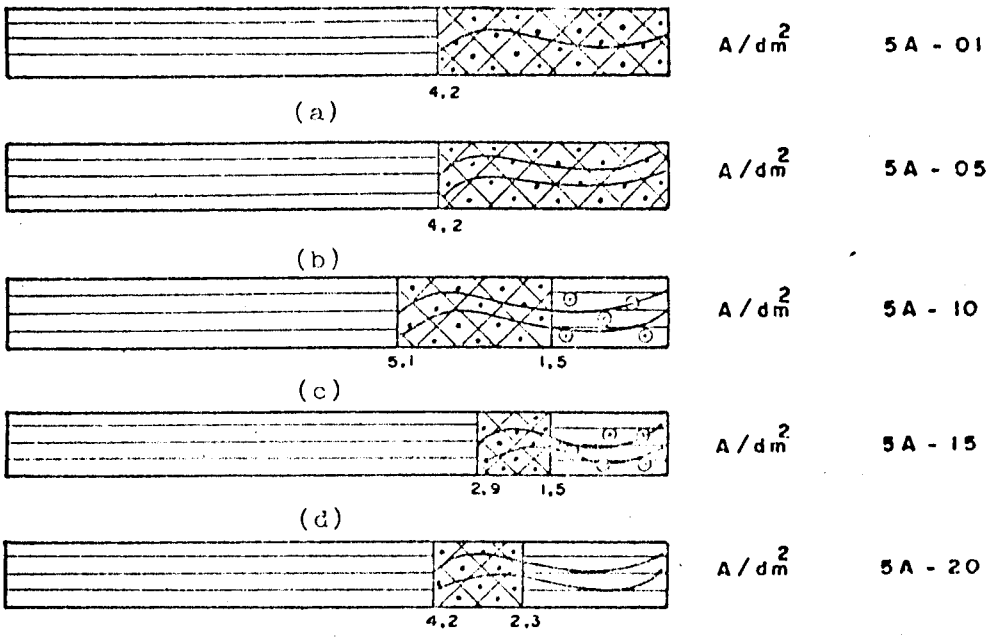


FIGURA 14.18 Solução 5 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

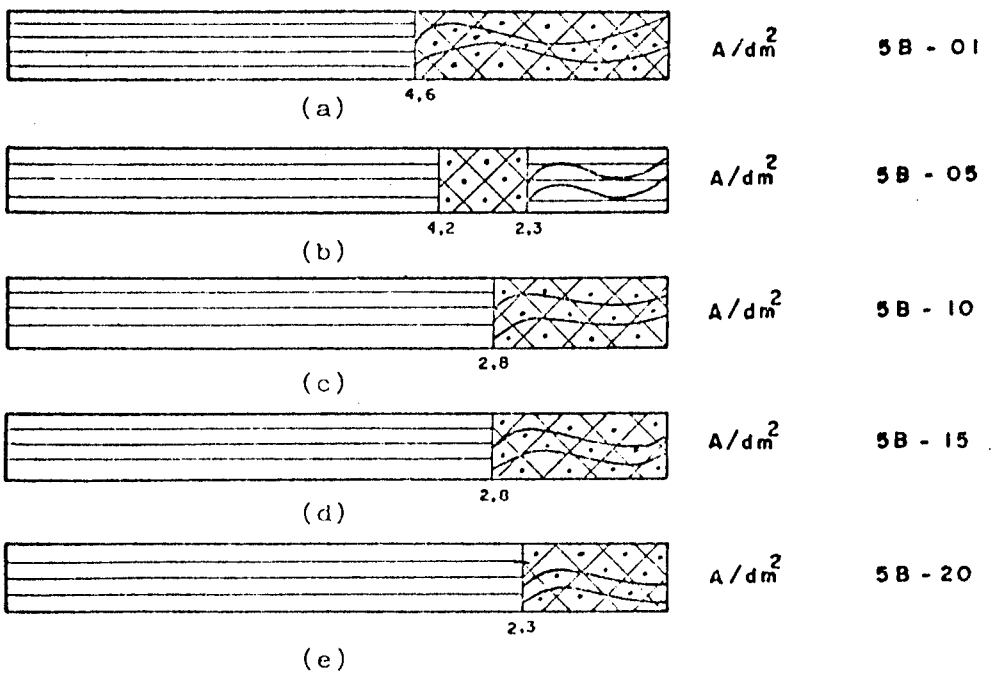


FIGURA 14.19 Solução 5 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

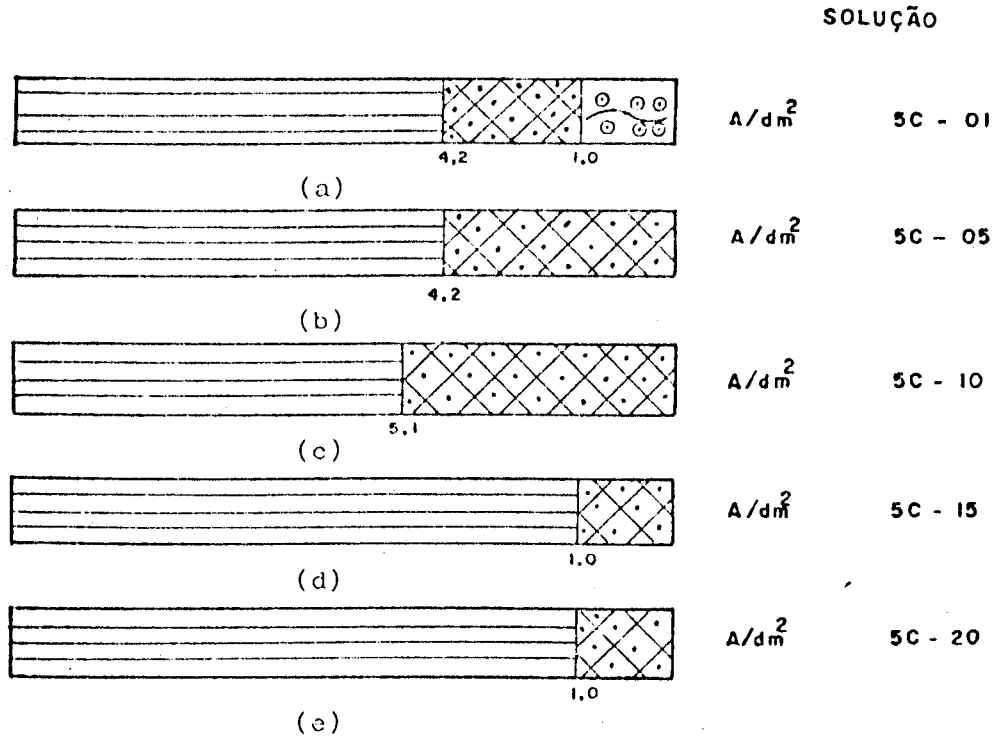


FIGURA 14.20 Solução 5 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

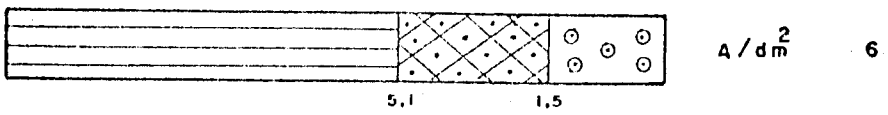


FIGURA 14.21 Solução 6

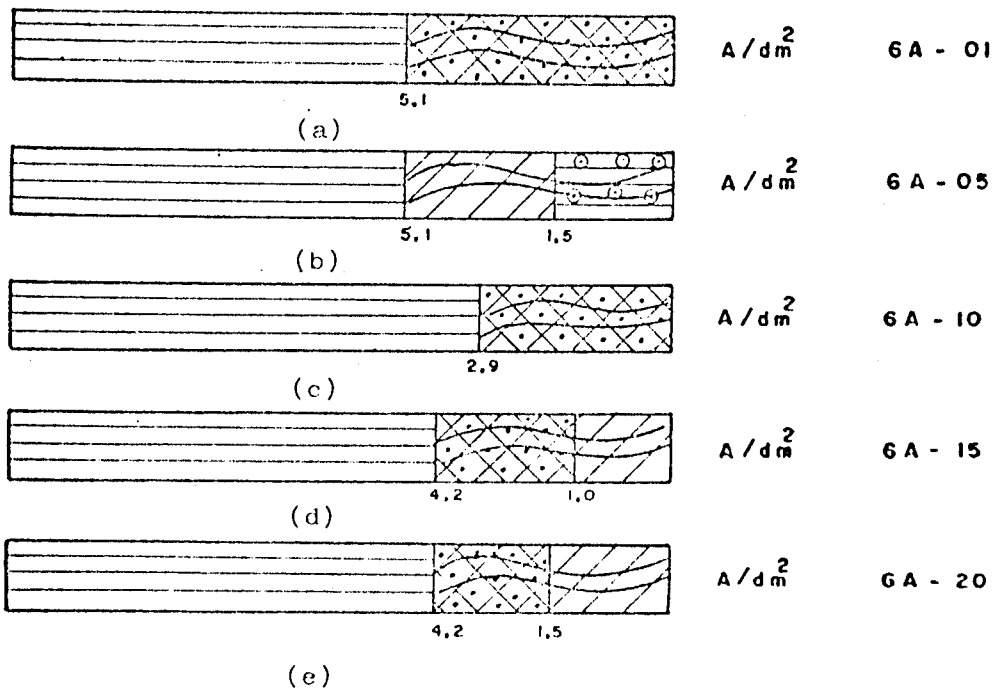


FIGURA 14.22 Solução 6 com monoetilenoglicol (a), (b), (c), (d) e (e)

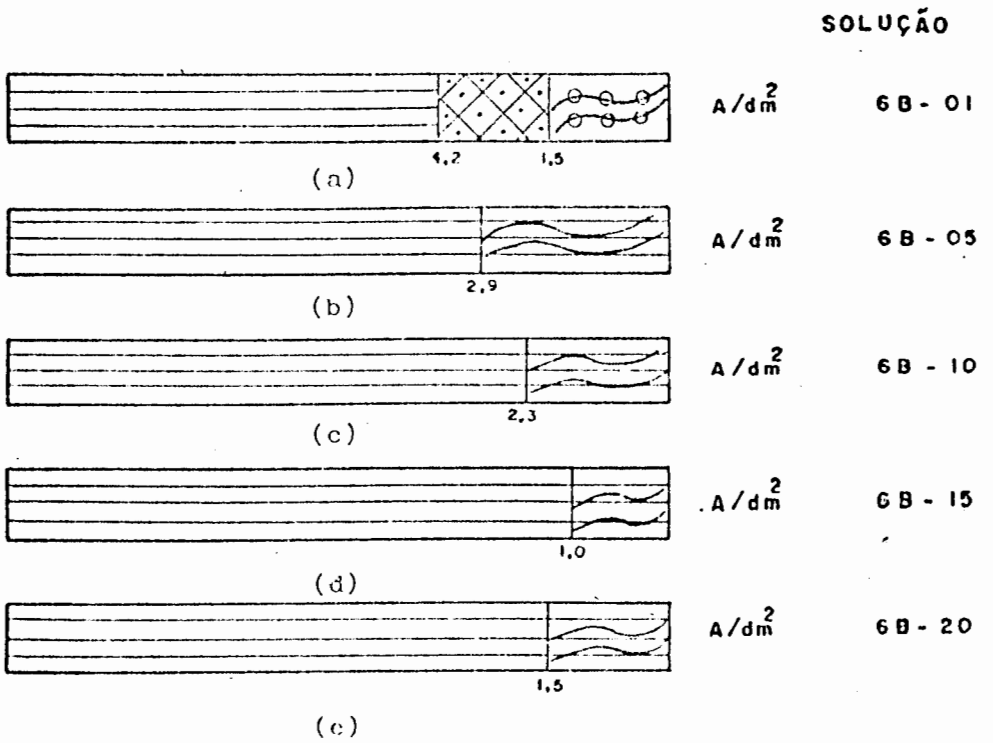


FIGURA 14.23 Solução 6 com polietilenoglicol 400 (a), (b), (c), (d) e (e)

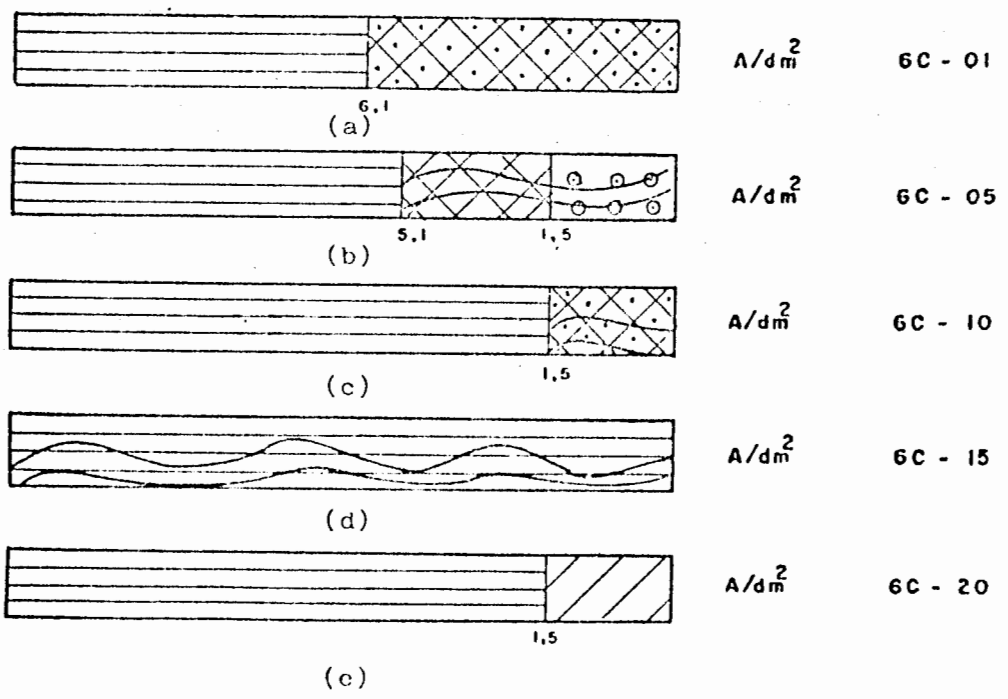


FIGURA 14.24 Solução 6 com polietilenoglicol 4000 (a), (b), (c), (d) e (e)

As soluções abaixo relacionadas, devido a suas altas resistividades, não permitiram que fosse aplicada a corrente global estabelecida de 5,0 A, durante os 10 min. de ensaio, exceto a solução 1A-10; a corrente, em alguns casos, foi gradualmente caindo durante o procedimento; em outros, elevou-se, embora não tenha atingido o valor esperado.

As soluções em que tais efeitos foram verificados foram reunidas na Tabela 8.

TABELA 8

Soluções que não atingiram 5,0 A nos ensaios em Célula de Hull

SOLUÇÃO	CORRENTE GLOBAL (A)		FORMAÇÃO ESPUMA SUPERFICIAL
	INICIAL	FINAL	
1	3	ZERO	NÃO
1A-01	3,8	0,8	NÃO
1A-05	2,8	4,4	NÃO
1A-15	2,0	3,5	SIM
1A-20	2,4	4,0	SIM
1B-01	3,6	0,1	SIM
1B-05	4,0	0,1	SIM
1B-10	3,0	2,0	SIM
1B-15	2,8	2,0	SIM
1B-20	2,6	2,0	SIM
1C-01	3,2	ZERO	SIM
1C-05	3,0	0,2	NÃO
1C-10	2,8	0,2	NÃO
1C-15	2,4	0,6	SIM
1C-20	2,8	0,6	SIM
2B-15	2,4	3,4	SIM
2A-20	2,4	4,4	SIM
2B-20	2,0	2,4	SIM
2C-20	3,0	3,6	SIM
3C-15	2,6	*	SIM
4C-15	2,5	3,6	SIM
4B-20	2,8	4,2	SIM
4C-20	1,6	2,2	SIM
5C-15	2,4	4,0	SIM
5C-20	2,0	3,0	SIM
6C-10	3,0	4,4	SIM
6C-20	1,4	1,5	SIM

* Ensaio interrompido devido à intensa formação de espuma superficial

Para os painéis codificados nas Fig. 13.1 a 13.6 observou-se que a solução 1, praticamente em todos os ensaios, não permitiu iniciá-los aplicando 5,0 A, sempre menos, apresentando aspecto final fosco.

As soluções (1B-01), (1B-05), (1B-10), (1B-15),(1B-20) e (1C-20) apresentaram intensa formação de espuma na superfície do banho, seguidas pelas soluções (1A-15), (1A-20), (1C-01) e (1C-15) as quais apresentaram o fenômeno com menor intensidade.

No grupo da solução 2 e variações, Fig.13.7 a 13.12, a quase totalidade dos ensaios iniciou com menos de 5,0A. Entretanto, foi possível atingir os 5,0 A durante os 10 min, exceto para as soluções (2B-15), (2B-20) e (2C-20).

Quanto à formação de espuma superficial, foi mais intensa nas soluções (2B-15), (2B-20) e (2C-20) e menos intensa nas soluções (2B-01), (2A-05), (2B-05), (2C-05), (2A-10),(2A-15), (2C-10),(2C-15) e (2A-20).

É importante destacar que nas soluções (2A-10) e (2B-10), o caráter brilhante tendeu a fosco.

As soluções cujos resultados foram codificados nas Fig. 13.13 a 13.18 apresentaram formação de espuma superficial principalmente nos casos da (3B-01),(3A-05),(3B-05),(3C-05) , (3A-10),(3B-10),(3C-10),(3A-15),(3B-15),(3A-20),(3B-20) e com maior intensidade na (3C-15). Houve predominância de aspectos brilhante e semibrilhante além de riscado, conforme a faixa de densidades de corrente considerada.

À medida em que o teor de ácido fosfórico foi aumentado, Fig. 13.19 em diante, as soluções testadas tenderam a apresentar comportamento similar ao que se evidenciou na solução 3, isto é, ocorrência de espumação superficial com predominância nos casos em que o teor de glicol adicionado atingiu .

percentuais mais elevados. Em tais percentuais e principalmente com o glicol C houve tendência a uma certa dificuldade na aplicação dos pretendidos 5,0 A. Além disso, destaca-se o fato de que passou a haver maior predominância dos aspectos semibrilhante e brilhante apesar dos pites.

Cabe ainda destacar que, durante todos os ensaios realizados, foi observada evolução gasosa.

Para os painéis codificados nas Fig. 14, as observações feitas até aqui são igualmente válidas, à medida em que diferem dos painéis das Fig. 13 somente na maneira de grupamento.

3.1.2 Avaliação mediante o uso do aparelho medidor de brilho

Os dados obtidos mediante a utilização do medidor de brilho foram organizados na Tabela 9. Através da mesma é possível identificar a evolução das variações de brilho, mantendo a solução e o teor do glicol e variando o tipo do mesmo. A tabela 9 também inclui a evolução dos valores de $\Delta\bar{B}$ para a manutenção da solução e tipo de cada glicol variando o teor do mesmo.

Em correspondência à Tabela 9, estão as Fig. 15 a 21. As Fig. 15 a 20 elucidam os valores de $\Delta\bar{B}$, em função do teor dos glicóis A, B e C em cada solução, respectivamente. A Fig. 21 apresenta a variação do brilho em função do teor de ácido fosfórico, sem considerar os aditivos.

Mediante observação da Tabela 9 destaca-se o fato de que, em se tratando da solução 1 e suas variações há uma tendência geral à redução de brilho em relação ao valor inicial, exceto para as soluções (1A-10) e (1B-20), as quais apresentam valores de $\Delta\bar{B} > 0$.

Já para a solução 3 e suas variações desapareceram os

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

TABELA 9

Tabulação de dados referentes à variação de brilho ($\Delta\bar{B}$) para as soluções ensaiadas em Célula de Hull.

SOLUÇÃO SEM ADITIVO/ $\Delta\bar{B}$	SOLUÇÕES COM ADITIVOS: A, B ,C / $\Delta\bar{B}$ *				
	1%	5%	10%	15%	20%
1/(-150)	1A-01/(-129) 1B-01/(-87) 1C-01/(-114)	1A-05/(-66) 1B-05/(-75) 1C-05/(-117)	1A-10/(12) 1B-10/(-57) 1C-10/(-136)	1A-15/(-87) 1B-15/(-51) 1C-15/(-90)	1A-20/(-57) 1B-20/(12) 1C-20/(-90)
2/(-144)	2A-01/(66) 2B-01/(-45) 2C-01/(-102)	2A-05/(93) 2B-05/(-15) 2C-05/(-93)	2A-10/(117) 2B-10/(87) 2C-10/(-78)	2A-15/(66) 2B-15/(126) 2C-15/(-54)	2A-20/(66) 2B-20/(111) 2C-20/(-9)
3/(120)	3A-01/(117) 3B-01/(114) 3C-01/(120)	3A-05/(117) 3B-05/(126) 3C-05/(120)	3A-10/(123) 3B-10/(117) 3C-10/(114)	3A-15/(117) 3B-15/(120) 3C-15/(99)	3A-20/(111) 3B-20/(108) 3C-20/(78)
4/(123)	4A-01/(102) 4B-01/(120) 4C-01/(114)	4A-05/(105) 4B-05/(120) 4C-05/(114)	4A-10/(111) 4B-10/(123) 4C-10/(120)	4A-15/(111) 4B-15/(117) 4C-15/(114)	4A-20/(114) 4B-20/(123) 4C-20/(114)
5/(105)	5A-01/(78) 5B-01/(90) 5C-01/(105)	5A-05/(84) 5B-05/(114) 5C-05/(108)	5A-10/(102) 5B-10/(129) 5C-10/(114)	5A-15/(102) 5B-15/(123) 5C-15/(114)	5A-20/(108) 5B-20/(114) 5C-20/(93)
6/(138)	6A-01/(63) 6B-01/(93) 6C-01/(60)	6A-05/ (90) 6B-05/(105) 6C-05/(114)	6A-10/(99) 6B-10/(120) 6C-10/(75)	6A-15/(108) 6B-15/(120) 6C-15/(90)	6A-20/(114) 6B-20/(102) 6C-20/(99)

* O cálculo de $\Delta\bar{B}$ foi feito subtraindo-se do valor final (após o ensaio), o valor de 156 inicial e feita a média para duas medições.

valores de $\Delta\bar{B}$ menores que zero. A mesma tendência é verificada nos demais casos.

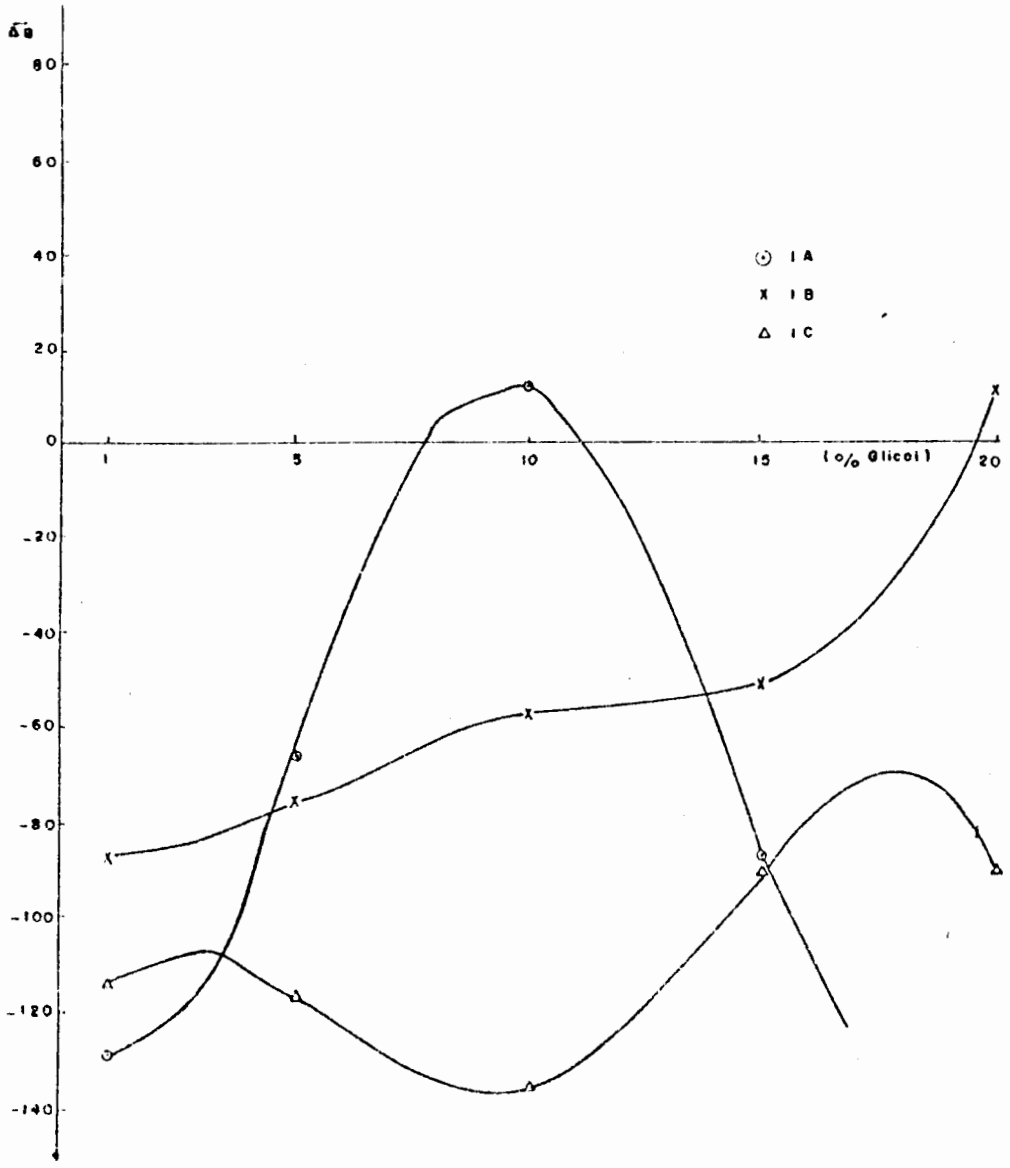


FIGURA 15 $\Delta\bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis A, B e C na solução 1.

Nas Fig. 15 a 21 foram graficados os valores de $|\Delta\bar{B}$ x % Glicol|, mediante ajuste polinomial pelo método de Lagrange, cujo programa consta no anexo IV.

Assim, na Fig. 15, encontram-se três curvas as quais representam progressões na adição de monoetilenoglicol, polieti-

lenoglicol 400 e polietilenoglicol 4000 na solução 1.

As Fig. 16 a 20 mantém o mesmo critério, porém em relação às soluções 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

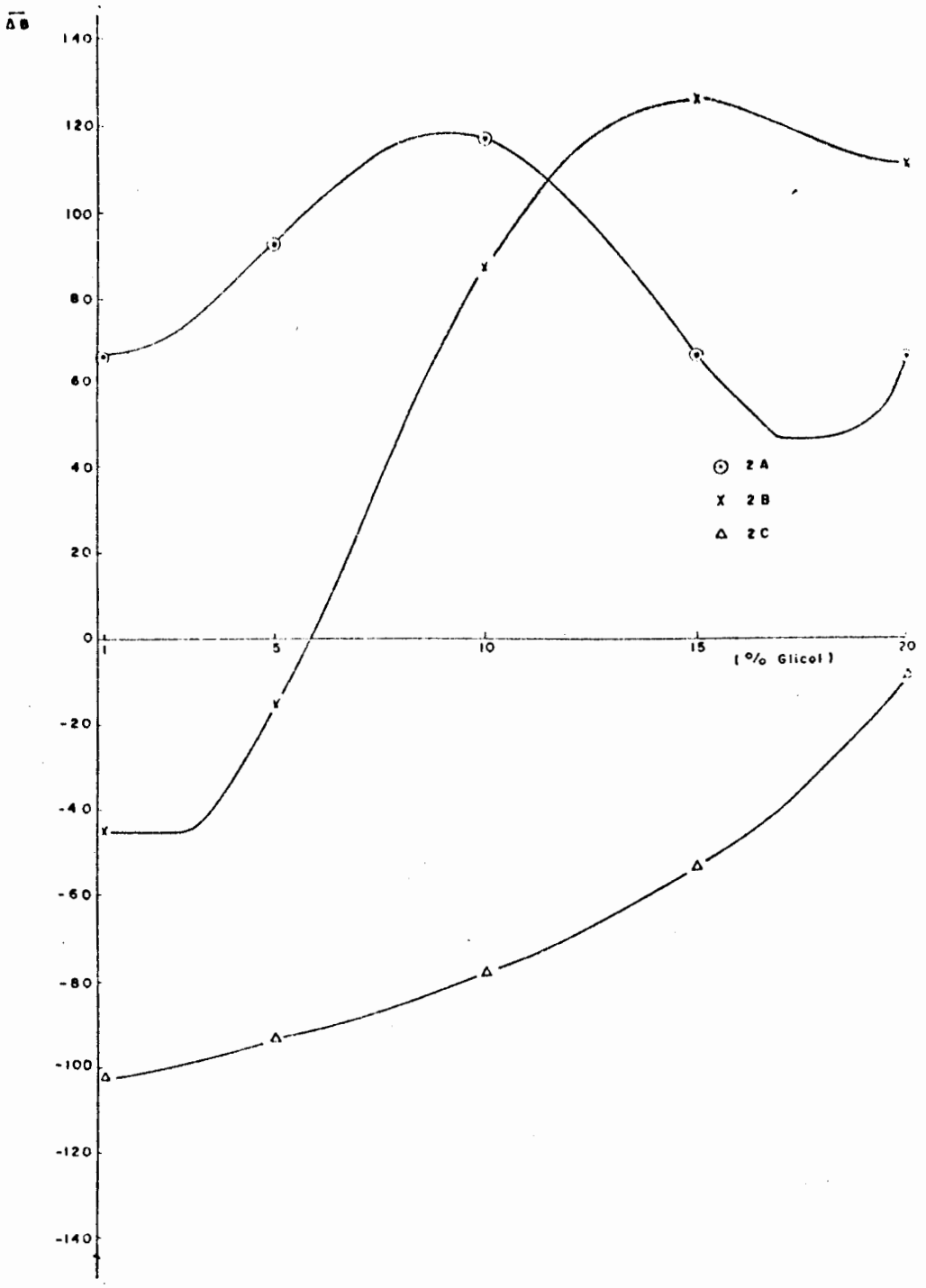


FIGURA 16 — $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição de adição dos glicóis A, B e C na solução 2.

Cada valor de $\Delta\bar{B}$ representa uma variação média em relação à condição inicial. Logo, valores de $\Delta\bar{B} < 0$ significam que o brilho obtido após o ensaio é menor que o brilho do corpo-de-prova na sua condição de preparo antes do referido teste.

A observação da Fig. 15 revela que as curvas praticamente situam-se na parte inferior do diagrama (valores negativos de $\Delta\bar{B}$ são predominantes).

Para quaisquer adições de glicol, os pontos situam-se acima de (-150), o qual representa $\Delta\bar{B}$ para solução sem aditivo.

A curva 1C situa-se abaixo das demais. A curva 1A, por sua vez, intercepta 1B e 1C. Destaca-se ainda a passagem da curva 1A pelo lado positivo do eixo de $\Delta\bar{B}$ quando utilizado 10% do glicol. O mesmo ocorre para 1B porém quando com 20% do glicol.

Na Fig. 16 observa-se que quaisquer adições de glicol conduziram a valores de $\Delta\bar{B}$ maiores que (-144) (solução sem aditivo).

A curva 2A mantém valores de $\Delta\bar{B} > 0$ para todos os teores de glicol adicionados. O mesmo ocorre com 2B a partir de 10% de adição. A curva 2C manteve valores de $\Delta\bar{B} < 0$ em todas as adições de glicol.

Com relação às curvas da Fig. 17 é interessante observar que todos os pontos situam-se na parte positiva do eixo de $\Delta\bar{B}$. Além disso, somente para 5% de polietilenoglicol 400 e 10% de monoetilenoglicol os valores de $\Delta\bar{B}$ são mais positivos que a condição sem aditivo.

Finalmente, as três curvas mantém-se próximas entre si para todo o intervalo de percentagem de glicol adicionado.

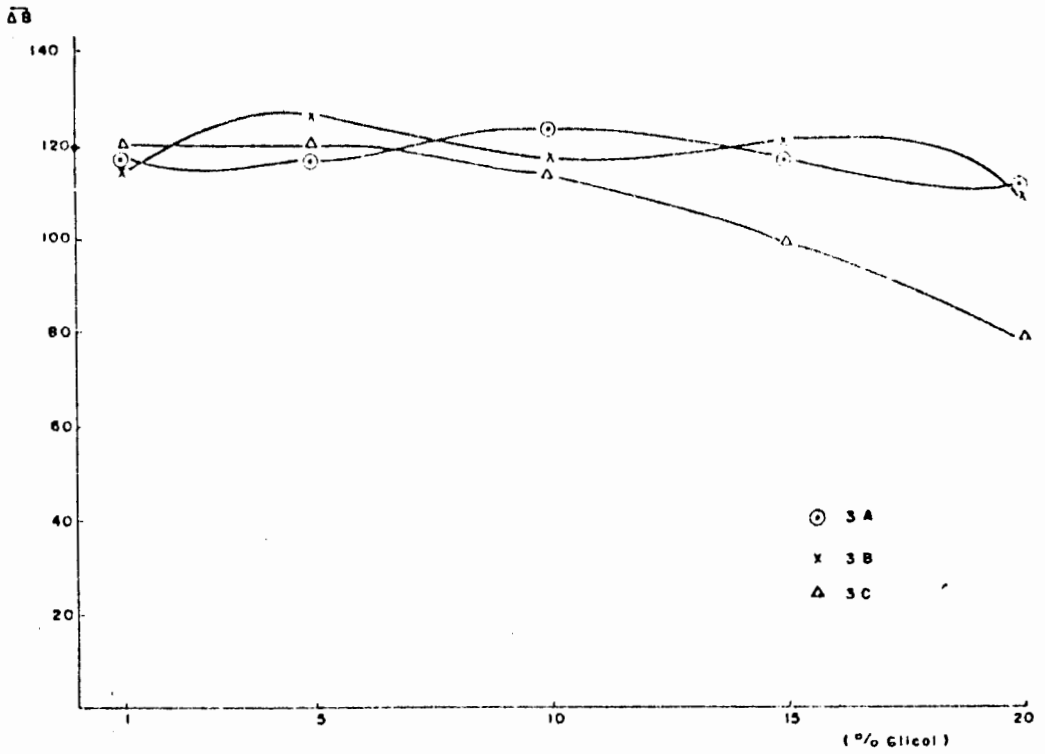


FIGURA 17 — $\Delta\bar{B}$ x variação da percentagem de adição de glicóis A, B e C na solução 3

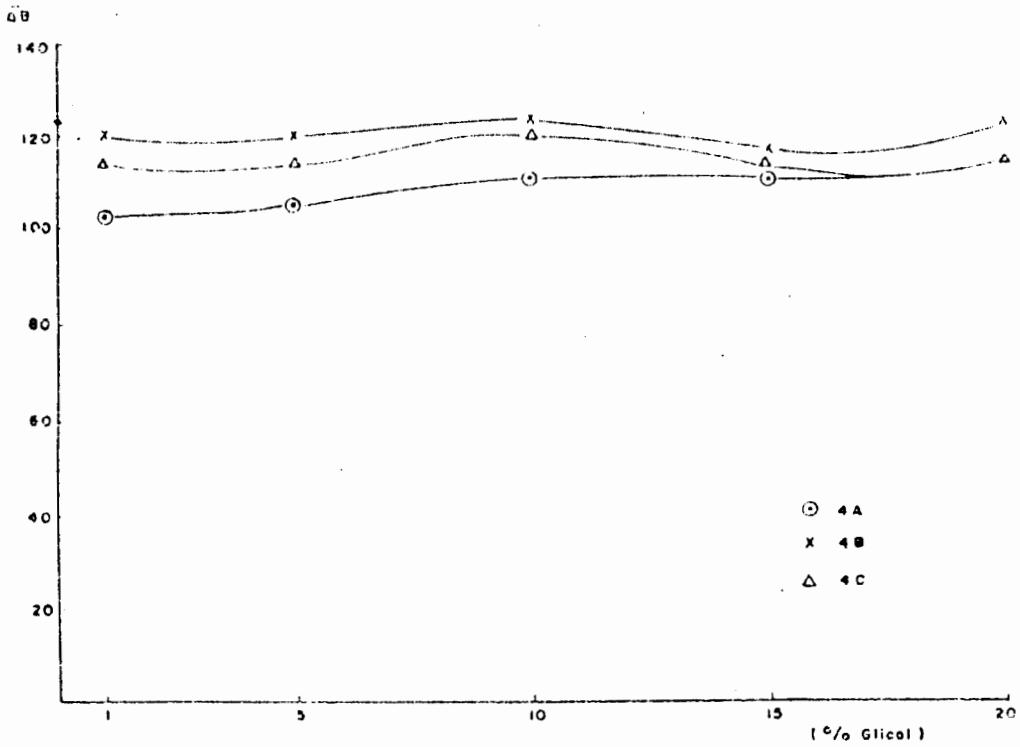


FIGURA 18 — $\Delta\bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis A, B e C na solução 4.

As curvas da Fig. 18, por sua vez, mantêm-se na parte positiva do eixo positivo de $\Delta \bar{B}$ para todas as percentagens de adição de glicol.

Além disso, o valor de $\Delta\bar{B}$ da solução sem aditivo só é igualado para adições de 10% e 20% de polietilenoglicol 400.

Finalmente, a curva 4B permanece acima de 4C e esta de 4A, para todas as adições de glicol. Entretanto, as três curvas mantém-se próximas entre si.

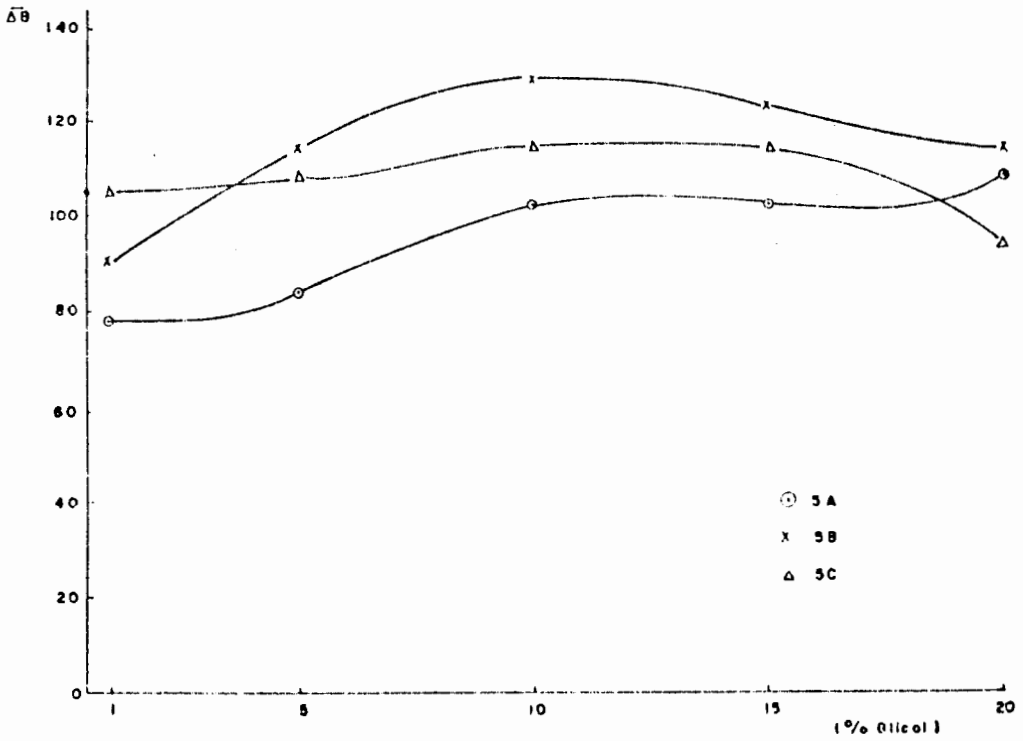


FIGURA 19 $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição de glicóis A, B e C na solução 5.

Com relação às curvas da Fig. 19, todas se mantém na parte positiva do eixo de $\Delta \bar{B}$ e próximas entre si. Para valores de adição de 5%, 10% e 15% a curva 5B se mantém acima de 5C e esta, de 5A. Ainda, o valor de $\Delta \bar{B}$ correspondente à solução sem aditivo é superado com 5%, 10% e 15% de polietilenoglicol

4000, 5%, 10%, 15% e 20% polietilenoglicol 400 e 20% de monoe - tilenoglicol.

Finalmente, todas as curvas se mantém próximas entre si.

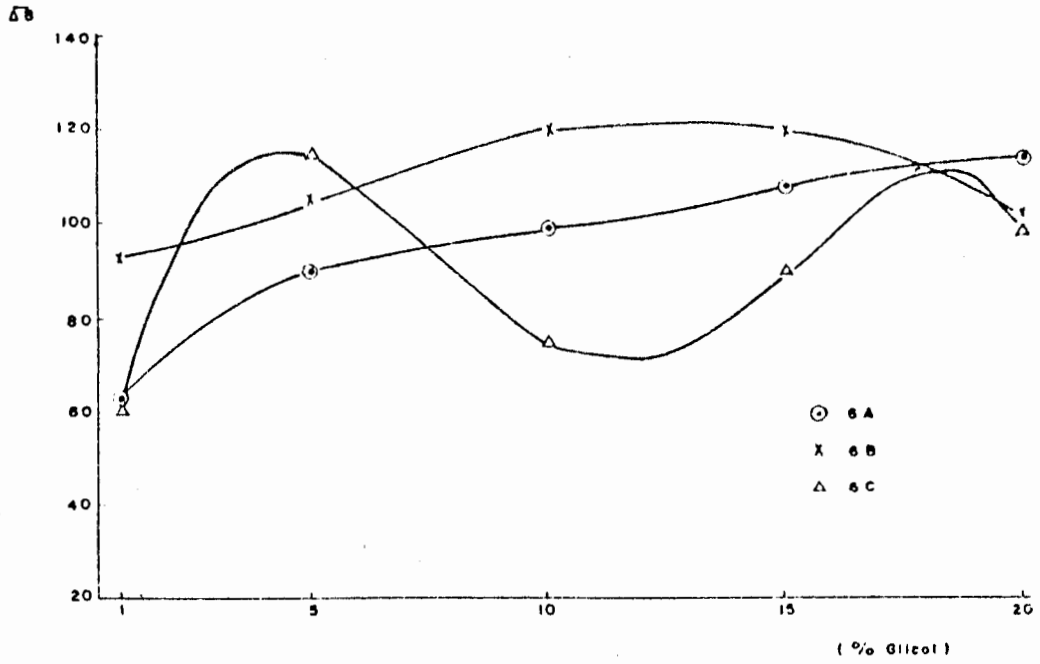


FIGURA 20 $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição de glicóis A, B e C na solução 6.

Na Fig. 20 todas as curvas se mantém na parte positiva do eixo de $\Delta \bar{B}$. O valor de $\Delta \bar{B}$ correspondente à solução sem aditivo não é superado com adições de glicol. Somente para 10% e 15% é possível afirmar que as curvas não se interceptam, mantendo-se a 6B acima de 6A e esta, de 6C.

Na Fig.21, pode-se apreciar o efeito da adição de ácido fosfórico na composição das soluções em termos de $\Delta\bar{B}$. Nesta figura os aditivos não participam. A mesma destaca o súbito aumento nos valores de $\Delta\bar{B}$ obtidos a partir de, aproximadamente, 40% de ácido fosfórico.

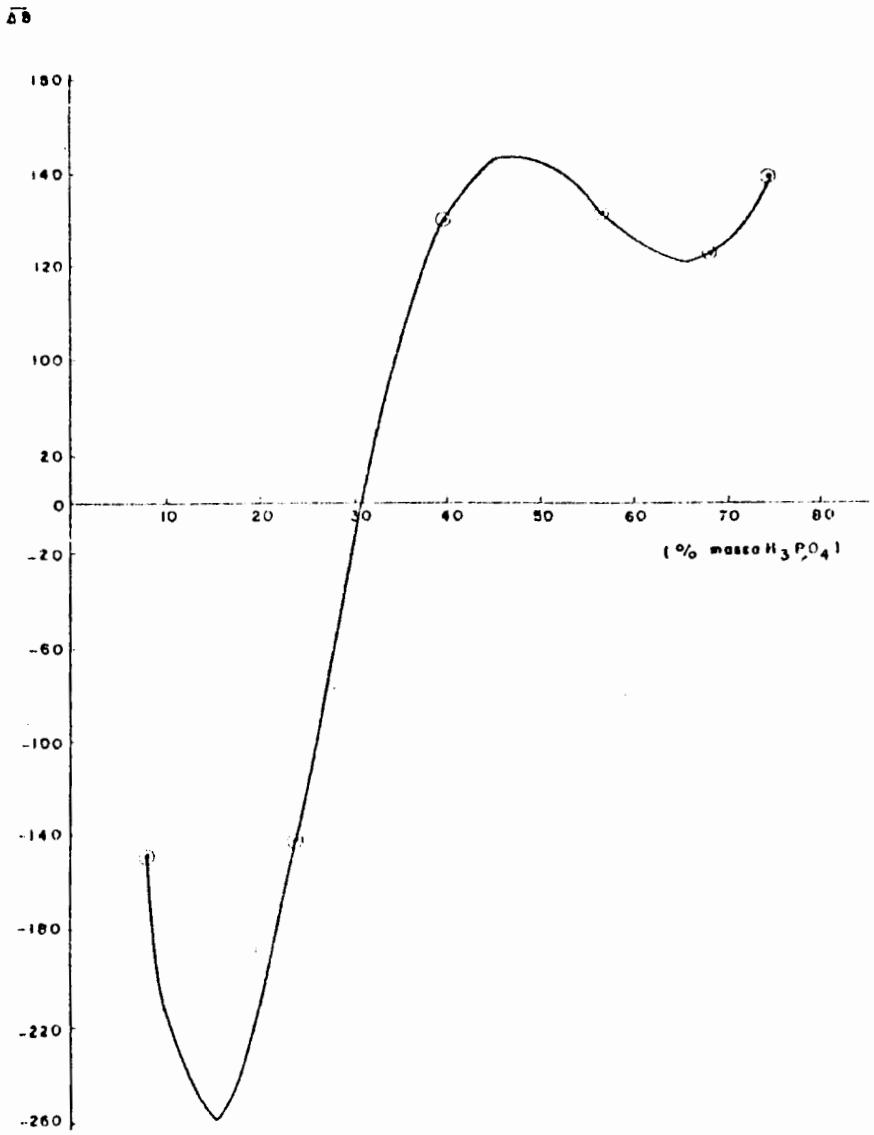


FIGURA 21 $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição de ácido fosfórico.

Nos diagramas triangulares, Fig. 22, 23, 24 e 25 é possível visualizar em conjunto os valores de $\Delta \bar{B}$ para cada solução. As composições são expressas em (% molares) dos respectivos componentes.

Na Fig. 22 destaca-se o fato de que os melhores resultados se encontram para as adições de ácido fosfórico acima de 25,54% em moles o que se inclui na Fig.4[36,32].

As adições de monoetilenoglicol, em média, mostraram-se mais eficazes quando feitas na solução 3 (Fig. 23) ao passo que,

no caso dos polietilenoglicóis 400 e 4000, o mesmo ocorreu na solução 4 (Fig. 24 e 25).

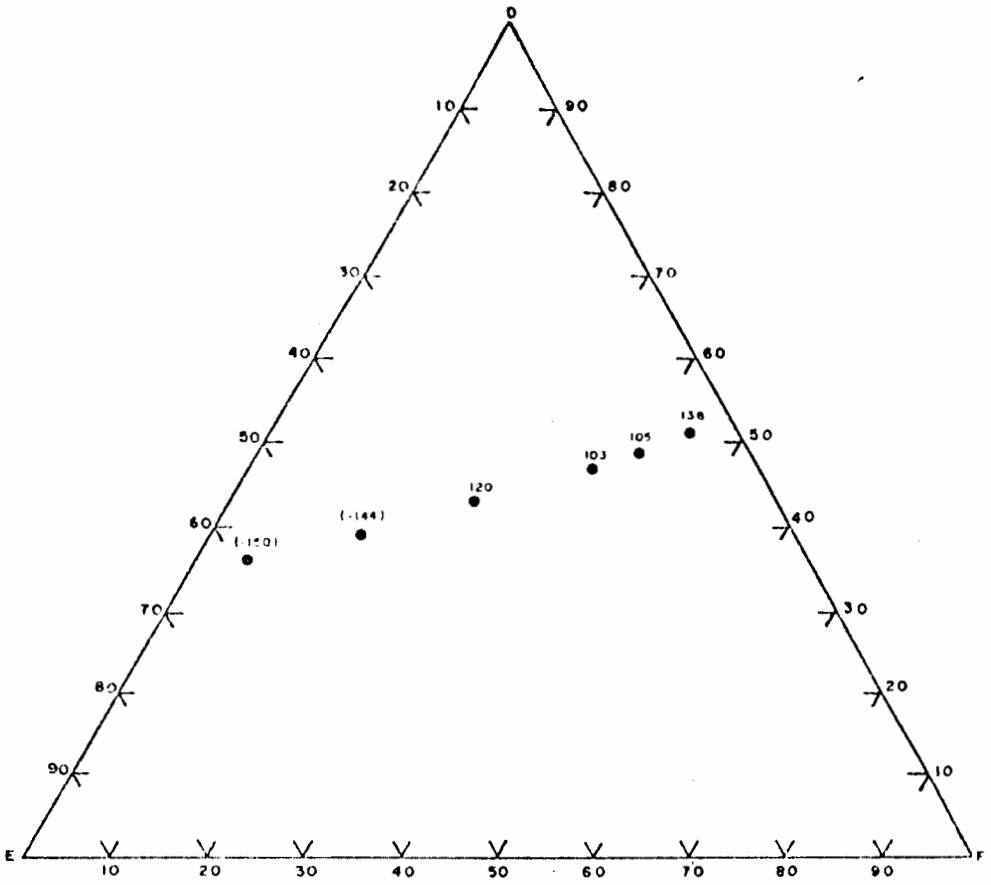


FIGURA 22 Composição das soluções em percentagens de moles D - H_2O, E - H_2SO_4 e F - H_3PO_4

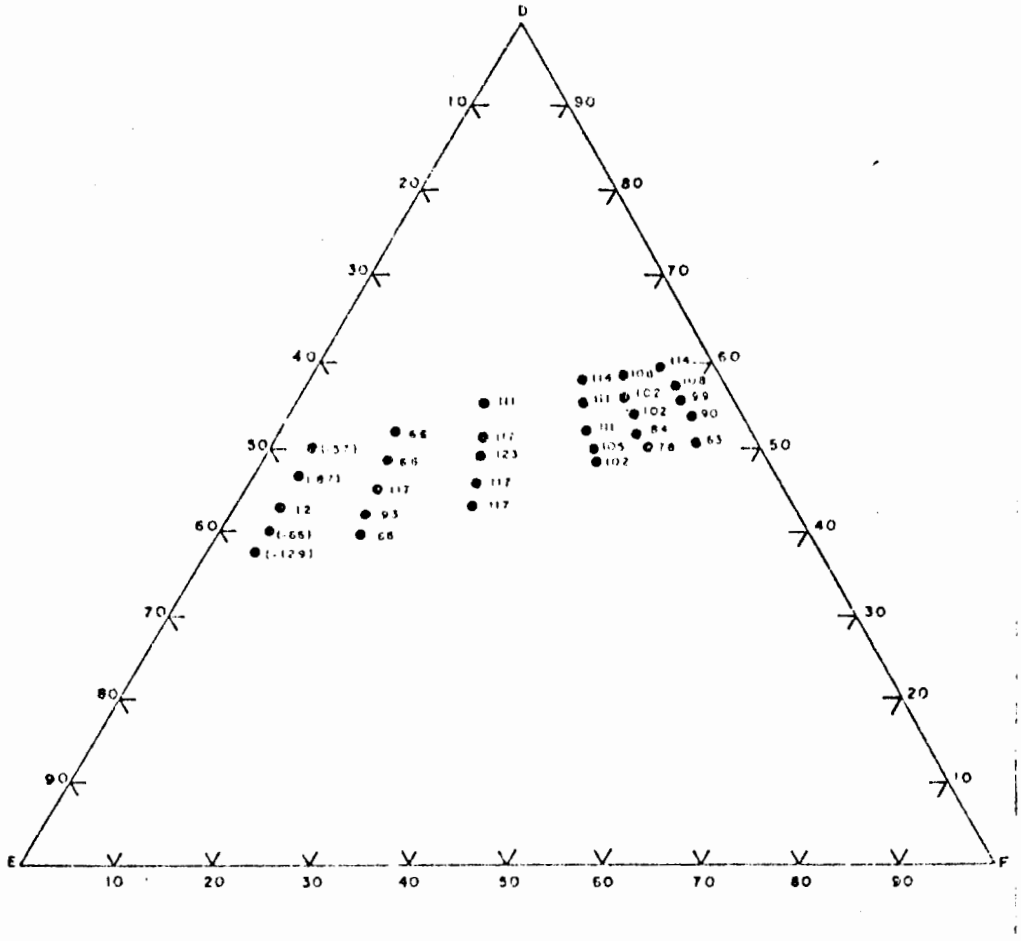


FIGURA 23 Composição das soluções em percentagens de móles D- monoetilenoglicol + H_2O , E - H_2SO_4 , F - H_3PO_4.

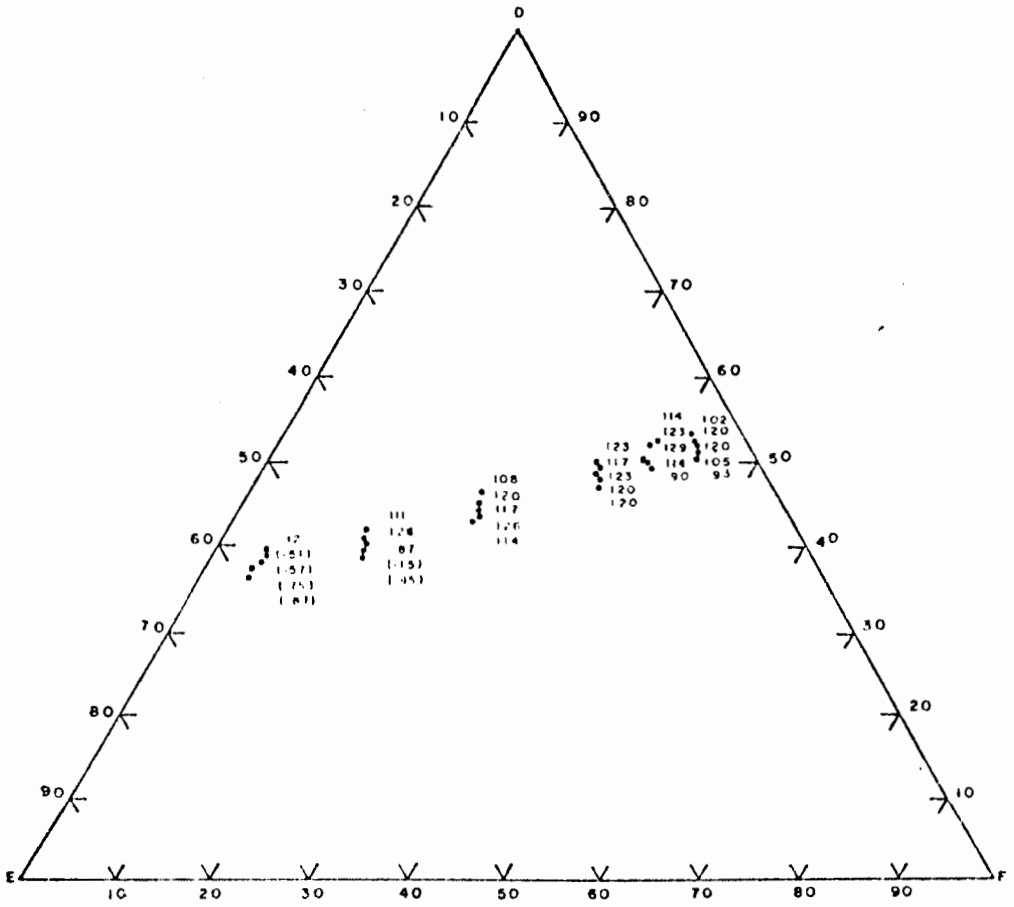


FIGURA 24 Composição das soluções em percentagens de moles D- polietilenoglicol 400 + H_2O, E - H_2SO_4 , F - H_3PO_4

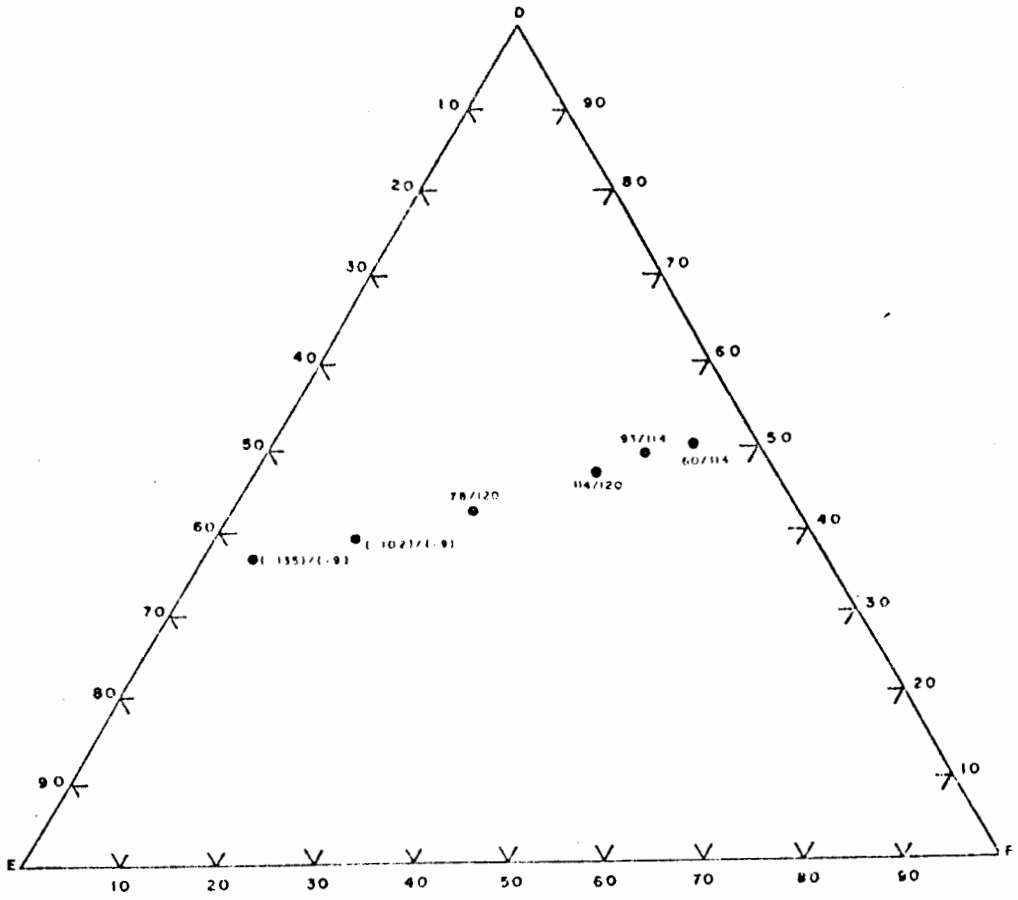


FIGURA 25 Composição das soluções em percentagens de moles D- polietilenoglicol 4000 + H_2O, E - H_2SO_4, F - H_3PO_4.

OBS: Na Figura, cada ponto é representativo de cinco outros, razão pela qual representou-se uma faixa de valores em cada caso.

3.2 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas

3.2.1 Soluções ensaiadas

De acordo com o critério definido em (2.3.1) foram selecionadas dezesseis soluções para levantamento das curvas de polarização potenciostáticas anódicas.

3.2.2 Grupamento das soluções

A tabela 10 reúne as soluções mantendo a solução base e teor de glicol, variando o tipo do mesmo, enfatizando portanto o efeito do glicol adicionado. Na Tabela 11 mantém-se a solução base e tipo de glicol adicionado variando o teor do mesmo, dando ênfase portanto, ao efeito do teor de glicol adicionado.

TABELA 10

Soluções selecionadas para o traçado de curvas de polarização potenciostáticas anódicas (grupadas em função do tipo de glicol adicionado)

SOLUÇÕES	SOLUÇÕES COM ADITIVOS				
SEM ADITIVOS	1%	5%	10%	15%	20%
--*		-	2A-10 2B-10	-	-
3**	3A-01 3C-01	3B-05 3C-05	3A-10 3B-10 3C-10	3A-15 3B-15	3B-20
4	--	4C-05	4C-10	--	4B-20

* A curva de polarização para a solução (2) não pode ser traçada pois, devido ao baixo conteúdo de água da mesma (predomínio de H_2SO_4) o corpo-de-prova permaneceu passivo ainda que tivesse sido ativado fora da solução.

** A solução (3) foi incluída para fins comparativos.

TABELA 11

Soluções selecionadas para o traçado de curvas de polarização potenciostáticas anódicas (grupadas em função do teor de glicol adicionado).

SOLUÇÕES SEM ADITIVOS	SOLUÇÕES COM ADITIVOS		
	A	B	C
- *	2A-10	2B-10	--
3**	3A-01 3A-10 3A-15	3B-05 3B-15 3B-10 3B-20	3C-01 3C-05 3C-10
4	--	4B-20	4C-05 4C-10

* A curva de polarização para a solução (2) não pode ser traçada pois, devido ao baixo conteúdo de água da mesma (predomínio de H_2SO_4) o corpo-de-prova permaneceu passivo, ainda que tivesse sido ativado fora da solução.

** A solução (3) foi incluída para fins comparativos.

Em correspondência às Tabelas 10 e 11 estão as Figuras 26 a 34 e Figuras 35 a 41, respectivamente. Nas referidas Figuras, todas as curvas foram traçadas utilizando o corpo-de-prova do tipo cilíndrico embutido em teflon preparado mecanicamente até alumina 0,3μm.

Para o traçado das Figuras 26 a 34 foi adotada a seguinte convenção:

SOLUÇÃO SEM ADITIVOS (———)

SOLUÇÃO COM ADITIVO(A)(—— ——)

SOLUÇÃO COM ADITIVO(B)(- - - - -)

SOLUÇÃO COM ADITIVO(C)(—— . ——)

Para as Figuras 35 a 41 foi adotada a seguinte convenção:

SOLUÇÃO SEM ADITIVOS (———)

SOLUÇÃO COM 1% DE ADITIVO (—— · ——)

SOLUÇÃO COM 5% DE ADITIVO (- - - - -)

SOLUÇÃO COM 10% DE ADITIVO(·····)

SOLUÇÃO COM 15% DE ADITIVO(-·-·-·-)

SOLUÇÃO COM 20% DE ADITIVO(—— ——)

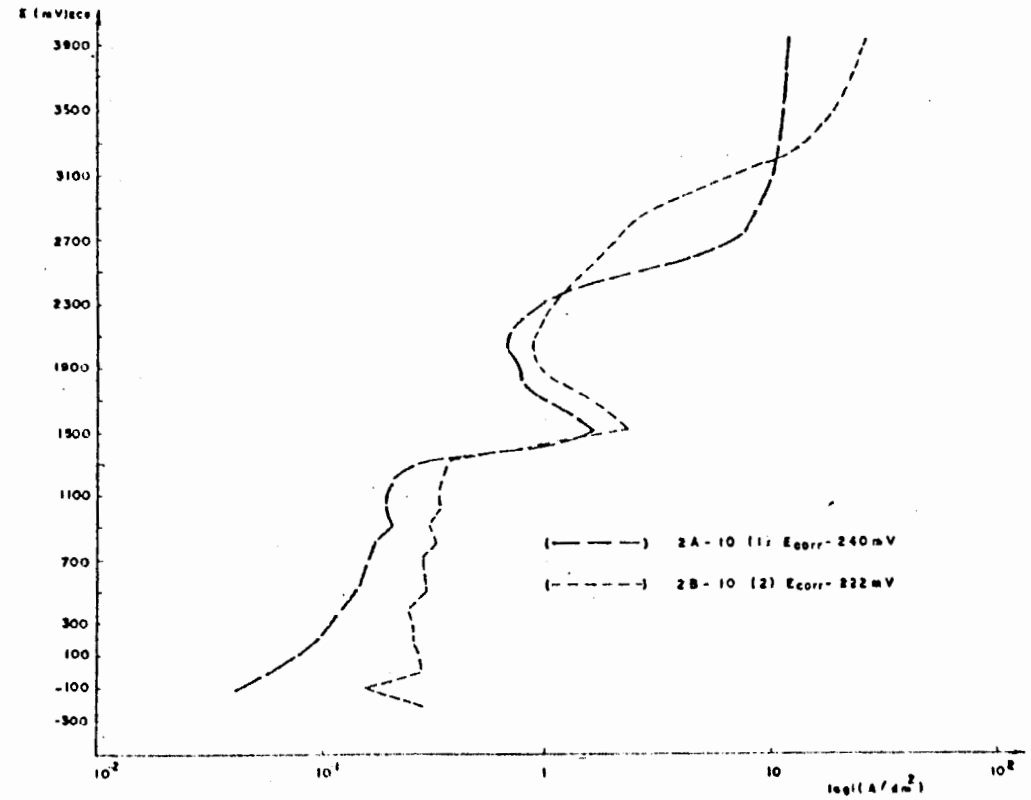


FIGURA 26 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1): solução 2A-10; Curva (2): solução 2B-10.

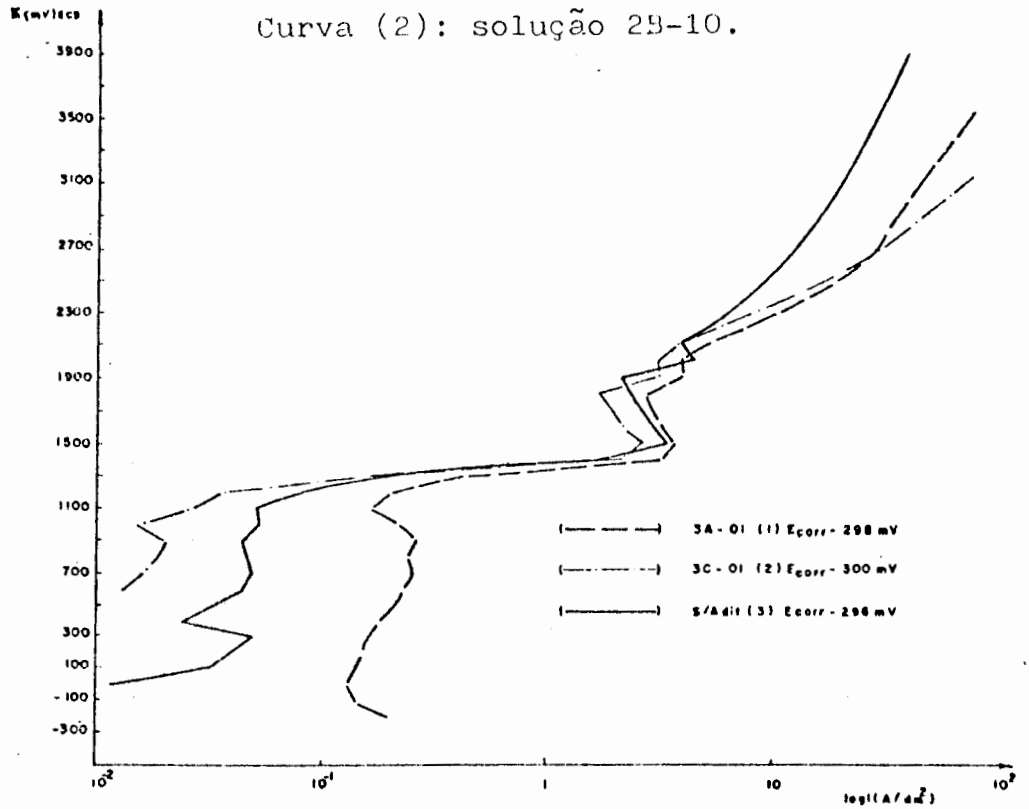


FIGURA 27 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-01; Curva (2) solução 3C-01; Curva (3) solução 3

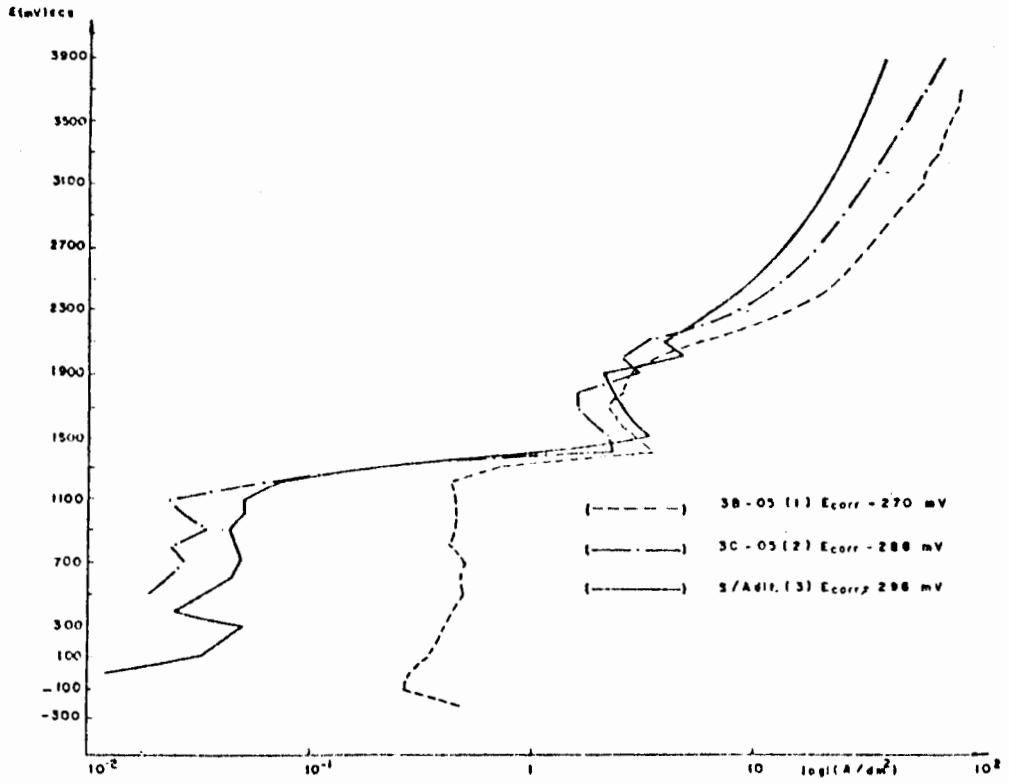


FIGURA 28 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3B-05;Curva (2) solução 3C-05.

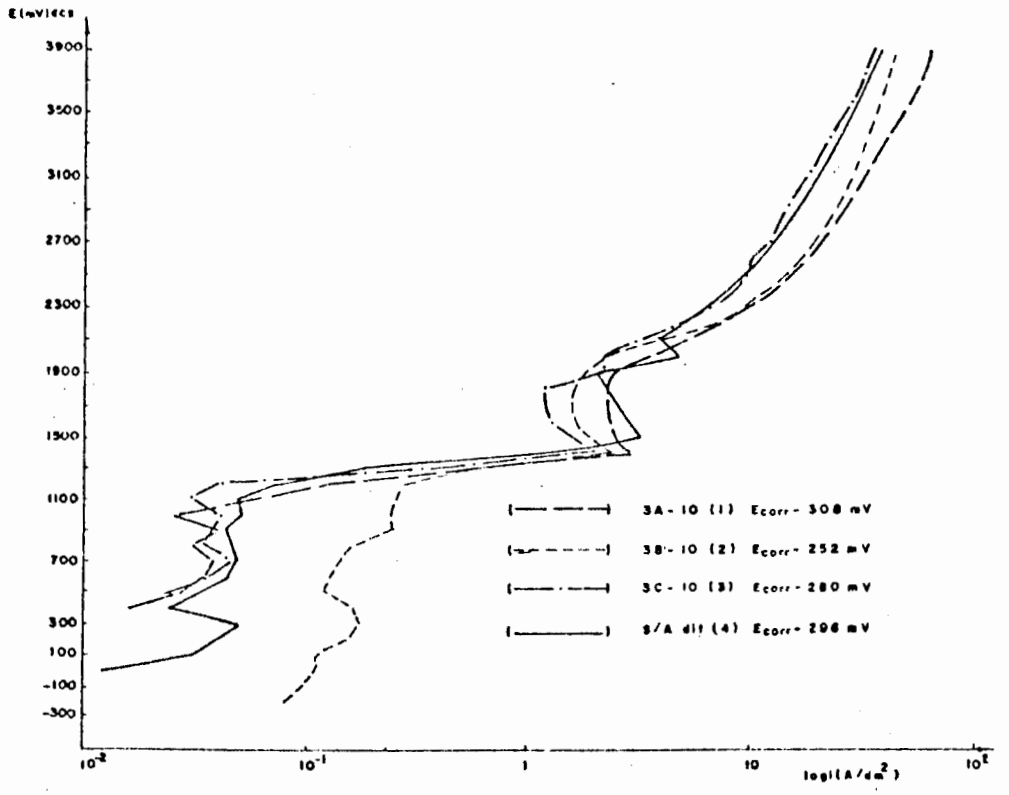


FIGURA 29 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-10;Curva (2) solução 3B-10; Curva (3) solução 3C-10.

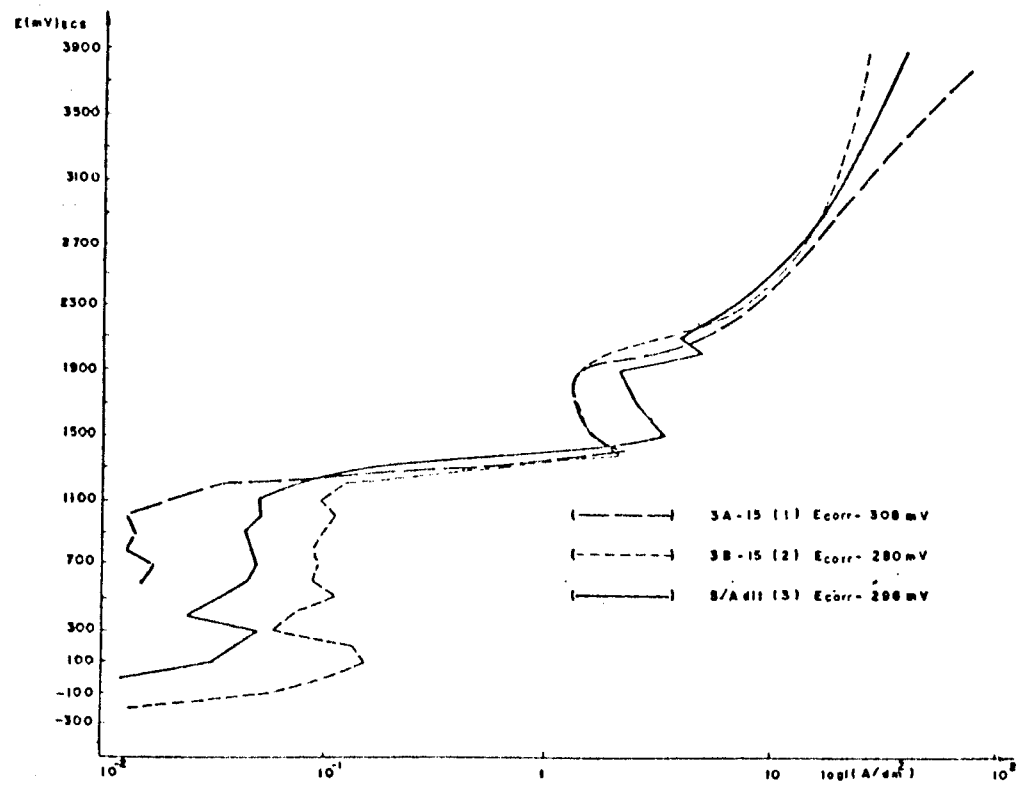


FIGURA 30 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-15;Curva (2) solução 3B-15; Curva (3) solução 3

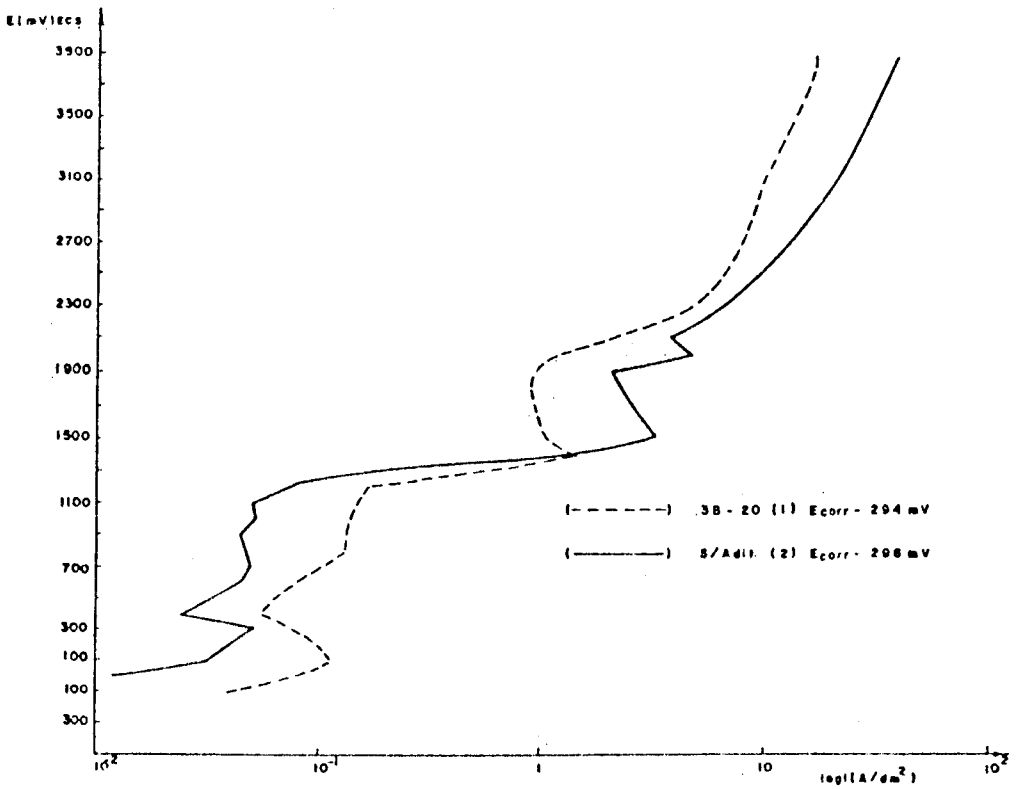


FIGURA 31 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3B-20;Curva (2) solução 3.

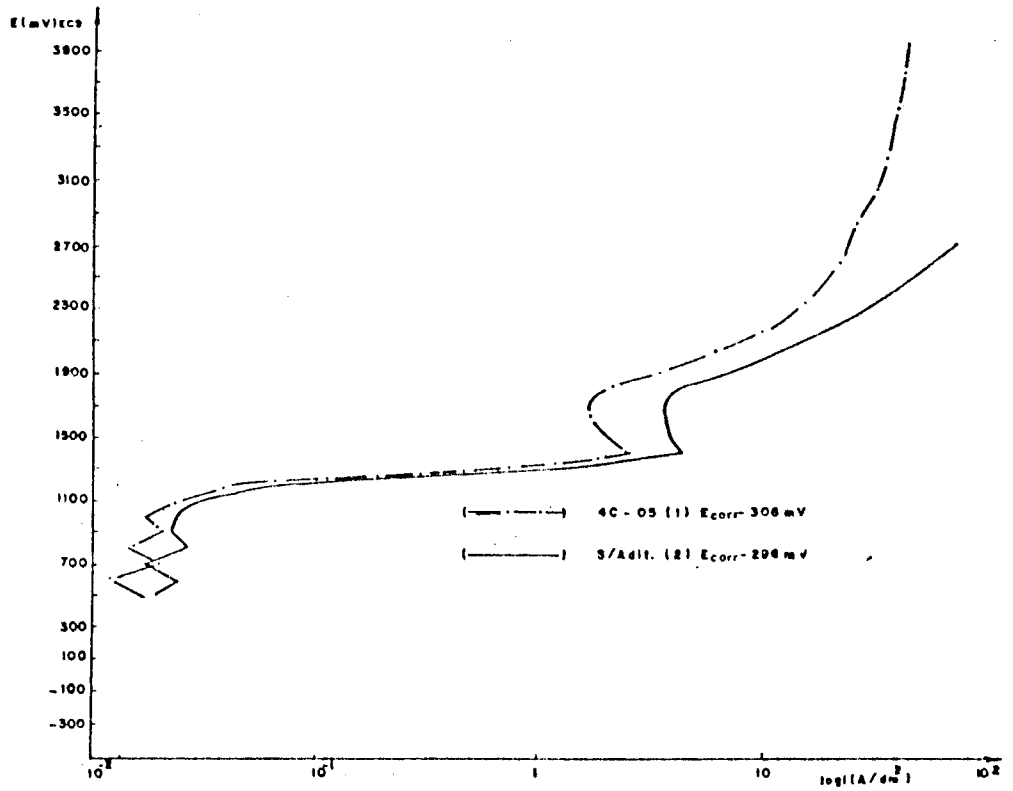


FIGURA 32 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-05;Curva (2) solução 4.

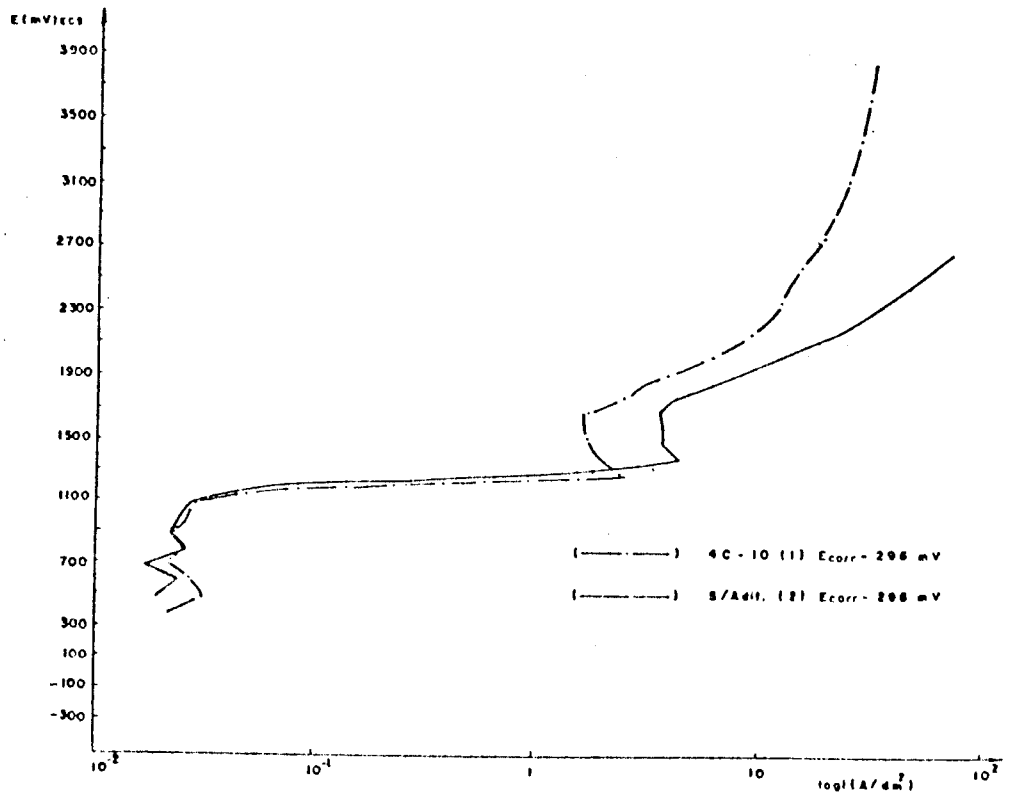
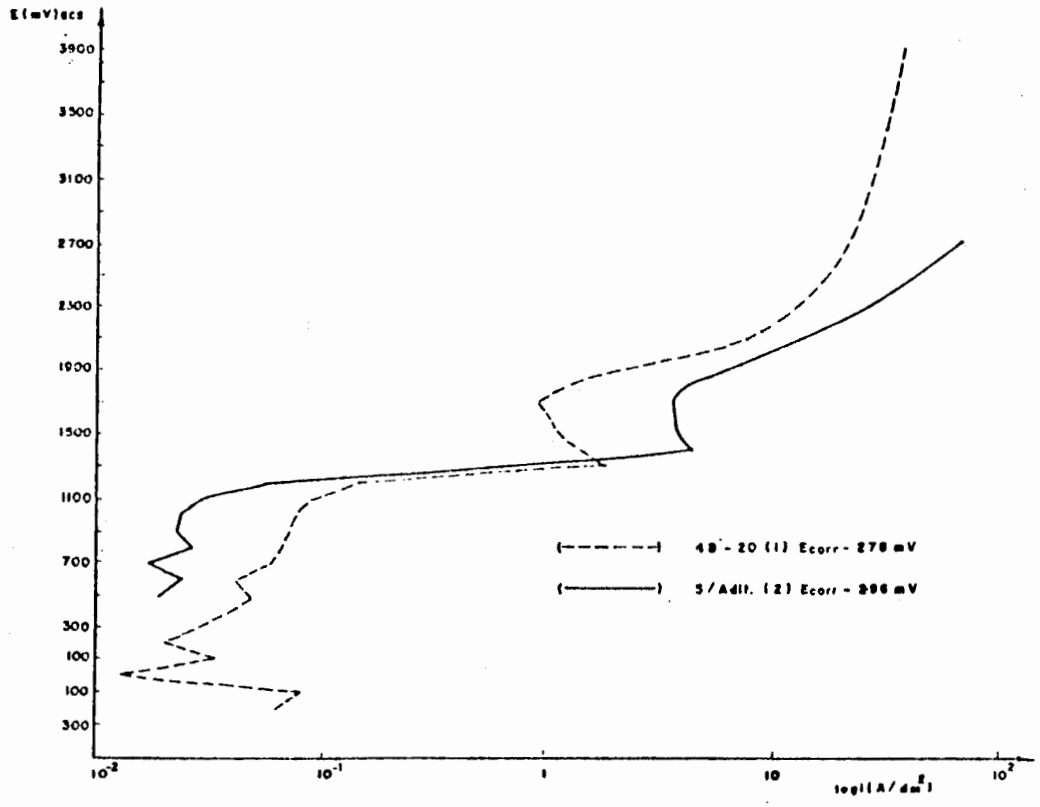


FIGURA 33 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-10;Curva (2) solução 4.



SOLUÇÃO 34 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4B-20;Curva (2) solução 4.

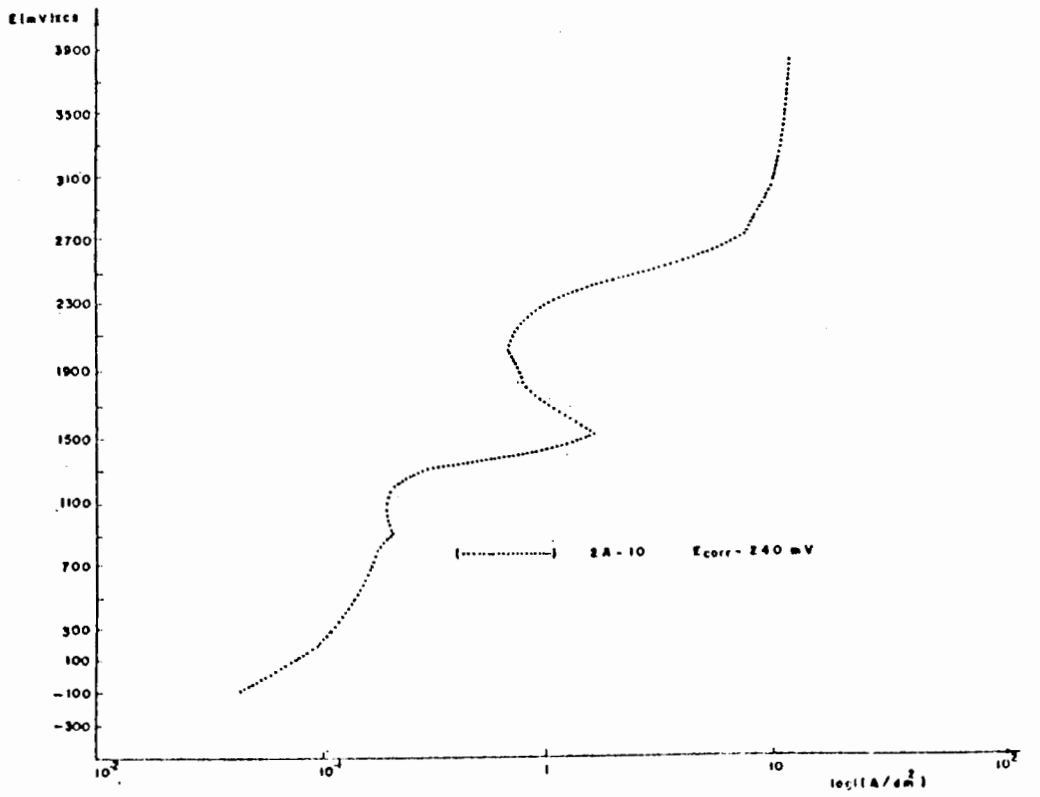


FIGURA 35 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas: para a solução 2A-10.

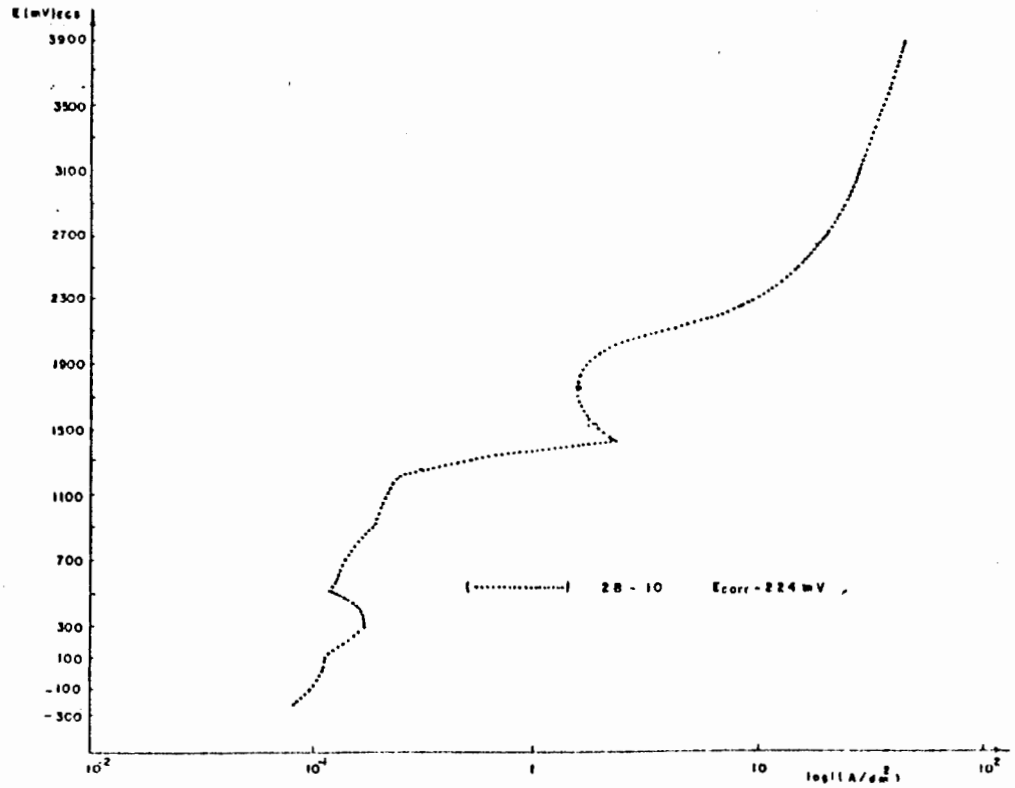


FIGURA 36 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas: para a solução 2B-10.

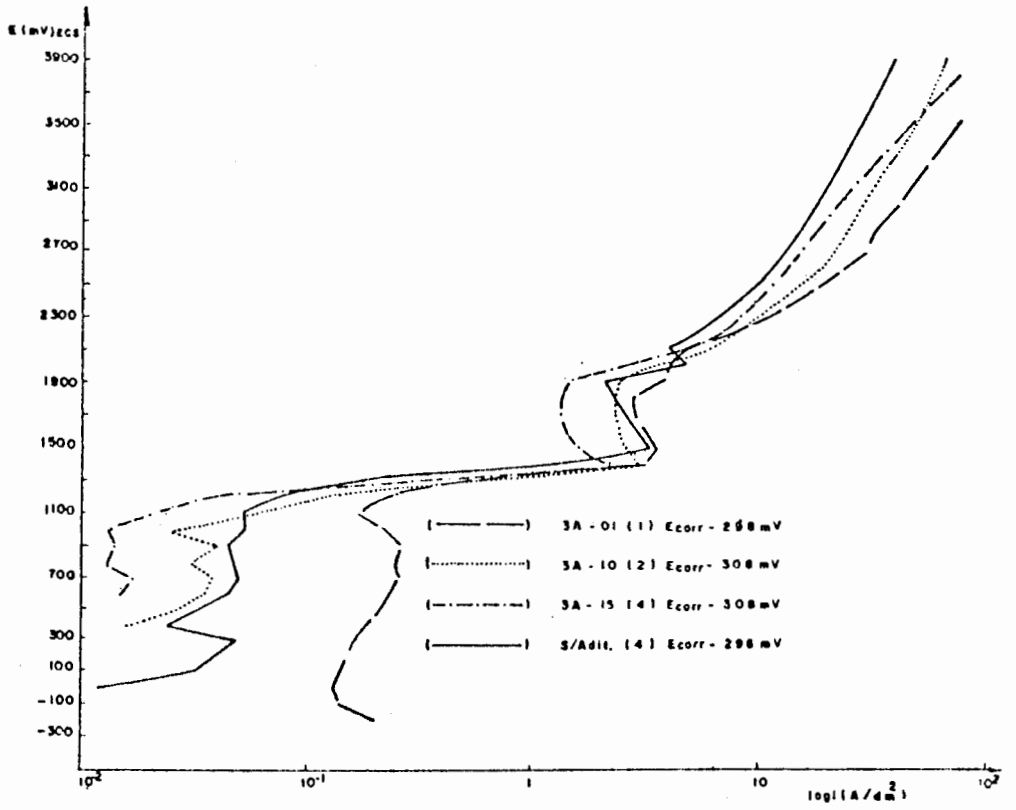


FIGURA 37 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-01;Curva (2) solução 3A-10; Curva (3) solução 3A-15; Curva (4) solução 3.

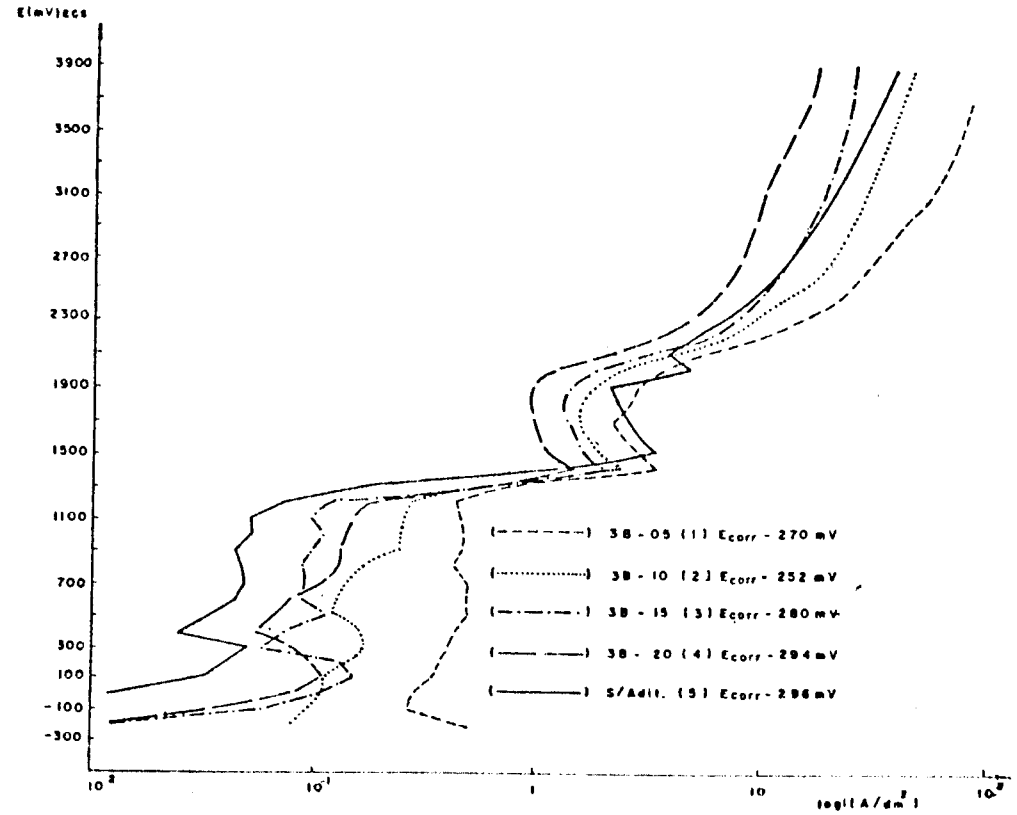


FIGURA 38 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3B-05;Curva (2) solução 2B-10; Curva (3) solução 3B-15; Curva (4) solução 3B-20;Curva(5) solução 3.

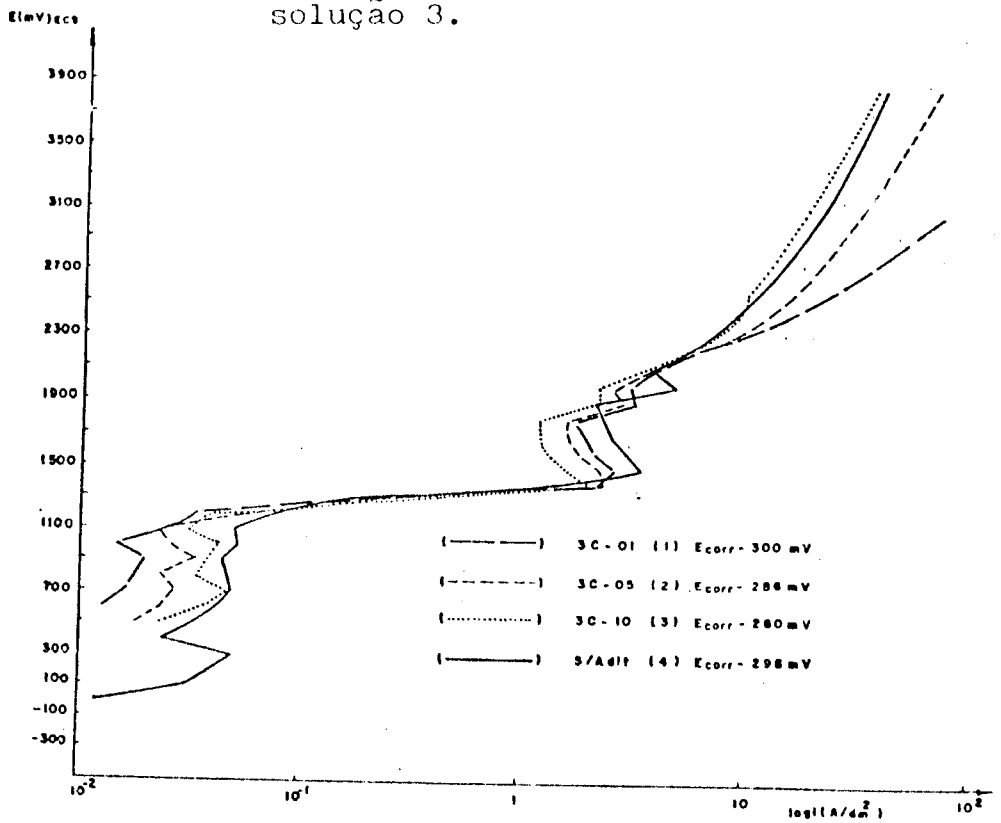


FIGURA 39 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3C-01;Curva (2) solução 3C-05; Curva (3) solução 3C-10; Curva (4) solução 3.

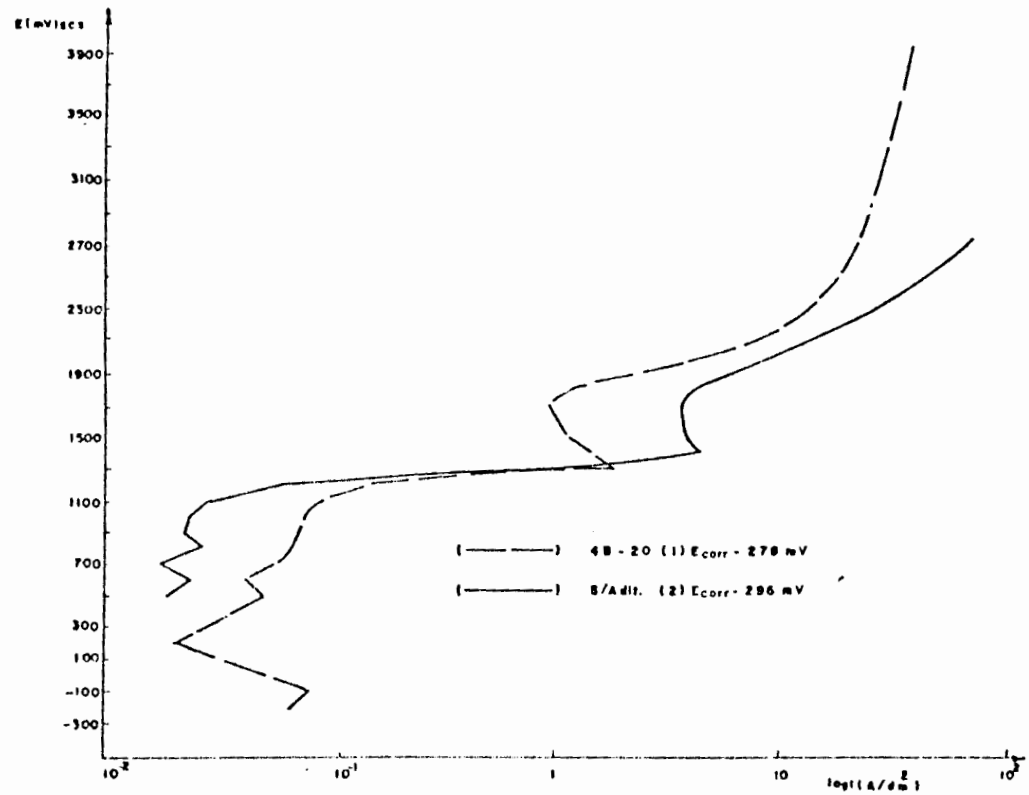


FIGURA 40 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4B-20;Curva (2) solução 4.

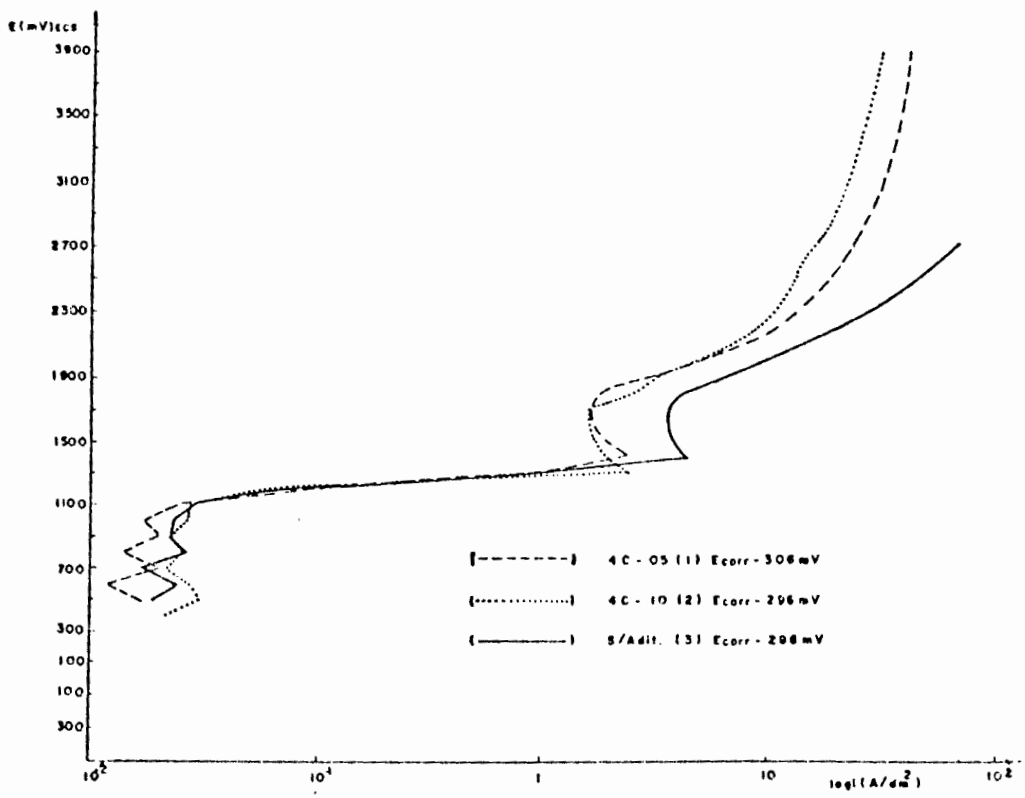


FIGURA 41 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-05;Curva (2) solução 4C-10; Curva (3) solução 4

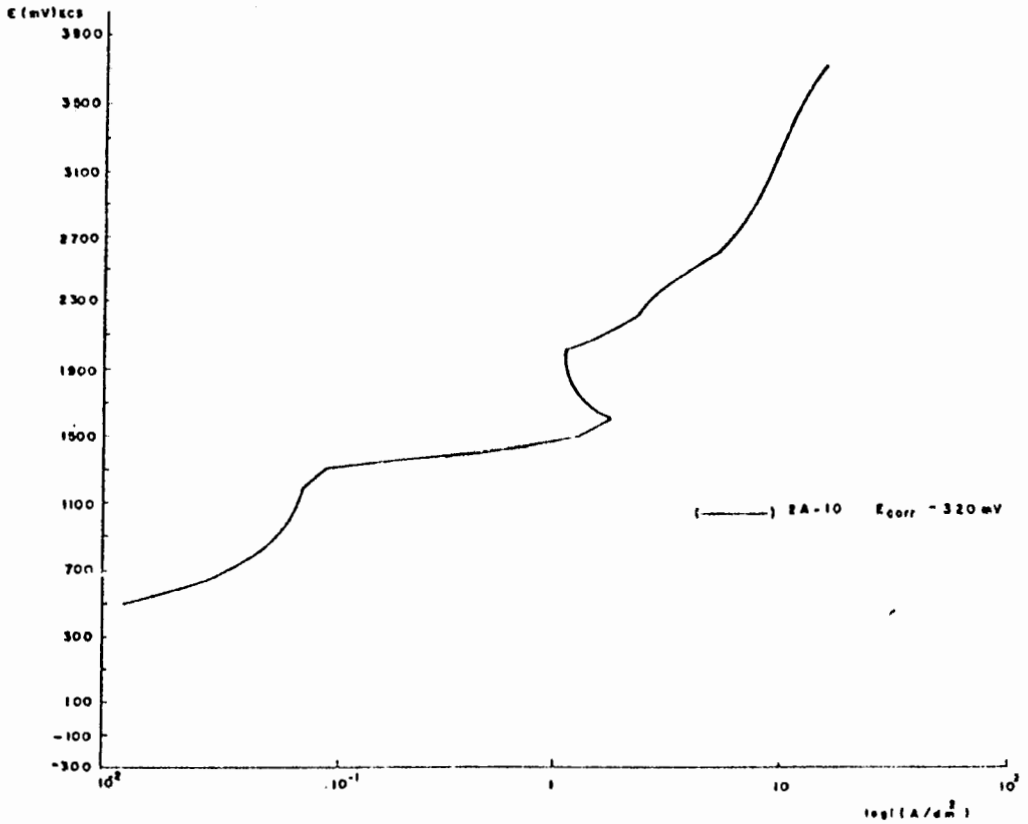


FIGURA 42 Curva de polarização anódica Solução 2A-10 (corpo-de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)

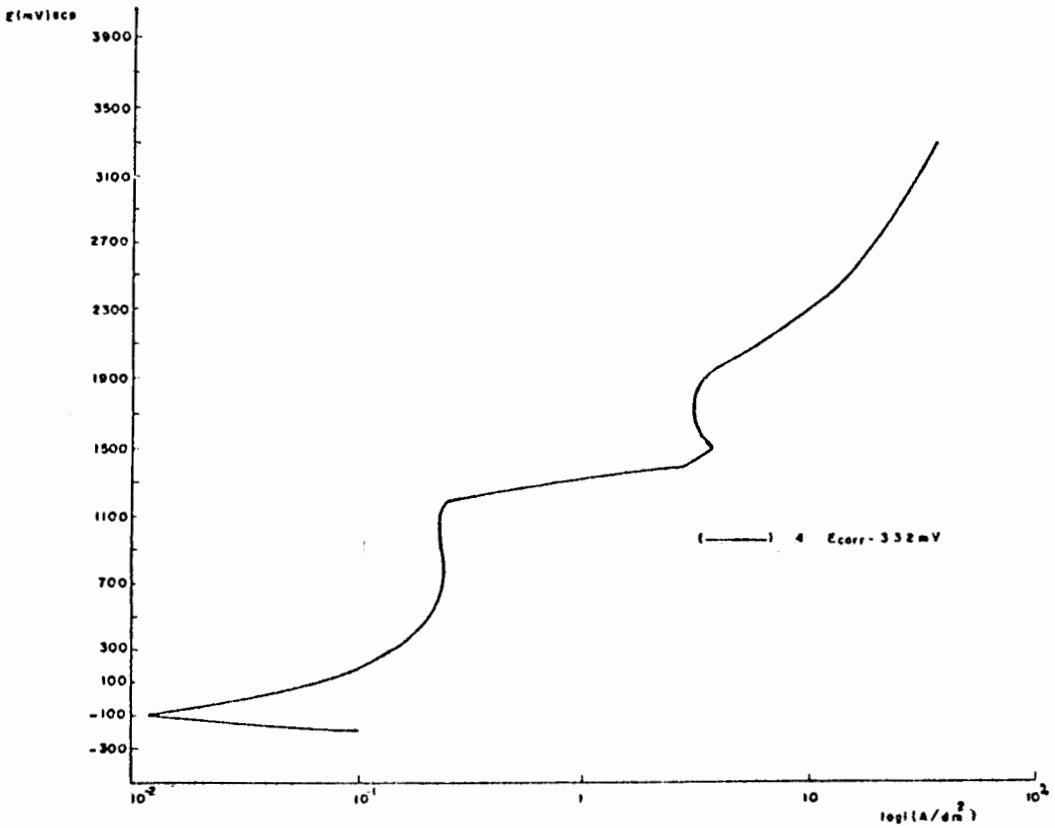


FIGURA 43 Curva de polarização potenciostática anódica: solução 4 (corpo-de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)

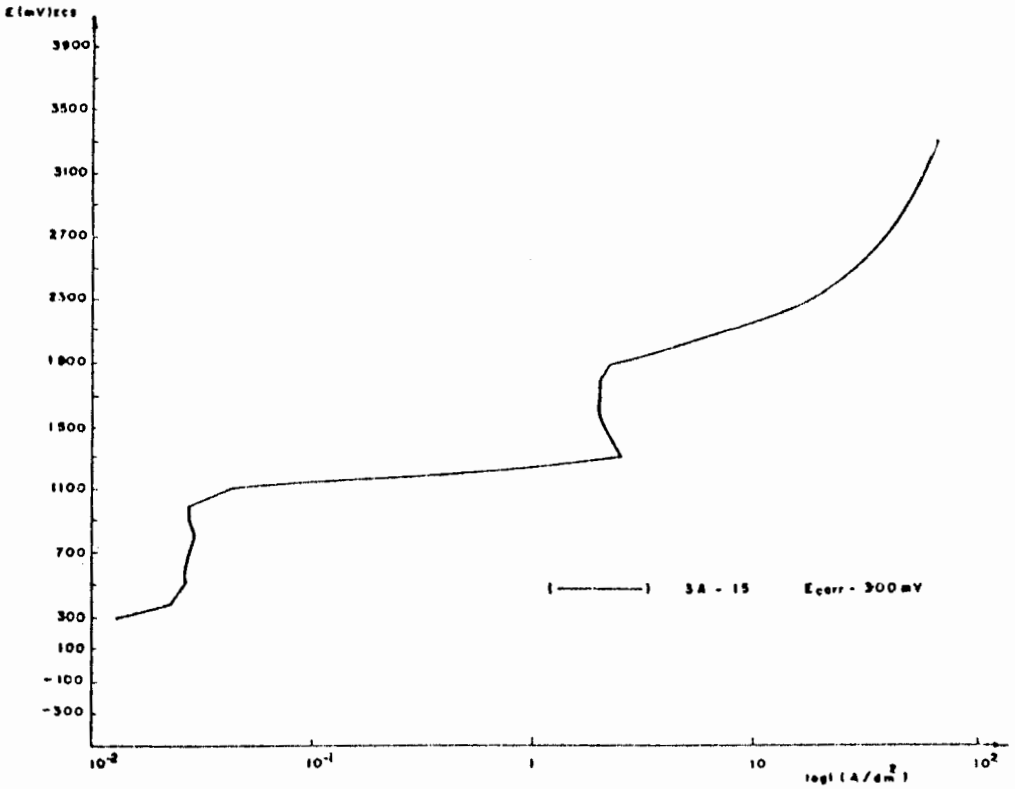


FIGURA 44 Curva de polarização potenciostáticas anódicas. solução 3A-15 (corpo-de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)

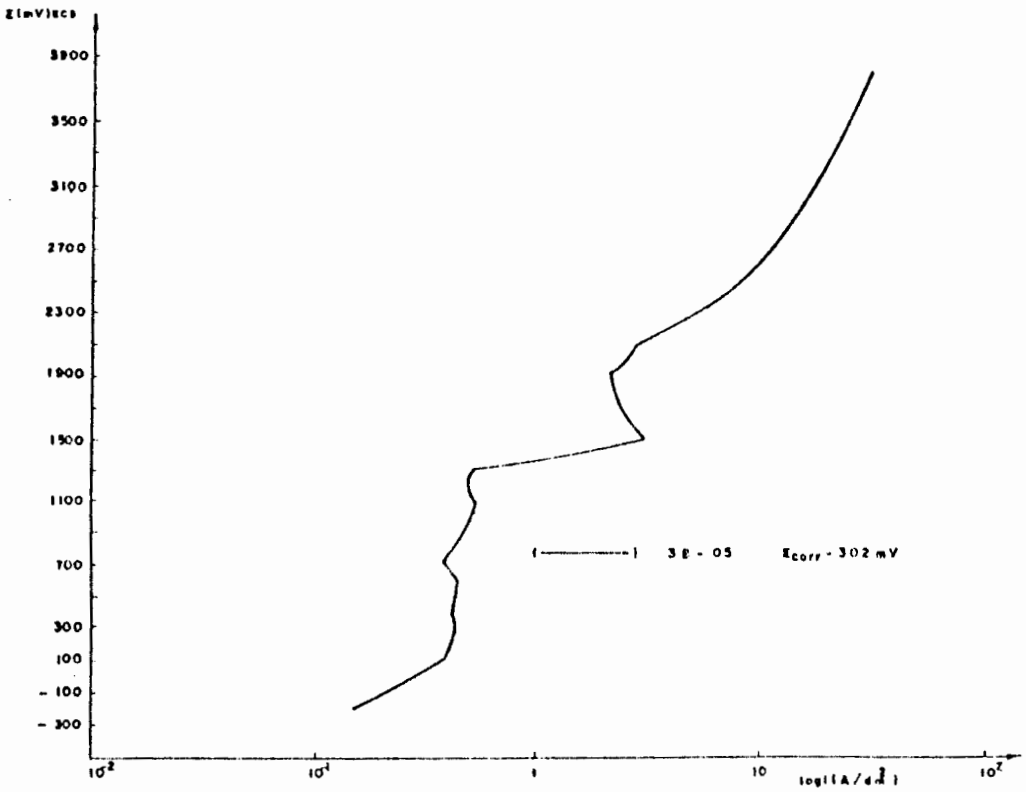


FIGURA 45 Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. solução 3B-05 (corpo-de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)

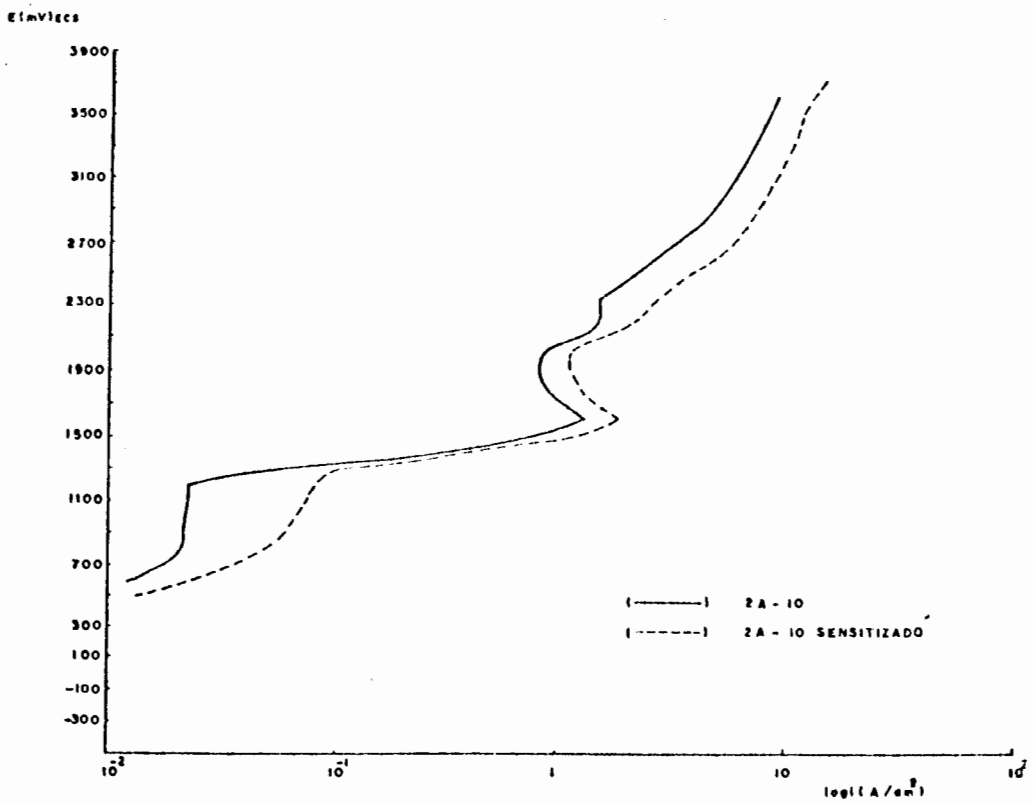


FIGURA 46 Curvas de polarização anódicas para o aço inoxidável ABNT 302 sensitizado e não sensitizado.

Observando as Figuras 26 a 34 é possível constatar que todas as curvas apresentaram formas razoavelmente semelhantes. Indicavam duas possíveis zonas de passividade. A primeira delas situada nos pontos iniciais do traçado para os quais detectou-se certa instabilidade nos valores lidos de densidade de corrente (passividade estável). Normalmente, ultrapassados os valores de potenciais correspondentes a esta região, havia evolução gasosa acompanhando o disparo da densidade de corrente com comportamento aproximadamente linear e cuja inclinação variou de uma para outra curva em relação ao eixo das abscissas. Após a região linear, manifestava-se uma segunda zona de possível passividade acompanhada de evolução gasosa (pseudopassividade). Esta, com valores de densidade de corrente mais estáveis que a primeira. Finalmente, para valores de pontenciais acima da chamada zona de pseudo passividade, a densidade de corrente se elevava novamente, acompanhada de intensa evolução gasosa .

com inclinação variável em relação ao eixo das abscissas. A condição final dos corpos-de-prova era geralmente de ataque intenso(pites).

Foram também construídas as curvas para as soluções 2A-10, 4, 3A-15 e 3B-05, utilizando corpos-de-prova embutidos em teflon e preparados mecanicamente até lixa 600 # . As referidas curvas estão nas Figuras (42) a (45), respectivamente.Para as mesmas vale evidenciar que apresentaram características similares às descritas para as curvas construídas com preparo mecânico até alumina 0,3 μm.

Para melhor compreensão, a Tabela (12) reúne as faixas aproximadas de potenciais e correspondentes densidades de corrente referentes às zonas de passividade estável e pseudopassividade.

As Fig.(35) a (41) representam as mesmas curvas das Fig. (26) a (34), valendo, portanto, as mesmas considerações feitas.

A Fig. (46) é representativa de duas curvas de polarização anódicas para a solução 2A-10 com corpos-de-prova sensitizado e não sensitizado elucidando nítida semelhança entre ambas principalmente na região de pseudo passividade.

Para que se pudesse considerar a reação de descarga de O_2, foram calculados os respectivos potenciais para a maior e menor quantidade de água, considerando meio extremamente ácido (pH=-2), os quais indicaram $E(mV)_{ECS}$ 1149 mV.

Os cálculos e os correspondentes valores dos potenciais de descarga encontram-se no ANEXO V. Tais valores comprovam que os possíveis ensaios sob condições operacionais referentes à zona de pseudo passividade das curvas seriam acompanhadas de evolução de O_2.

TABELA 12

Faixas de potenciais e correspondentes densidades de corrente para as regiões de passividade estável e pseudopassividade

Figura/curva/ solução	Região de passividade estável (1º patamar)		Região de pseudopassividade (2º patamar)	
	$E(mV)_{ECS}$	$i(A/dm^2)$	$E(mV)_{ECS}$	$i(A/dm^2)$
26/(1)/2A-10	600-1200	$1,5.10^{-1}$-$2,0.10^{-1}$	1600-2300	1,3 - 1,0
26/(2)/2B-10	200-1300	$2,5.10^{-1}$-$3,5.10^{-1}$	1600-2300	1,9 - 1,1
27/(1)/3A-01	300-1100	$1,6.10^{-1}$	1500-1900	3,6 - 4,0
27/(2)/3C-01	700-1100	$1,6.10^{-2}$-$2,5.10^{-2}$	1500-1900	2,5 - 3,0
27/(3)/3	600-1100	$4,5.10^{-2}$-$5,0.10^{-2}$	1600-2000	2,8 - 4,5
28/(1)/3B-05	100-1200	$3,5.10^{-1}$-$4,2.10^{-1}$	1500-1900	2,9 - 2,7
28/(2)/3C-05	700-1100	$2,6.10^{-2}$-$2,3.10^{-2}$	1500-1900	2,2 - 3,0
29/(1)/3A-10	600-1000	$3,5.10^{-2}$-$2,5.10^{-2}$	1500-1900	2,5
29/(2)/3B-10	500-1200	$1,2.10^{-1}$-$2,7.10^{-1}$	1500-2000	2,0 - 2,3
29/(3)/3C-10	700-1200	$4,5.10^{-2}$-$4,0.10^{-2}$	1500-1900	1,6 - 2,0
30/(1)/3A-15	700-1100	$1,7.10^{-2}$-$2,0.10^{-2}$	1500-1900	1,6 - 1,4
30/(2)/3B-15	400-1200	$7,0.10^{-2}$-$1,2.10^{-1}$	1500-1900	1,6 - 1,4
31/(1)/3B-20	400-1200	$5,4.10^{-2}$-$1,7.10^{-1}$	1500-1900	1,1 - 1,0
32/(1)/4C-05	600-1100	$1,2.10^{-2}$-$2,5.10^{-2}$	1500-1800	1,9
32/(2)/4	700-1000	$1,7.10^{-2}$-$2,4.10^{-2}$	1500-1800	3,6 - 4,0
33/(1)/4C-10	600-1100	$2,7.10^{-2}$	1400-1700	1,9 - 1,6
34/(1)/4B-20	200-1100	$2,0.10^{-2}$-$8,8.10^{-2}$	1400-1800	1,4 - 1,5
42/(-)/2A-10	600-1300	$2,3.10^{-2}$-$9,8.10^{-2}$	1700-2000	1,4 - 1,1
43/(-)/4	600-1200	$2,3.10^{-1}$	1600-1800	3,2 - 3,1
44/(-)/3A-15	500-1000	$2,6.10^{-2}$-$2,7.10^{-2}$	1400-1900	2,3 - 2,0
45/(-)/3B-05	100-1300	$3,7.10^{-1}$-$4,8.10^{-1}$	1600-1900	2,6 - 2,1

3.3 Resultados (Ensaios de Polimento)

3.3.1 Seleção das soluções

Mediante a aplicação do critério proposto por EPELBOIN [26], descrito na seção (1.7), foram selecionadas as soluções a ensaiar.

Para tanto, foram calculadas as resistências ôhmicas para valores de potenciais e densidades de corrente correspondentes às curvas de polarização apresentadas na seção (3.2.2) com preparo mecânico até alumina 0,3μm. As Fig.(47) e (48) são representativas dos valores de tais resistências. A Fig.(47) reúne o maior valor de resistência de cada solução na região de passividade estável versus o correspondente potencial, o que permite identificar a solução 3A-15 (E_{ECS}=1100mV, i=1,3.10^{-2} A/dm^2), como sendo a melhor dentre as promissoras. Para efeito comparativo, identificou-se a menos promissora das soluções : 3B-05 (E_{ECS}=1100 mV, i= 4,4 .10^{-1} A/dm^2).

A Fig.(48), semelhante à (47) refere-se aos maiores valores de resistência ôhmica das curvas correspondentes à região de pseudopassividade. Neste caso é possível identificar a solução 2A-10 (E_{ECS}= 2000 mV, i= 6,6.10^{-1}A/dm^2) como sendo a melhor e a solução 4 (E_{ECS}= 1700mV, i= 3,5 A/dm^2) a menos promissora.

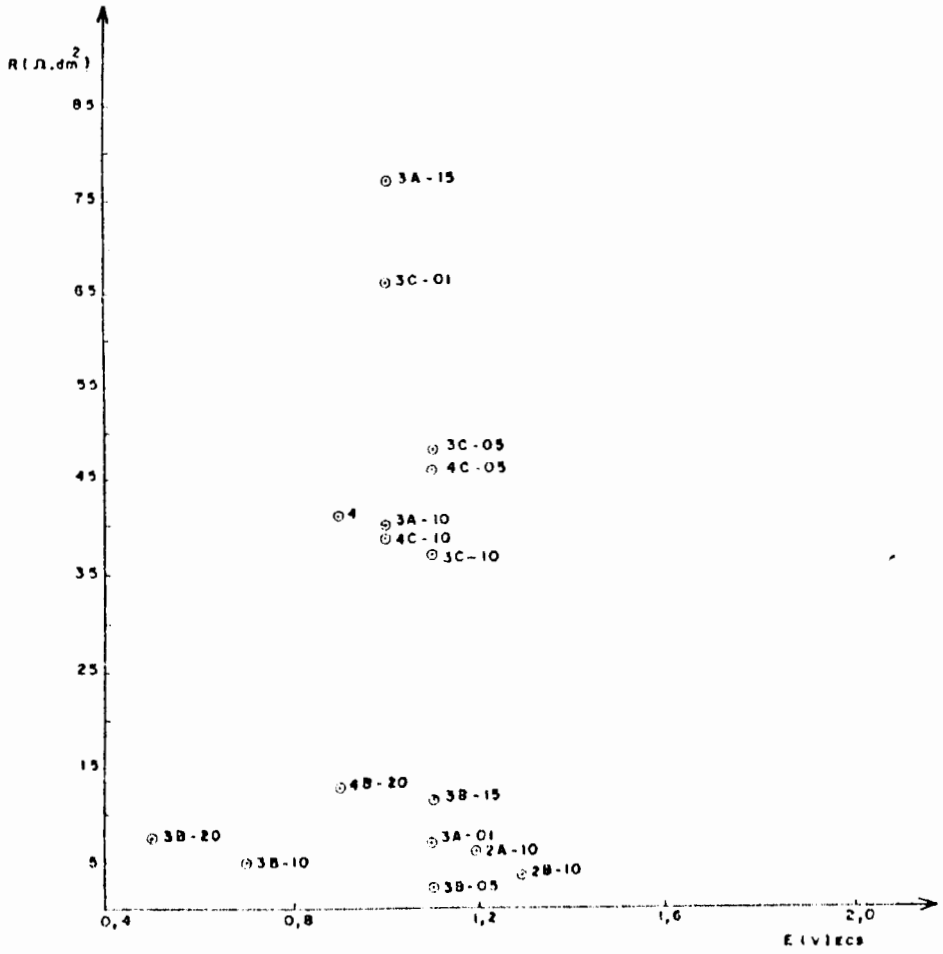


FIGURA 47 R(Ω .dm^2) x E(V) para o primeiro patamar das curvas de polarização

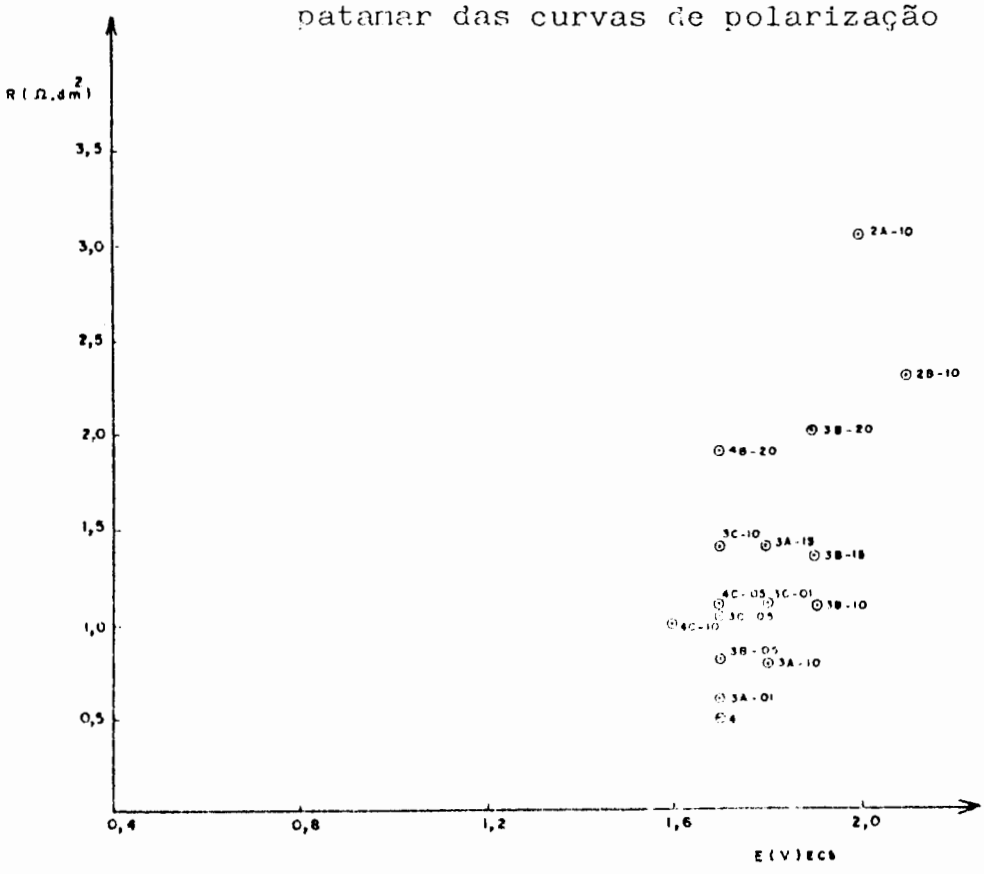


FIGURA 48 R(Ω .dm^2) x E(V) para a zona de pseudo passividade das curvas de polarização.

3.3.2 Ensaios de polimento

Com base na interpretação do critério cujos resultados constam na Fig.(48) foram selecionadas as soluções 2A-10 e 4.

Para execução dos ensaios foram tomadas por base as curvas das Fig.(42) e (43), soluções 2A-10 e 4, respectivamente. As referidas curvas foram obtidas com corpos-de-prova embutidos em teflon e preparados mecanicamente até lixa 600 # .

Nestas condições, para a solução 2A-10, a densidade de corrente utilizada foi i= 1,1 A/dm^2 e E_{ECS} = 2000 mV, enquanto que a solução 4 foi ensaiada com i= 3,0 A/dm^2 e E_{ECS}= 1900 mV.

A Tabela (13) reúne os valores de tempos calculados para as remoções de camada de 1,0 µm, 2,0 µm, 3,0 µm, 5,0 µm e 10 µm correspondentes às densidades de corrente identificadas em cada caso.

TABELA 13
Evolução de tempos de ensaio para remoção de 1,0µm;2,0µm;3,0µm; 5,0µm e 10µm de camada correspondentes às soluções 2A-10 e 4 para as correntes de 54 mA e 147 mA, respectivamente.

SOLUÇÃO	i(A/dm^2)/I(mA)	t(s) (1 µm)	2t(s) (2 µm)	3t(s) (3 µm)	5t(s) (5 µm)	10t(s) (10 µm)
2A-10	1,1 / 54	273	546	819	1365	2730
4	3,0 / 147	100	200	300	500	1000

Os corpos-de-prova utilizados eram discos laminados e preparados mecanicamente com lixa 600 # após o que eram desengraxados*.

* NaOH - 35 g/l, Na_2CO_3 - 10 g/l, Ácido sulfônico - 5 g/l (80-90)°C durante (5 - 10)minutos.

A Tabela (14) apresenta os valores de $\Delta \bar{R}a(\mu m)$, $\delta(\mu m)$, $\Delta \bar{B}$ e $\bar{\epsilon}$ % para cada tempo e solução ensaiadas.

TABELA 14

Resultados obtidos com as soluções 2A-10 e 4 em termos de variações médias de rugosidade e brilho, além de remoção de camada e eficiência anódica percentual.

SOLUÇÃO	tempo (s)	$\Delta \bar{R}a$ (μm)	δ (μm)	$\Delta \bar{B}$	$\bar{\epsilon}$ %
2A-10	273	0,00	1,0	-45	159
	546	0,03	1,3	-12	106
	819	0,11	2,2	63	118
	1365	0,20	3,1	105	98
	2730	0,37	6,0	171	95
4	100	0,02	0,7	3	110
	200	0,03	1,5	27	122
	300	0,16	2,2	18	118
	500	0,17	3,5	99	110
	1000	0,21	5,9	222	94

As Figuras (49) a (51) correlacionam δ (μm) x tempo(s) $\Delta \bar{R}a$ (μm) x tempo (s) e $\Delta \bar{B}$ x tempo (s) para cada uma das soluções ensaiadas. Para o traçado das referidas curvas foi utilizado um ajuste polinomial pelo método de Lagrange, cujo programa consta no anexo IV. O método foi empregado para definir os polinômios que descrevem aproximadamente as funções obtidas. O mesmo apresentou bons resultados nos intervalos representados em cada figura.

A observação da Tabela (14), bem como das Figuras (49) a (51) permite afirmar que, em linhas gerais, há uma tendência à redução da eficiência anódica com o tempo para as soluções 2A-10 e 4.

Os valores de $\Delta \bar{B}$ se mostram crescentes com o tempo. Os mesmos indicam valores negativos para a solução 2A-10 somente.

nas remoções de camada correspondentes a 1,0 μm e 1,3 μm. Em termos de δ, os valores tornam-se menos significativos com o tempo em relação aos valores esperados.

No que se refere à rugosidade ($\Delta \bar{R}a$) identifica-se aumento no parâmetro com o tempo em ambos os casos.

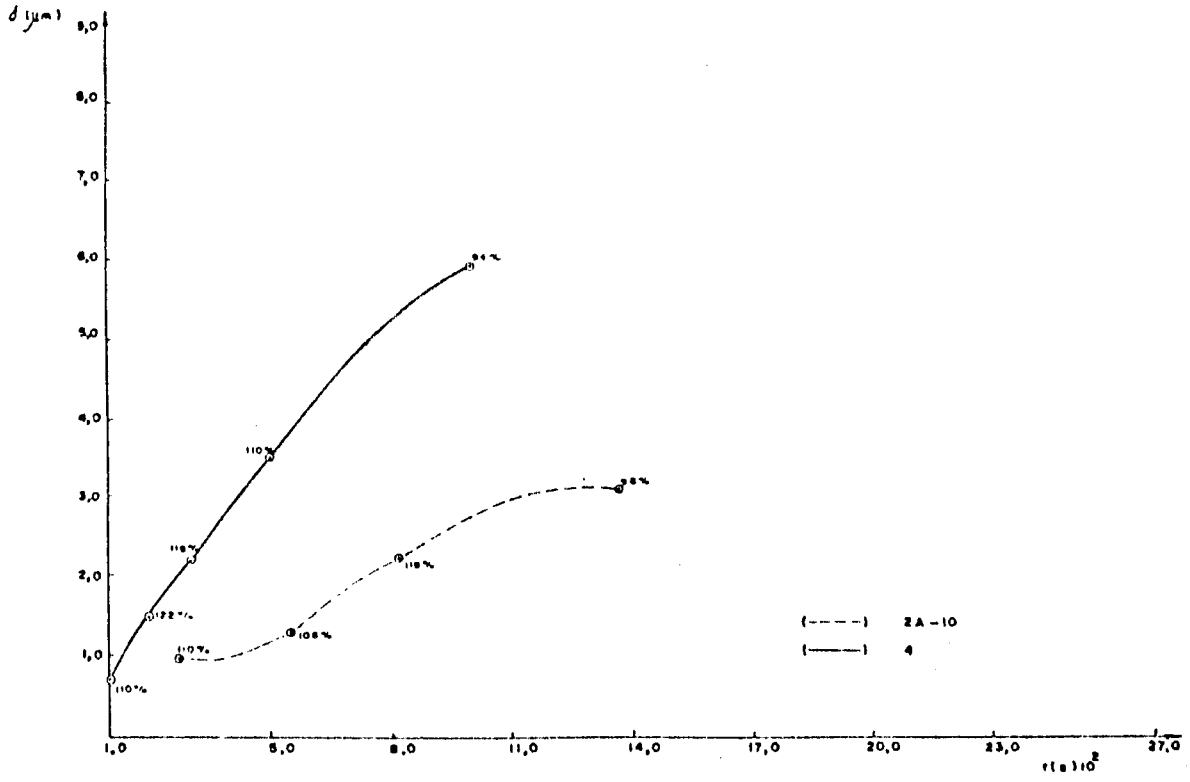


FIGURA 49 δ (μm) x tempo (s) para a solução 2A-10 e 4 incluindo as eficiências anódicas.

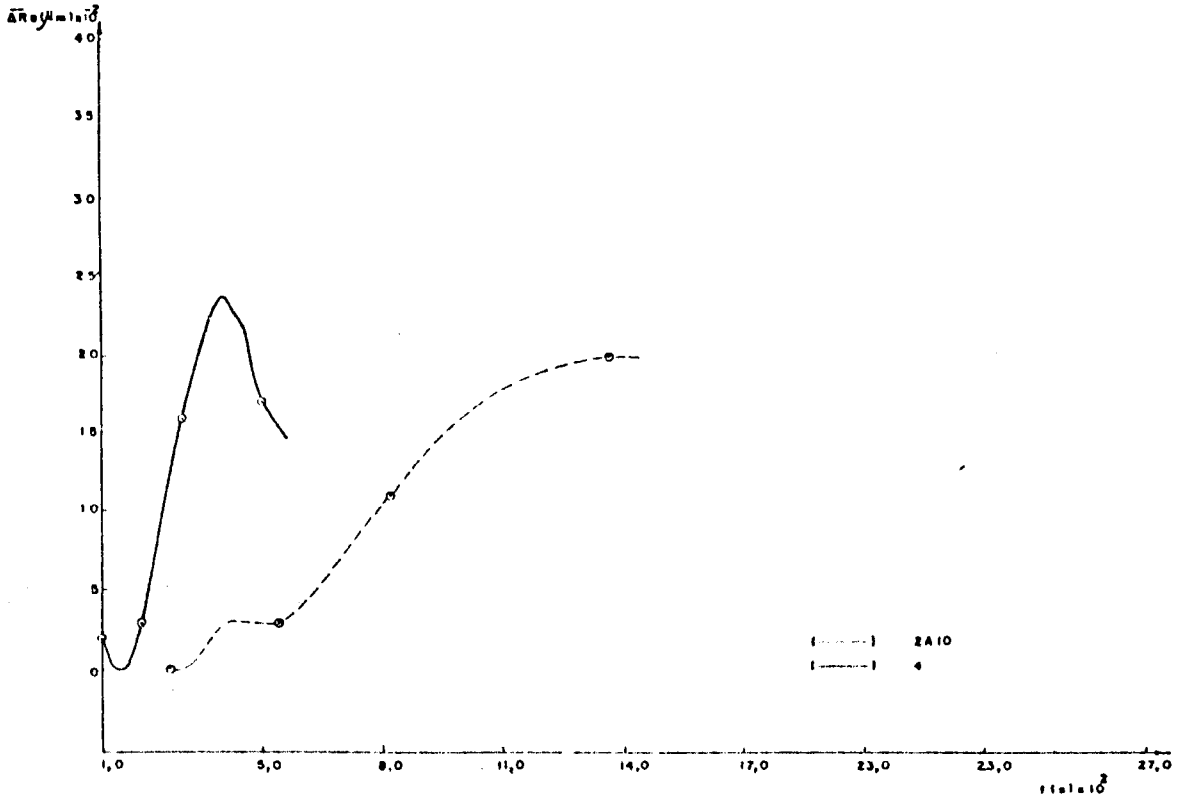


FIGURA 50 $\Delta\bar{R}a$ x tempo (s) para as soluções 2A-10 e 4.

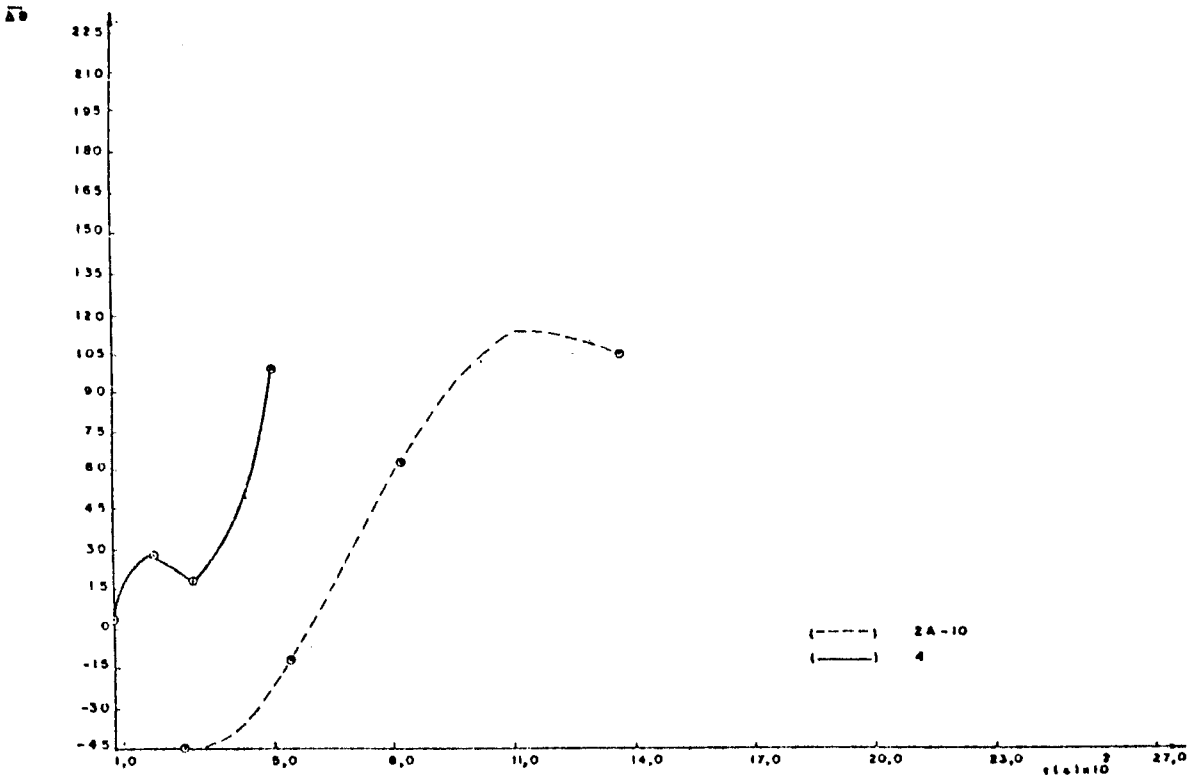


FIGURA 51 $\Delta\bar{B}$ x tempo (s) para as soluções 2A-10 e 4.

3.3.3 Ensaios adicionais de polimento

Em adição aos ensaios apresentados em (3.3.2) foram realizados ensaios de polimento segundo a interpretação do critério, cujos dados constantes na Figura (47) indicam as soluções 3A-15 e 3B-05.

Conhecidas as soluções, traçou-se curvas de polarização potenciostáticas anódicas utilizando corpos-de-prova embutidos em teflon e preparados mecanicamente até lixa 600 #. As mesmas estão representadas nas Figuras (44) e (45), as quais apresentam pequenos desvios no traçado se comparadas às respectivas com preparo mecânico até alumina 0,3 μm.

De posse das referidas curvas de polarização definiu-se as densidades de corrente de trabalho para duas regiões: a zona de pseudopassividade e uma correspondente a valores de potenciais superiores à anterior.

A Tabela (15) reúne os tempos progressivos e as densidades de corrente para cada região escolhida das soluções.

TABELA 15

Evolução de tempos de ensaio para remoções de 1,0 μm, 2,0 μm, 3,0 μm, 5,0 μm e 10,0 μm de camada correspondentes às soluções 3A-15 e 3B-05 para as correntes de 98,2 mA e 441,9 mA, 103 mA e 491 mA, respectivamente.

SOLUÇÃO	REGIÃO	i(A/dm²) / I (mA)	t(s) (1μm)	2t(s) (2μm)	3t(s) (3μm)	5t(s) (5μm)	10t(s) (10μm)
3A-15	A	2,0 / 98,2	150	300	450	750	1500
	B	9,0 / 441,9	30	60	90	150	300
3B-05	A	2,1 / 103,0	143	286	430	715	1430
	B	10 / 491,0	30	60	90	150	300

A Tabela (16) reúne os valores obtidos de $\Delta\bar{A}$, δ (μm), $\Delta\bar{B}$ e $\varepsilon\%$ para os respectivos tempos e densidades de corrente de cada uma das soluções ensaiadas.

TABELA 16

Resultados obtidos com soluções 3A-15 e 3B-05 em termos de variações médias de rugosidade e brilho, além de remoção de camada e eficiência anódica percentual.

SOLUÇÃO	I(mA)	tempo(s)	$\Delta \bar{R}a$(μm)	δ (μm)	$\Delta \bar{B}$	$\bar{\varepsilon}$ %
3A-15	98,2	150	0,03	1,23	- 24	196
		300	0,04	1,28	78	102
		450	0,10	1,90	24	99
		750	0,15	2,70	126	86
		1500	0,22	5,40	150	86
	441,0	30	0,02	0,46	27	81
		60	0,02	0,64	33	57
		90	0,02	0,96	60	55
		150	0,02	1,50	54	53
		300	0,04	3,03	129	53
3B-05	103,0	143	0,03	0,62	- 66	98
		286	0,08	1,21	42	96
		430	0,12	1,77	99	94
		715	0,27	2,80	66	89
		1430	0,52	5,64	132	90
	491,0	30	0,05	0,36	45	57
		60	0,05	0,92	16	73
		90	0,07	1,26	93	67
		150	0,06	1,90	129	60
		300	0,04	3,82	198	61

As Figuras (52) e (54) correlacionam δ (μm)x tempo(s), $\Delta\bar{R}a$ (μm)x tempo (s) e $\Delta\bar{B}$ x tempo (S) para soluções ensaiadas. Para o traçado das curvas utilizou-se ajuste polinomial pelo método de Lagrange (ver anexo IV para o programa),

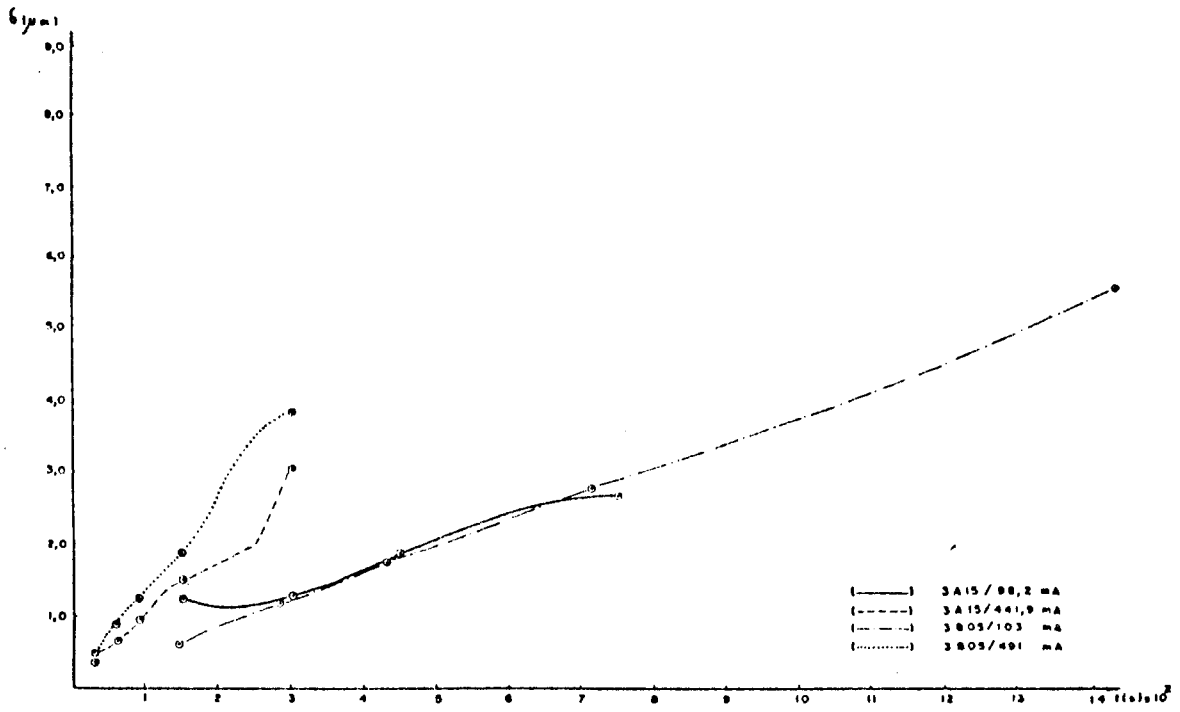


FIGURA 52 δ (μm) x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05.

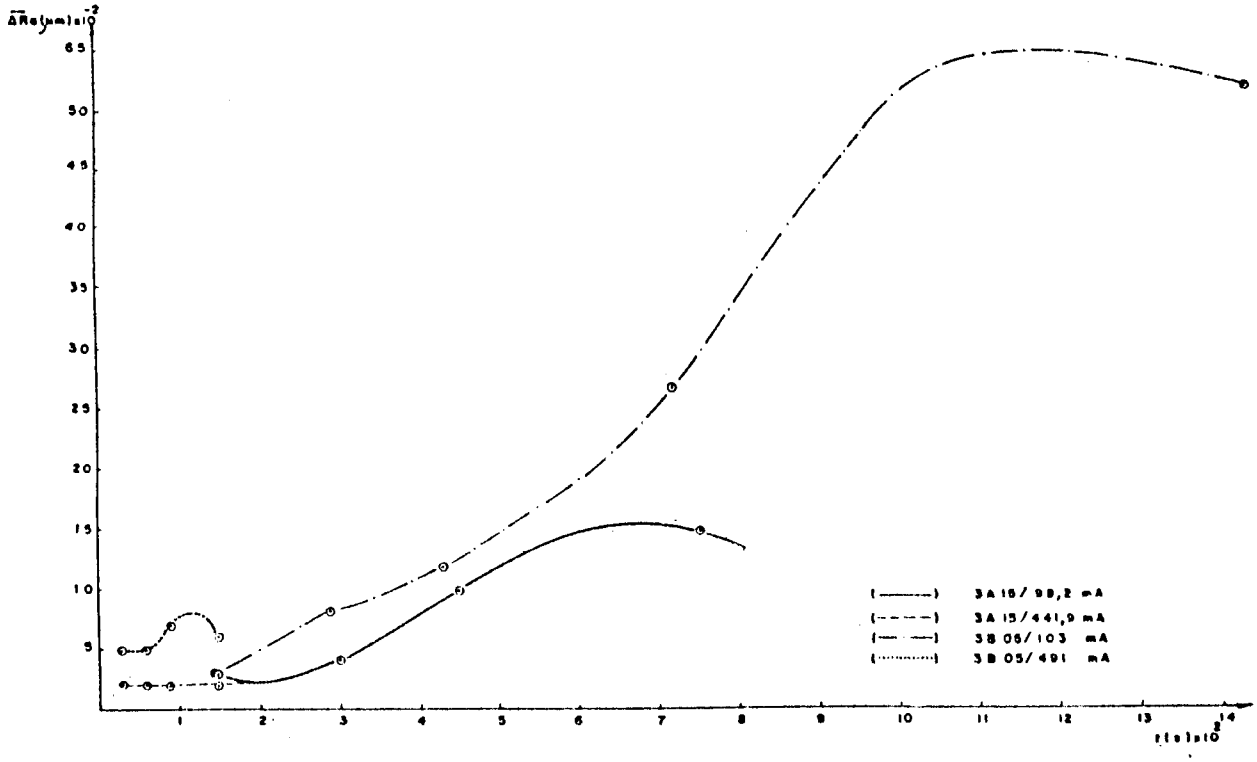


FIGURA 53 Δ $\bar{R}a$ x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05.

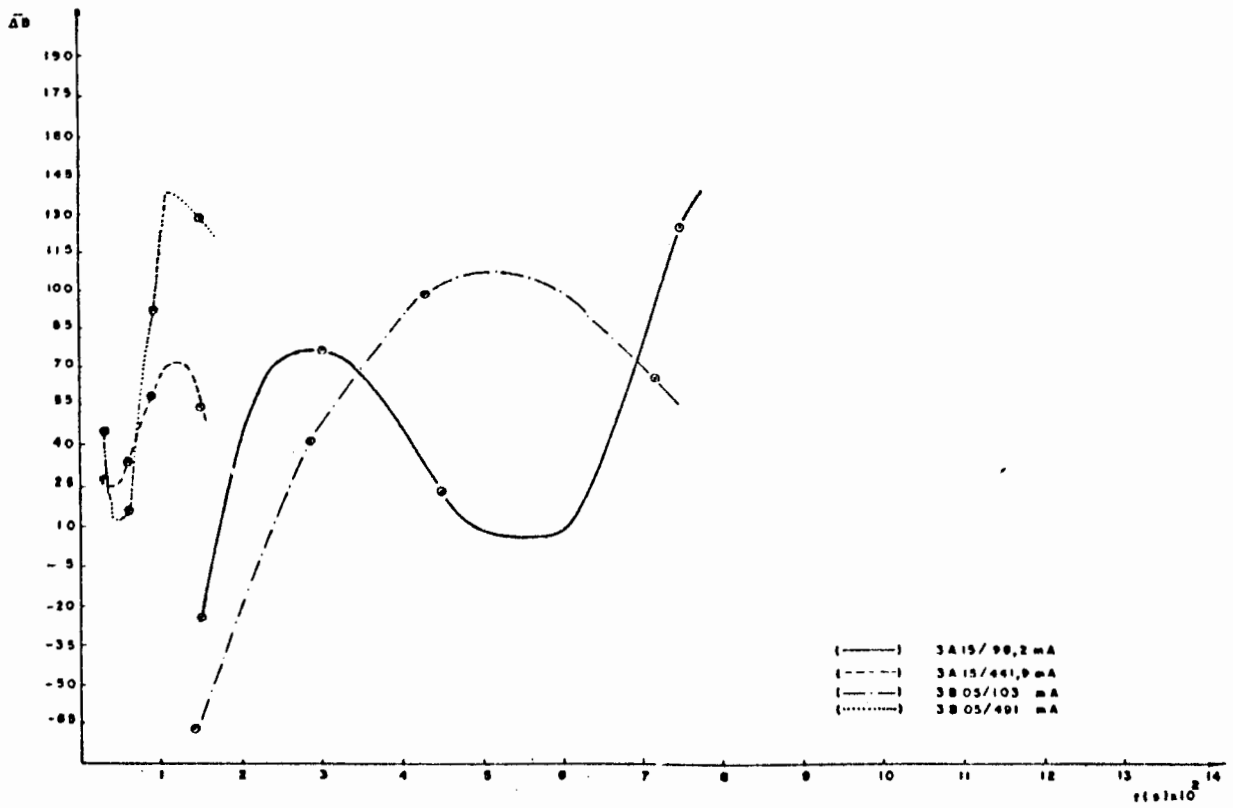


FIGURA 54 $\Delta \bar{B}$ x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05.

A observação da Tabela (16), bem como das Figuras (52) a (54) possibilita evidenciar que a solução 3A-15 quando ensaiada a 98,2 mA apresentou valores de $\Delta \bar{B}$ e $\Delta \bar{R}a$ crescentes com o tempo.

Para 441,9 mA manteve a mesma tendência à abrilhantamento. Entretanto, em termos de rugosidade evidenciou pequenas variações, predominando uma tendência a leve enrugamento superficial.

Com relação à eficiência anódica do processo é possível observar que os valores decresceram com o tempo, sendo que para 441,9 mA os mesmos foram menores que para 98,2 mA. Os valores de δ foram crescentes com o tempo, porém cada vez menores que o esperado.

A solução 3B-05 apresentou comportamento similar à 3A-15.

Para maior clareza e possíveis comparações entre os resultados obtidos fotografou-se ao microscópio os casos de maior tempo de ensaio das Tabelas (14) e (16), correspondendo às Figuras (55), (56), (58), (59), (60) e (61). A Figura (62) é representativa do estado inicial dos corpos-de-prova, enquanto a Figura (57) corresponde a um ensaio da solução 3A-15 na primeira região de passividade durante o tempo de 33.333 s necessário para remover teoricamente 3 μm de camada. A corrente global aplicada neste caso foi de 1,3 mA (0,027 A/dm^2), Tal Figura evidencia a formação de filme espesso na superfície do corpo-de-prova.

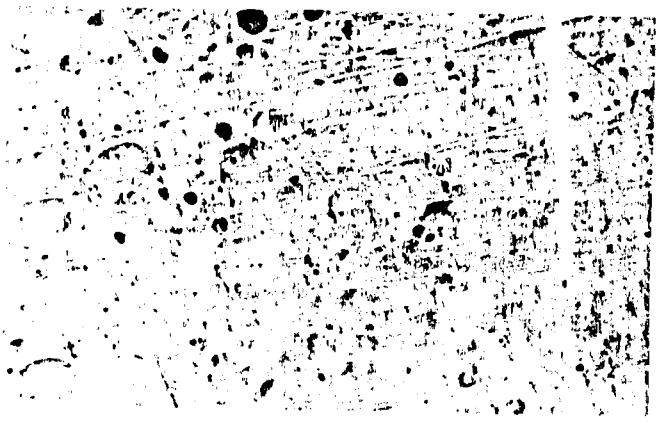


FIGURA 55 Solução 2A-10, I= 54 mA, t= 2730 s - 100x

FIGURA 56 Solução 4, I= 147mA, t=1000 s - 100x

FIGURA 57 Solução 3A-15, I= 1,3 mA, t=33.333 s - 100x

FIGURA 58 Solução 3A-15, I= 98,2 mA, t= 1500s - 100x

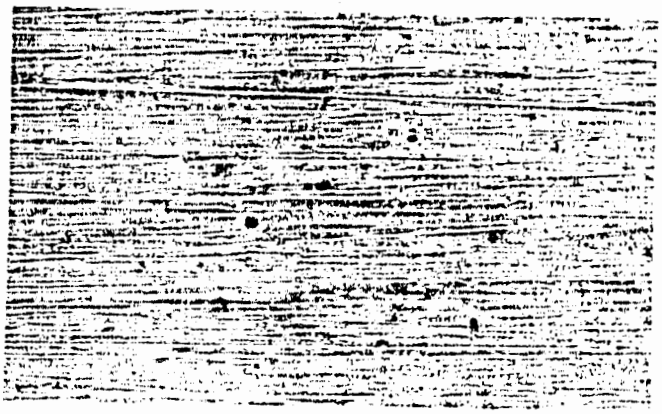


FIGURA 59 Solução 3A-15, I= 441,9 mA, t= 150 s -100x

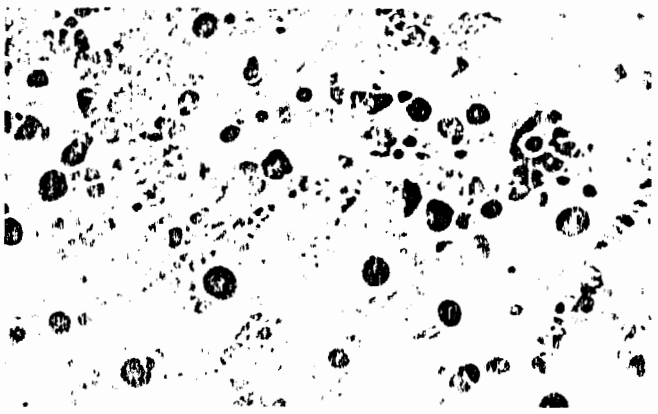


FIGURA 60 Solução 3B-05, I= 103 mA, t= 1430 s -100 x

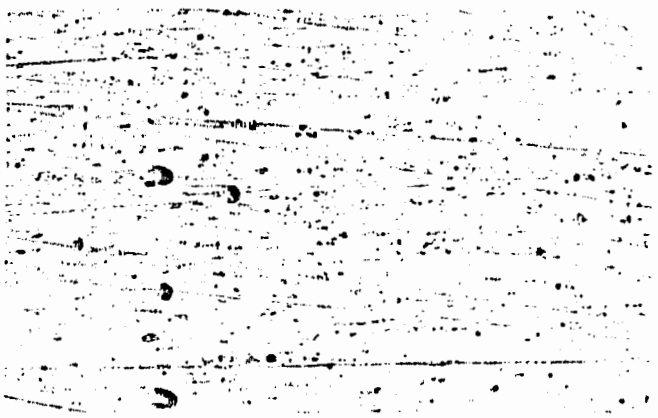


FIGURA 61 Solução 3B-05, I=491 mA, t=300 s - 100x

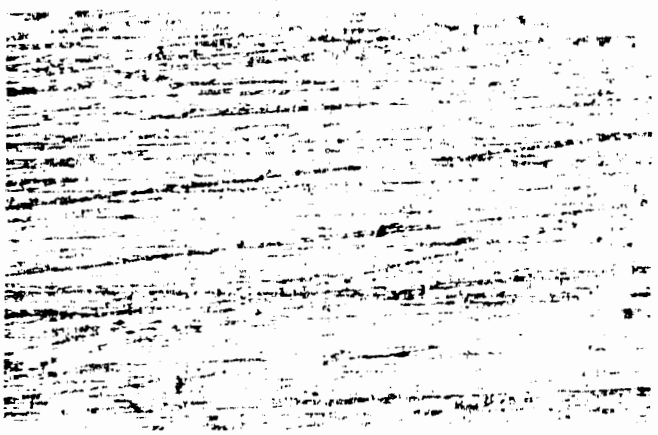


FIGURA 62 Corpo-de-prova recém preparado(lixa 600 #.)
100 x .

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Ensaios em Célula de Hull

Com relação à presente seção é importante destacar que os ensaios em Célula de Hull fornecem resultados referentes a uma faixa de densidades de corrente e não a um único valor. Por esta razão, os mesmos não foram avaliados em termos de rugosidade c, além disso, exigem interpretação diferente dos resultados relativos a ensaios de polimento (são relativos a um valor de densidade de corrente), podendo inclusive haver contradição entre ambos.

4.1.1 Critério visual

Para as discussões referentes a este critério foi levado em conta as aparências brilhante e suas derivações bem como a existência de pites e suas concentrações.

4.1.1.1 Influência do teor de ácido fosfórico

Como pode ser observado na Tabela 6,o teor de ácido fosfórico é crescente da solução (1) para a (6). Procedendo a análise das Figuras (13.1), (13.7), (13.13), (13.19), (13.25) e (13.31) pode-se perceber que somente a partir de 39,81% de ácido fosfórico em solução houve manifestações de pites e semibrilho nos painéis. Tais aspectos tenderam a se ampliar ao longo de diferentes densidades de corrente com o aumento do teor do referido reagente. Valores inferiores à referida concentração mantive-

ram o banho com baixa condutividade a ponto de não ter sido possível aplicar a amperagem pretendida, 5,0 A.

ZMESKAL[112] embora não tenha especificado valores de concentração assegurou que o ácido fosfórico favorece o eletropolimento de aços inoxidáveis por incentivar a formação de camada viscosa, a qual uniformiza a dissolução. KRISHNAN et alii[50] destacaram que misturas a base de ácidos sulfúrico e fosfórico conduzem a aspecto final com ataque localizado do tipo pite para ampla faixa de densidades de corrente. Com relação a este particular, é importante enfatizar que à medida que o teor de ácido fosfórico aumenta, a quantidade de água também cresce, o que pode levar a crer que assim se atinja condições para surgimento de pites.

Tem sido evidenciado[36] que teores de aproximadamente 30%, 40% e 60% em massa de ácido fosfórico com o restante de ácido sulfúrico e balanço com água constituem banhos preferenciais.

4.1.1.2 Influência do tipo de glicol*

Para a referida análise são concernentes as Fig.(13).

4.1.1.2.1 Adição de glicol na solução (1)

A solução (1) para todos ensaios realizados manteve o aspecto final fosco.

4.1.1.2.2 Adição de glicol na solução (2)

A observação das Fig.(13.8) a (13.12) revela que houve uma tendência geral à melhora no aspecto final obtido median-

---

* para as discussões envolvendo os glicóis (A), (B) e (C) não são feitas citações da literatura por não se ter disponível referências bibliográficas que os envolva.

te a utilização de glicóis em cada grupo, o que permite afirmar que a adição de glicol, exceto do glicol (C), para algum teor, se traduz em efeito benéfico. Logo, para 1% e 5% de glicol,(A) pareceu ser mais eficaz. Para 10% de glicol (A) e (B) manifestaram uma aparência brilhante e com pites para certas faixas de densidade de corrente. Entretanto, o brilho de (A) pareceu ser de melhor qualidade que o de (B). Quando se trabalhou com 15% e 20% de glicol,(B) revelou melhor aspecto final.

4.1.1.2.3 Adição de glicol na solução (3)

Mediante observação das Figuras (13.13) a (13.18), é possível identificar que, em linhas gerais, a adição de glicóis ampliou a faixa de características brilhantes da solução (3), bem como fez surgir zonas com intensa concentração de pites,exceção feita às adições de 15% e 20% de (C).

Os resultados obtidos para adição de 1% de glicol indicam que os glicóis (A), (B) e (C) comportaram-se de maneira similar. Entretanto, as faixas de aparência brilhante e com pites apresentadas por (A) são mais amplas e estreitas, respectivamente, que as correspondentes nos casos de adições de (B) e (C).

Em 5%, as faixas de domínio de brilho e pites são equivalentes nos três casos. Apesar disto, o brilho de (A) mostrou-se de melhor qualidade que os de (B) e (C).

Para 10% e 15%, novamente (A) revelou-se mais eficaz. Quando adicionados 20%, (B) indicou uma faixa mais ampla de atuação. Entretanto, a qualidade do brilho de (A) pareceu ser melhor.

4.1.1.2.4 Adição de glicol na solução (4)

A observação da Figura (13.19) permite afirmar que a

concentração de pites é crescente com a densidade de corrente e que a partir de 4,2 A/dm² a aparência se tornou homogênea e semibrilhante.

Em linhas gerais, a aparência semibrilhante se manteve para quaisquer adições de glicóis(Figura (13.20) a (13.24). Já a existência de intensa concentração de pites passa a predominar sobre os pites dispersos.

Para 1% de glicóis, (A), (B) e (C) apresentaram aspecto final semelhante. Entretanto,(B) manifestou uma faixa mais ampla de semibrilho que as demais.

Nos restantes teores de 5%, 10%, 15% e 20%, (C) manifestou melhor comportamento.

4.1.1.2.5 Adição de glicol na solução (5)

A Figura (13.25), da mesma forma que a Figura (13.19) evidencia surgimento de pites cuja concentração foi crescente com a densidade de corrente até 4,2 A/dm², a partir do que se visualiza predominância de aspecto semibrilhante.

Para 1% de glicol, Figura (13.26), na melhor das hipóteses, se manteve a aparência obtida na solução (5) mediante a utilização de (C).

Quando testados 5% de adição de glicol, Figura (13.27) apesar das aparências semelhantes, (B) manifestou uma faixa de semibrilho nublado para baixas densidades de corrente.

Para 10%, Figura (13.28), a faixa mais ampla de semibrilho foi obtida com (B) enquanto com 15% e 20% o mesmo efeito foi manifestado por (C) (Figura 13.29).

4.1.1.2.6 Adição de glicol na solução (6)

A Figura (13.31), da mesma forma que a (13.25), evidencia existência de pites no aspecto final cuja concentração

foi crescente com a densidade de corrente até 5,1 A/dm^2, a partir do que se visualiza semibrilho.

Para 1%, 5% e 20% de glicol, Figuras (13.32),(13.33)e (13.36), o melhor se verificou mediante a adição de (B). A utilização de 10% e 15% de glicol, Figuras (13.34) e (13.35), foi mais efetiva com (C).

4.1.1.3 Influência do teor de glicol

Para a referida análise foram utilizadas as Figuras 14.

4.1.1.3.1 Adição de Monoetilenoglicol (A),Polietilenoglicol 400(B) e Polietilenoglicol 4000 (C) na solução (1)

Conforme evidenciam as Figuras (14.2) a (14.4) a adição de glicóis (A), (B) e (C) na solução (1) manteve o aspecto fosco identificado na solução (1) para toda a faixa de variação percentual dos glicóis adicionados.

4.1.1.3.2 Adição de Monoetilenoglicol (A) na solução (2)

O acréscimo de (A) na solução (2) conforme a Figura (14.6) indica que a adição do glicol de 1% a 10% foi acompanhado de aspecto brilhante, sendo que 10% foi a percentagem que apresentou mais ampla faixa de brilho, apesar do surgimento de pites.

4.1.1.3.3 Adição de Polietilenoglicol 400 (B) na solução (2)

Conforme as Figuras (14.5) e (14.7), a adição de (B) até 5% não manifestou melhora no aspecto em relação a solução pura. A partir de 10% surgiu semibrilho em certa faixa de densidades de corrente a qual foi ampliada para 15% e 20%. Em 20% se obteve o aspecto mais homogêneo.

4.1.1.3.4 Adição de Polietilenoglicol 4000 (C) na solução (2)

Mediante análise das Figuras (14.5) e (14.8), é pos - sível identificar que o aspecto fosco da solução (2) não foi alterado mediante a adição de (C).

4.1.1.3.5 Adição de Monoetilenoglicol (A) na solução (3)

De acordo com as Figuras (14.9) e (14.10) a adição de glicol na solução (3) ampliou a faixa de aspecto brilhante obtido apesar do surgimento de pites em alta concentração. Para todos os teores de (A) adicionados, o aspecto final foi seme - lhante, entretanto, 10% apresentou a mais larga faixa de brilho e, consequentemente, mais estreita faixa com predomínio de pites.

4.1.1.3.6 Adição de Polietilenoglicol 400 (B) na solução (3)

Mediante observação das Figuras (14.9) e (14.11) é possível afirmar que a adição de (B) ampliou o aspecto brilhante da solução (3), apesar de manifestar intensamente o surgi - mento de pites. A faixa de semibrilho obtida ampliou-se para as adições de 1% a 10%. Em 15% sofreu pequena redução para novamente se ampliar com 20%, tendo sido este o teor de mais ampla faixa de semibrilho obtida.

4.1.1.3.7 Adição de Polietilenoglicol 4000 (C) na solução (3)

A análise das Figuras (14.9) e (14.12) revela que a adição de (C) modificou o aspecto final em relação à solução pura, manifestando inclusive surgimento de pites. Assim, para 1% e 5% de adição de (C) foi ampliada a faixa de semibrilho, a qual tendeu a um aspecto brilhante apesar de riscado. Quando se utilizou 10%, novamente foi obtido semibrilho, porém em faixa mais ampla. Ainda as adições de 15% e 20% conduziram a aspecto não atacado.

4.1.1.3.8 Adição de Monoetilenoglicol (A) na solução (4)

A adição de (A) na solução (4) pode ser acompanhada

mediante a comparação das Figuras (14.13) e (14.14). Assim, 1%, 5 % e 10%, apresentaram faixas de semibrilho riscadas e regiões com alta concentração de pites; 15% conduziu a faixa semibri - lhante equivalente à solução pura. Somente adicionando 20% foi possível ampliar a faixa semibrilhante da solução pura.

4.1.1.3.9 Adição de Polietilenoglicol 400 (B) na solução (4)

Observando a Figura (14.15) é possível afirmar que todas as adições de (B) na solução (4) produziram efeito semelhante, ou seja, uma faixa semibrilhante e outra envolvendo alta concentração de pites. O aumento da faixa semibrilhante foi notório e progressivo, tendo se igualado à solução pura somente para 10%. Com 20% de (B) a faixa obtida foi a mais ampla.

4.1.1.3.10 Adição de Polietilenoglicol 4000 (C) na solução (4)

A comparação das Figuras (14.13) e (14.16) revela que as adições de (C) apresentaram faixas semibrilhante, com pites e brilhante. Para 1%, a faixa semibrilhante se manteve mais estreita que para a solução pura. Entretanto, com adição de 5% a 20%, a mesma foi sendo ampliada. Com 15% e 20% foi obtida a faixa mais ampla de semibrilho, porém nublado. Além disso, 20% indicou uma zona de brilho para baixas densidades de corrente.

4.1.1.3.11 Adição de Monoetilenoglicol (A) na solução (5)

Mediante análise das Figuras (14.17) e (14.18) é possivel afirmar que o aspecto resultante da solução pura somente pode ser melhorado tanto em faixa de semibrilho como presença de pites para 15% de adição de (A).

4.1.1.3.12 Adição de Polietilenoglicol 400 (B) na solução (5)

Comparando os painéis da Figura (14.19) pode-se constatar que a adição de (B) favoreceu o surgimento de aspecto semibrilhante e com intensa concentração de pites. As faixas de

semibrilho foram crescentes com o teor de glicol adicionado tendo superado a da solução pura, Figura (14.17), a partir de 10%. Com 20% a faixa foi a mais ampla.

4.1.1.3.13 Adição de Polietilenoglicol 4000 (C) na solução (5)

A observação das Figuras (14.17) e (14.20) indica que a adição de (C) favoreceu o surgimento de regiões semibrilhantes e com pites. Assim, a adição de 1% de (C) praticamente não alterou o aspecto final obtido em relação à solução pura; 5%, intensificou a região de domínio de pites, enquanto que 10% ampliou tal faixa. Somente para 15% e 20% foi obtida melhora no aspecto geral dos painéis em relação à solução pura.

4.1.1.3.14 Adição de Monoetilenoglicol (A) na solução (6)

A observação da Figura (14.22) indica que a adição de (A) conduziu a zonas de aspecto semibrilhante, com pites e fosco para diferentes teores do glicol e faixas de densidades de corrente. A faixa de semibrilho se manteve da solução pura Figura (14.21) até a adição de 5% do glicol, tendo sido ampliada a partir de 10%, quando atingiu a maior parte das densidades de corrente.

4.1.1.3.15 Adição de Polietilenoglicol 400 (B) na solução (6)

Analisando a Figura (14.23) observa-se que a adição de (B) conduziu a aspecto homogêneo, predominando o semibrilhante. Comparando a referida figura com a Figura (14.21) é possível afirmar que 1% de adição do glicol manteve substancialmente o aspecto obtido com a solução pura, exceto que a faixa de semibrilho foi mais ampla. A partir de 5%, toda a extensão dos painéis se manteve semibrilhante inclusive em baixas densidades de corrente, onde o mesmo se mostrou nublado. Assim, aparentemente, 15% conduziu ao melhor aspecto dentre os obtidos.

4.1.1.3.16 Adição de Polietilenoglicol 4000 (C) na solução(6)

A Figura (14.24) evidencia que a adição de (C) apresentou os mais diversos aspectos finais. Entretanto, se tomarmos por base comparativa a solução pura, Figura (14.21), é possível admitir que somente a partir de 10% a faixa de semibrilho foi ampliada, tendo ocupado todo o painel para 15%. Apesar da tendência à nublado, esta foi a faixa mais ampla.

4.1.2 Avaliação mediante utilização do aparelho medidor de brilho

4.1.2.1 Influência do teor de ácido fosfórico

Mediante observação da Figura (21) torna-se nítida a melhora no aspecto final obtido para a adição de 39,81% de ácido fosfórico, a qual também se verifica para 56,71%. O valor máximo de brilho coincide com a maior percentagem de adição do referido reagente para os pontos testados. Desta forma são confirmados os resultados obtidos mediante avaliação visual dos painéis; exceto para 68,33% de adição.

4.1.2.2 Influência do tipo de glicol

Para as discussões seguintes são cabíveis a Tabela(9) e as Figuras (15), (16), (17), (18), (19) e (20) nas quais serão enfocadas apenas condições de abrilhantamento.

4.1.2.2.1 Adição de glicol na solução (1)

Observando a Figura (15), constata-se que por ocasião das adições de glicóis (A), (B) e (C), os melhores resultados foram obtidos com os glicóis (B) em 20% e (A) em 10%.

4.1.2.2.2 Adição de glicol na solução (2)

A observação da Figura (16) indica que, em ordem decrescente, os melhores resultados obtidos foram com o glicol(B)

para 15%, (A) em 10% , (B) em 20%, (A) em 5%, (B) em 10%, (A)em 1%, 15% e 20%, o que, em linhas gerais, concorda com o critério visual. Já a adição de (C) apresentou efeitos de melhora menos sensíveis.

4.1.2.2.3 Adição de glicol na solução (3)

Mediante análise da Figura (17) detecta-se que os melhores resultados obtidos em relação à condição inicial foram, com os glicóis (B) em 5% e (A) em 10%, seguidos por (B) em 15%, (C)em 1% e 5%. Entretanto, a adição de glicol só foi mais eficaz que a solução pura nos dois primeiros casos citados.

4.1.2.2.4 Adição de glicol na solução (4)

A análise da Figura (18) revela que as adições de glicol, na melhor condição, atingiram igualdade de efeitos em relação à solução pura, o que se verificou mediante a utilização de (B) em 10% e 20%.

Afora estas duas situações, os melhores resultados obtidos com adições de glicol foram com (B) em 1%, 5% e 15%.

4.1.2.2.5 Adição de glicol na solução (5)

A Figura (19) evidencia que a adição de glicóis só foi vantajosa quando se sucedeu com o glicol (B), exceto para 1% e com (C), exceto para 1% e 20%.

Em ordem decrescente, os melhores resultados foram obtidos com 10%, 15%, 20% e 5% de (B), o que, em parte, concorda com o critério visual.

4.1.2.2.6 Adição de glicol na solução (6)

Com auxílio da Figura (20), é possível destacar que a adição de glicóis, apesar de menos eficaz que a solução pura,apresentou os melhores resultados com (B) para 10% e 15% seguidos

por 20% de (A), 5% de (C) e 15% de (A).

4.1.2.3 Influência do teor de glicol

Nas seções subseqüentes serão destacados os melhores resultados em função dos teores de cada glicol por solução.

4.1.2.3.1 Adição de glicol na solução (1)

A Figura (15) indica que as adições de (A) apresentaram valores de brilho crescentes com o teor do mesmo até 10%, quando foi atingida a melhor condição. No que se refere ao glicol (B), verificou-se a mesma tendência e 20% de adição ocasionou o melhor efeito.

Já com utilização de (C), foi possível identificar um comportamento contrário até 10% tendo os melhores resultados surgidos com 15% e 20%.

4.1.2.3.2 Adição de glicol na solução (2)

A adição de (A), conforme a Figura (16), apresentou eficácia crescente com o teor do mesmo até 10% quando se obteve o valor máximo, coadunante portanto com o critério visual. Com relação ao glicol (B), se verificou tendência similar até 15% tendo sido esta a percentagem para o maior valor de brilho. O acréscimo de (C), por sua vez, manteve o mesmo comportamento com destaque para 20% de adição.

4.1.2.3.3 Adição de glicol na solução (3)

Observando a Figura (17), verifica-se que o efeito da adição de (A) só se tornou significativo para 10%, situação em que foi obtido o melhor resultado, em concordância com o critério visual. No que diz respeito ao glicol (B), a melhor percentagem de adição se mostrou para 5%, enquanto que (C) foi mais eficaz com 1% e 5%, embora nestes dois casos não tenha superado a solução pura.

4.1.2.3.4 Adição de glicol na solução (4)

Os dados disponíveis na Figura (18) revelam que as adições progressivas de glicóis não alteraram substancialmente os resultados obtidos. Entretanto, se observado o teor de glicol, a adição de (B) atingiu seu melhor efeito com 10%, o que praticamente se repetiu com 20%, em coadunância com o critério visual.

No que concerne à utilização de (C), o destaque corresponde ao teor de 10%.

4.1.2.3.5 Adição de glicol na solução (5)

A adição de (A), conforme Figura (19), apresentou valores de brilho crescentes com o teor de glicol. Apesar disto, apenas com 20% foi possível abrilhantar mais que a solução pura.

Já em termos de (B), o comportamento foi semelhante até 10% quando se atingiu a melhor condição. O mesmo ocorreu quando se utilizou (C) porém até 15%, o que de certa forma concorda com o critério visual.

4.1.2.3.6 Adição de glicol na solução (6)

Conforme a Figura (20), a adição de glicóis, em nenhum caso superou a solução pura em efeito. Entretanto quando se utilizou (A), os resultados foram progressivos até 20%; (B), por sua vez, apresentou a mesma tendência até 15%, enquanto (C) revelou sua melhor condição em 5%.

Resumindo, a natureza do critério visual difere substancialmente da avaliação mediante uso de reflectômetro, o que se traduziu em diferenças nítidas entre ambos no que diz respeito aos resultados avaliados. Apesar disto, em linhas gerais, é possível afirmar que ambos indicam o glicol (B) (polietilenoglicol 400) como dos mais eficazes na maior parte das soluções tes-

tadas. Com relação a teores, destacam-se as percentagens mais elevadas dentre as utilizadas. No que se refere a adição de ácido fosfórico, os melhores resultados foram obtidos com os mais elevados percentuais do ácido em mistura com o ácido sulfúrico.

4.2 Curvas de Polarização

Para a referida discussão foram levados em conta aspectos relativos à zona de pseudo passividade das curvas de polariza - ção potenciostáticas anódicas, uma vez que NEUFELD et alli[65] consideraram somente esta como região típica de polimento. Assim, a primeira zona de passividade é considerada estável.

4.2.1 Influência do teor de ácido fosfórico

Para a análise da influência do teor de áçido fosfó - rico foram consideradas somente as soluções (3) e (4), uma vez que para a solução (2) não foi possível traçar a correspondente curva de polarização.

Ao comparar as Figuras (31.2) e (32.2) é possível constatar que o aumento no teor de ácido fosfórico fez com que a região de pseudopassividade da solução (3) fosse deslocada para a direita na solução (4), resultando em valores de densi - dades de corrente mais elevados para um mesmo potencial aplicado. Além disso, é observável que a referida região se estende por uma faixa mais estreita de potenciais na Figura(32.2) que na Figura (31.2).

ARROWSMITH et alli[7] , em seus trabalhos, chegaram a constatação semelhante. Desta forma, segundo os mesmos, por este efeito, atinge-se também um potencial mais baixo para evolução de oxigênio. Consequentemente, a um potencial que na solu - ção (3) corresponde o final da região de pseudopassividade, na solução (4) corresponde uma região de intensa evolução gasosa. Ainda no que se refere à evolução de oxigênio, verifica-se mediante os potenciais calculados no anexo V, E_{ECS}= 1149 mV, descarga do gás ao longo da zona de pseudopassividade de todas as curvas inclusive nas soluções (3) e (4). ARROWSMITH et alli[7] concordam com este fato à medida em que, em seus ensaios de polimento sobre aços inoxidáveis com ácido fosfórico, detectaram

efeitos de evolução gasosa ao longo da região de passividade das respectivas curvas de polarização anódicas.

4.2.2 Influência do tipo de glicol

Ao observar as Figuras (27-29), constata-se que à medida em que se adiciona glicol com massa molecular crescente na solução (3), a zona de pseudopassividade das curvas se desloca para a esquerda. Isto vale para adições de 1% e 10% de glicol enquanto que tendência contrária se verifica na solução (2), Figura (26). A Figura (30) indica que, em termos de passividade, parece ser indiferente adicionar na solução (3), 15% de (A) ou (B). Já em relação a solução pura, Figuras (32) a (34), a utilização de glicóis em qualquer teor pareceu aumentar a resistência ôhmica da solução (4) para mesmos potenciais na zona de pseudopassividade. O mesmo ocorreu com a solução (3), para 20% de (B), conforme Figura (31), 15% de (A) ou (B) (Figura (30)), 10% de (B) ou (C), (Figura (29)), 5% de (C), (Figura (28)), e 1% de (C), (Figura (27)); ao passo que, para 5% de (B) e 10% de (A) (Figura 28.1 e 29.2) as regiões pseudopassivas se mantiveram em posição semelhante à solução pura enquanto que para 1% de (A) a referida região foi deslocada para a direita.

Todos os prováveis efeitos de aumento de resistência ôhmica, em zonas passivas, são semelhantes aos identificados por ARROWSMITH et alli[7] e SOUTHALL[65], por ocasião da redução do teor de ácido fosfórico.

4.2.3 Influência do teor de glicol

Comparando as Figuras (37-39), é possível afirmar que, em se tratando da solução (3), à medida em que se aumentou o teor de glicol, as respectivas zonas de pseudopassividade tende-

ram a se deslocar para a esquerda, provavelmente pelo fato da resistência ôhmica ter crescido. Já na solução (4), Figura(41), não houve diferença significativa entre adicionar 5% ou 10% de (C).

Esta característica foi observada por ARROWSMITH[7] et alli por ocasião da redução do teor de ácido fosfórico. Efeito contrário foi detectado por envelhecimento do banho, mediante adição de cobre na forma de sulfato.

Com relação à discussão dos resultados correspondentes às regiões de pseudopassividade das curvas de polarização anódicas, cabe destacar:

(1) o aumento do teor de ácido fosfórico promoveu uma provável tendência à redução da resistência ôhmica.

(2) À medida em que se adicionou glicóis com massas moleculares crescentes na solução(3) provavelmente, houve aumento da resistência ôhmica. Tendência contrária se verificou na solução (2). A redução das correntes nas curvas de polarização pela adição de glicóis com massa molecular crescente talvez indique que houve conseqüente redução da condutividade iônica da camada viscosa, tornando-a mais fortemente adsorvida.

(3) à medida em que se utilizou quantidades crescentes de cada glicol na solução (3) houve aumento da resistência ôhmica para certos potenciais anódicos.

4.3 Ensaios de polimento

A observação dos resultados propostos na Tabela 14, bem como nas Figuras (49),(50) e (51) evidencia que, as duas soluções, a despeito dos diferentes valores de resistência ôhmica, apresentaram tendência semelhante no que se refere à capacidade polidora.

De um modo geral, ambas evidenciaram tendências à abrilhantamento superficial associado a aumento de rugosidade com o tempo. Apesar das semelhanças, a solução 2A-10 atingiu valor final de rugosidade superficial maior que o correspondente na solução 4. Esta última, porém, abrilhantou mais que a anterior. Portanto, a solução 4, embora com menor resistência ôhmica na região considerada, tem um comportamento geral melhor que o da solução 2A-10. SPIRO[107], em seus trabalhos com banhos à basede ácidos sulfúrico, cítrico e água em aço inoxidável, constatou efeito semelhante. O abrilhantamento superficial, suscetível de ser considerado micropolimento é sustentado por LORKING[54], HOAR et alli[45], em seus trabalhos com cobre em ácido fosfórico, nos quais os íons PO_4^{-3} atuavam como contaminantes do filme. A Figura 3 identifica a ocorrência do processo no final da região de pseudopassividade correspondente aos mais altos potenciais, o que se justifica mediante diferenças de empacotamento de moléculas, fato que favorece a saída de cátions das regiões protuberantes.

Para WEST[23], a condição de abrilhantamento pode envolver pites. Entretanto, caso este tipo de ataque ocorra, é possível caracterizar que a contaminação do filme tenha sido localizada e que os íons SO_4^{-2} sejam responsáveis.

Os pites, entretanto, podem estar associados à evolução gasosa e, de acordo com NEUFELD[65], os mesmos têm fundo bri-

lhante e se sobrepõem ao polimento, não impedindo que o mesmo ocorra.

No presente trabalho é provável que a proposta de NEUFELD [65] tenha se verificado, uma vez que se trabalhou sob contínua evolução gasosa. Tentou-se identificar a localização dos pites a nível de estrutura granular e não foi possível observar tendência dos mesmos a ocuparem regiões preferenciais.

As Figuras (55) e (56) revelam as condições superficiais atingidas nos tempos máximos para as soluções 2A-10 e 4, respectivamente. A comparação entre as mesmas indica que os pites obtidos na Figura(56) são maiores e mais freqüentes que os da Figura (55), além de terem sido gerados por evolução gasosa em taxa mais elevada. Apesar disto, o estado superficial correspondente à Figura (55) revelou maior enrugamento superficial. Isto leva a crer que a solução 2A-10,além dos pites deve ter contado com outro agente causador de aumento de rugosidade. Donde se pode inferir que, no presente caso, é possível que a quantidade superior de ácido fosfórico na solução 4 tenha sido mais eficaz como agente inibidor de ataque preferencial que a adição de 10% de monoetilenoglicol na solução 2, cuja composição ori - ginal contém mais ácido sulfúrico que fosfórico.

No que se refere aos altos valores de $\bar{\varepsilon}$ % obtidos, é possível que tenha ocorrido descarga simultânea de íons de va - lência mais baixa, fato sustentado por EPELBOIN [26] . Cabe sali - entar,ainda, que os potenciais esperados sempre foram lidos numa faixa de valores.

YOUNG & BRYTCZUK [110] propõem que a utilização de agente orgânico atue como forma de inibir o efeito de decapagem ácida e conseqüente enrugamento superfical. Este fato não se confirmou no presente trabalho conforme os dados da Tabela 14, o que pode significar que as soluções testadas eram apenas abrilhantadoras.

Além disso, a utilização de glicol não pareceu exercer efeito significativo.

Com relação aos ensaios adicionais de polimento, concernem os resultados constantes na Tabela 16, Figuras (52) à (54) e (57) à (61).

A observação da Figura (57) indica que os testes executados na zona de passividade conduziram à formação de filme espesso revelando tendências à passividade estável. Por esta razão, as soluções indicadas foram investigadas nas zonas de pseudopassividade e em potenciais acima de tal região.

Os dados da Tabela 16 salientam que a solução 3A-15 conduziu a menor enrugamento e maior abrilhantamento superficial em baixa densidade de corrente que a solução 3B-05, apesar da resistência ôhmica similar. É provável que a utilização de 15% de monoetilenoglicol tenha sido o agente capaz de conferir uma menor tendência a ataque localizado que 5% de polietileno glicol 400.

No que diz respeito aos ensaios em potenciais acima da região pseudopassiva observa-se, para as duas soluções, que o efeito de aumento da rugosidade foi menos pronunciado, enquanto o nível de abrilhantamento variou.

As Figuras (58) e (59) são representativas de duas diferentes condições operacionais para a solução 3A-15. Nos dois casos a remoção teórica de camada seria 10μm, entretanto, os valores reais de remoção de camada foram mais baixos. Como a eficiência anódica se manteve mais baixa em densidades de corrente mais elevadas a evolução gasosa foi maior. Possivelmente, esta maior evolução gasosa exerça um efeito de arraste das bolhas de gás tornando a superfície menos enrugada. O fato da tendência a abrilhantamento ter sido semelhante nos dois casos, pode ser justificado pela mesma composição de solução de modo que o

filme de pseudopassividade tenha atuado de forma similar, com alguma vantagem na pseudopassividade.

ARROWSMITH et alli[7] , em seus trabalhos, obtiveram resultados os quais permitiram afirmar que a agitação, devido à evolução gasosa, favorece a ocorrência de ataque mais uniforme.

No que se refere à ocorrência de ataque superficial do tipo pites, é notório que a baixas densidades de corrente, os mesmos são mais frequentes (conforme comparações entre as Figuras (58) e (59) e Figuras (60) e (61), respectivamente). Neste particular, ARROWSMITH et alli[7] , obtiveram sempre os melhores resultados em polimento, associados a condições operacionais envolvendo evolução gasosa. Em tais trabalhos, os defeitos se tornavam mais freqüentes na zona pseudopassiva, correspondente ao patamar do que em potenciais mais elevados. Isto porque a taxa de evolução gasosa quando mais baixa exerce menor efeito de arraste superficial. Estas observações, entretanto, não descartam a possibilidade dos pites representarem uma forma de ataque localizado em função da própria composição da solução.

Destaca-se, ainda, pela Tabela 16, que o abrilhantamento obtido pela solução 3B-05 em densidades de corrente maiores foi mais intenso, evidenciando, portanto, tendência contrária à solução 3A-15. É provável que tal ocorrência encontre respaldo no fato do glicol (B) de massa molecular mais elevada e de natureza diferente adsorver melhor superficialmente que o (A), favorecendo, por conseguinte, a atuação do filme de pseudopassividade.

Além disto, se compararmos as Figuras (59) e (61), com a Figura (62), constata-se que na região em potenciais acima da pseudopassividade pouco se alteraram as rugosidades superficiais, demonstrando que o aumento da taxa de O_2 reduz o efeito produzido pelos fatores que provocam enrugamento.

Resumindo, os resultados obtidos na Tabela 14 eviden -

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

ciam um nível geral de comportamento melhor por parte da solu - ção 4 que da solução 2A-10, o que leva a crer que o critério proposto por EPELBOIN[26] não tenha sido eficaz para as soluções e condições operacionais testadas. Além disso, comprova-se que na região de pseudopassividade, os melhores resultados são obtidos quando esta região está em densidades de corrente mais elevadas, e os pites produzidos são grandes e de fundo arredon - dado.

Comparando as regiões de pseudopassividade, com aquelas de potenciais mais elevados (ensaios adicionais) constata-se que a maior taxa de desprendimento de O_2, comprovado através da redução das eficiências anódicas, leva a uma redução no grau de enrugamento, mas a tendência é contraditória quando se refere ao brilho. ARROWSMITH et alli[7], em seus trabalhos, obtiveram efeitos de abrilhantamento em certas regiões e alisamento em outras. Destacaram também a existência de dois tipos de soluções: aquelas que operam bem quando recém preparadas apresentando vida curta e as ditas comerciais que operam bem após enve - lhecimento sendo de vida longa e, quando novas, geram pites.

É possível que as soluções ensaiadas pertençam ao segundo grupo e/ou sejam apenas abrilhantadoras. Ainda, é possível que os tempos de ensaio tenham sido insuficientes para promover alisamento superficial, pois conforme propõem FAUST & PRAY[36] as misturas constituídas por ácidos sulfúrico, fosfórico e água, conduzem a aparência brilhante nos primeiros quinze minu - tos de ensaio, após o que tem início a ação de nivelamento superficial.

Em linhas gerais, os glicóis não apresentaram destaque em comparação com as soluções puras, uma vez que o melhor resultado em termos de abrilhantamento superficial foi obtido com a solução 4.

4.4 Considerações Finais

- Nos ensaios em célula de Hull, os melhores resultados foram obtidos com mais altos teores de ácido fosfórico e do glicol (B).

Tal constatação não pareceu ser confirmada integralmente nos ensaios de polimento.

- As curvas de polarização indicaram que a solução 2A-10 apresentou maior resistência ôhmica na região de pseudo-passividade que a solução 4. Entretanto, nas condições em que foram executados os ensaios de polimento, a solução 2A-10 foi menos eficaz que a 4 à medida em que manifestou maior enrugamento e menor abrilhantamento superficial.

5 CONCLUSÕES

- A célula de Hull pode ser utilizada como um recurso para "peneiramento prévio", quando se dispõe de muitas alternativas para compor banhos polidores. Os melhores resultados em tais ensaios foram obtidos com as mais altas percentagens de ácido fosfórico e do glicol B.

- NOs ensaios em célula de Hull, a natureza do critério visual difere substancialmente da avaliação mediante uso do reflectômetro, o que se traduziu em diferenças nítidas entre ambos, no que diz respeito aos resultados avaliados.

- Todas as curvas de polarização anódicas apresentaram dois patamares:

  - O primeiro patamar, em região de baixas densidades de corrente, tendo revelado formação de um filme espesso de passividade estável, o que não permitiu polimento.

  - O segundo patamar, em região de densidades de corrente médias, acompanhado de evolução gasosa, pro - vavelmente de oxigênio, razão pela qual foi denominado região de pseudopassividade. Em tal região das curvas de polarização, os ensaios de polimento conduziram a abrilhantamento e aumento de rugosidade superficial, o que leva a crer que as soluções testadas sejam abrilhantadoras e não polidoras nestas

condições. Ainda, os ensaios nestas regiões manifestaram tendências a ataque localizado do tipo pites, com diferentes concentrações e tamanhos.

- Os ensaios de polimento executados em potenciais acima da região de pseudopassividade das curvas de polarização produziu menor efeito de enrugamento superficial que na referida região, acompanhado de razoável abrilhantamento.

- Em geral, a observação visual dos corpos-de-prova, utilizados nos ensaios de polimento foi coerente com avaliação de brilho com auxílio do aparelho medidor de tal grandeza.

- Todas as soluções testadas coduziram a aumento de rugosidade superficial.

- O critério de EPELBOIN[26], nas condições em que foi aplicado no presente trabalho, não se mostrou satisfatório como meio de selecionar banhos.

- Nos ensaios de polimento executados, os glicóis testados não promoveram abrilhantamento ou redução de rugosidade superficial de forma apreciável.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O eletropolimento de metais, nas condições de execução do presente trabalho, revelou-se um processo de tratamento superficial sujeito à inúmeros interferentes. Além disso, a técnica experimental empregada possibilitou propor inúmeras sugestões para futuras investigações, tais como:

- Realizar os ensaios de eletropolimento utilizando agitação , bem como outras faixas de temperatura.
- Investigar os efeitos da variação do conteúdo de íons da liga, dissolvido nas soluções com o tempo.
- Realizar ensaios de eletropolimento ,empregando as soluções (5) e (6).
- Proceder à investigação da influência do emprego de tempos de ensaio mais prolongados que os aqui utilizados.
- Avaliar os resultados ,mediante rugosidade e brilho e incluir microscopia eletrônica.
- Selecionar uma ou mais soluções à base de ácidos sulfúrico e fosfórico e outros aditivos com vistas à desvincular a região de pseudopassividade da evolução gasosa. Isto possibilitaria estudar a existência e morfologia dos pites, independente da evolução gasosa.

- Construir o diagrama de HOAR.
- Estudo das transições das regiões de passividade, atividade, abrilhantamento e pites através de transientes de corrente após rápidas mudanças de potencial, conforme HOAR [45] .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALANIS, I.L. & GALVELE, J.R. Influencia de la concentración anionica en el comportamiento anodico de metales. Pt.I. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energia Atomica, Departamento de Metalurgia, 1972. 23p.+34f.

2. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metallography, structures and phase diagrams. In: ___. Metals handbook. 8.ed. Metals Park, Ohio, 1973. v.8.

3. AMERICAN SOCIETY FOR RESTING AND MATERIALS. Standard method for measurement method for measurement of gloss of high gloss metal surfaces using abridged goniophotometer or goniophotometer: E 430-71. In: ___. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pa., 1972. pt.30, p.1332-8.

4. ___. Standard method of test for specular gloss: D 523-67. In: ___. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pa., 1976. pt.27, p.85-8.

5. AMERICAN STANDARD ASSOCIATION. Surface texture: surface roughness, waviness and lay: B 46,1-1962. New York, The American Society of Mechanical Engineers, 1962. 28p.

6. ANDERSON, R.M. & NEUDECK, G.W. Flatness and surface roughness of some common thin film substrate materials. The Journal of Vaccum Science and Technology, 8(2): 454-7, Mar./Apr. 1971.

7. ARROWSMITH, D.J. & CLIFFORD, A.W. The influence of copper on the electropolishing of stainless steel. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 58: 63-6, 1980.

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rugosidade das superfícies: NB-93. Rio de Janeiro, 1964. 8p.

9. BEL'FOR, M.A. & KUZ'MIN, Yu P. Device to measure surface irregularity. Measurement Techniques, 19(9):1277-9, 1976.

10. BERSHADSKAYA, T.M. & LIPKIN, N. Additions to a chemical polishing solution. Protection of Metals, 12(1):91-2, Jan./Feb. 1976.

11. BLUM, W. & HOGABOOM, G.B. Principles of electroplating and electroforming. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1949. 455 p.

12. BURKART, W. Mechanical polishing. Teddington, Robert Draper, 1960. 267p.

13. CARDEW, A. St.E. Surface smoothness measurement. Chartered Mechanical Engineer, 24(3):80-3,Mar. 1977.

14. CIHA, K. Chemical polishing in metallography. Praktishe Metallographie, 8(1): 26-39, 1971.

15. COBB, F.H. Electropolishing and its applications: the decorative and fuctional uses of "reverse plating". Metal Finishing Journal, 15(178):352-3, Oct.1969.

16. ___. Electropolishing in a modern plant. Sheet Metal Industries, 53(1):38-9, Jan. 1976.

17. ___. Some comments on the electropolishing of stainless steel. Sheet Metal Industries, 51(5):280, 283, 1974.

18. DAVENPORT, A.T. & BELYAKOV, B. Applications of the 'Universal' electropolishing technicque to iron and its alloys. Technical note. Journal of the Iron and Steel Institute, 206(pt.6):610, June 1968.

19. DEWAR, J.P. Polishing before plating. Metal Finishing Journal, 19(221):156-8; 164, June 1973.

20. DINICHERT, P. et alli. The evaluation of the surface by roughness measurement: situation 1973. Annals of the CIRP, 22(2):249-61, 1973.

21. DRUYVESTEYN, W.F. Specular reflection in Al films. Physical Review B.Solid State, 1(12):4848-9,June 1970.

22. ELECTROLYTIC polishing. The Iron Age, 153:48-54, Jan. 1944.

23. ELECTROPOLISHING and bright electrodeposition. In: WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion processes. 2.ed. London, Van Nostrand, 1970, cap.5, p.106-37.

24. ELECTROPOLISHING of stainless steel. Industrial Finishing, 53(7):36-42, July 1977.

25. ELMORE, W.C. Electrolytic polishing. Journal of Applied Physics, 10:724-7, Oct. 1939.

26. EPELBOIN, I. Polissage électrolytique. In: MILAZZO, G. Électrochimie. Paris, Dunond, 1969. v.2, p.69-74.

27. ESTON, N.E. Acabamento de superfícies e conversão de escalas de rugosidade. Metalurgia, 23(116):479-90, jul. 1967.

28. FAUST, C.L; Electropolishing: analysis of electropolishing baths. pt.1. Metal Finishing, 82(5):29-31, May 1984.

29. ___._____. pt.2. Metal Finishing, 82(7):55-9, July 1984.

30. ___. Electropolishing; the practical side - I. Metal Finishing, 80(7):21-5, July 1982.

31. ___. _____-II. Metal Finishing, 80(8):59-63, Aug.

32. ___. Electropolishing: stainless steel. pt.1. Metal Finishing, 80(9):89-93, Sept. 1982.

33. ___. _____- pt.2. Metal Finishing, 80(11):65-7, Nov. 1982.

34. ___. Electropolishing: stainless steel - electropolishing large vessels and tubes. pt.I. Metal Finishing, 81(2): 53-6, Feb. 1983.

35. ___. _____. pt.II. Metal Finishing, 81(3):35-7, Mar. 1983.

36. FAUST, C.L. & PRAY, H.A. Electropolishing; stainless steel. Steel, 109:80, 101-2, Nov. 1941.

37. GAVRILA, I. Electrolityc polishing of metals. Wire World International, 24:96-8, May/June 1982.

38. GORODINSKIY, G.M. & SHESTOV, A.N. Surface roughness meter. Optical Technology, 40(7):442-3, July 1973.

39. GRAHAM, A.K. & PINKERTON, H.L. Electroplating engineering handbook. New York, Reinhold, 1955.

40. HALLING, J. A reflectometer for the assessment of surface texture. Journal of Scientific Instruments, 31: 318-20, Sept. 1954.

41. HAUSER, L.A. Electrolytic polishing of metallographic specimens. The Iron Age, 153:48-54, Jan. 1944.

42. HILDEBRAND, B.P.; GORDON, R.L.; ALLEN? E.V. Instrument for measuring the roughness of supersmooth surfaces. Applied Optics, 13(1):177-80, Jan. 1974.

43. HO, S.S. Measurement of surface roughness. In:WORKSHOP

ON NATIONAL STANDARDS SYSTEMS AND PRECISION MEASUREMENT, Taedok Science Town, Korea, Oct. 20-Nov.1, 1986. p.N-A-2-0/N-A-2-16.

44. HOAR, T.P. The production and breakdown of the passivity of metals. Corrosion Science, 7(5):341-55, June 1967.

45. HOAR, T.P.; MEARS, D.C.; ROTHWELL, G.P. The relationship between anodic passivity, brightening and pitting. Corrosion Science, 5(4):279-89, 1965.

46. JACQUET, P.A. Electyrolytic and chemical polishing. Metallurgical Reviews, 1(pt.2):157-238,1956.

47. JENSEN, R.A. Heat transfer: improving crystallizer performance by electropolishing. Chemical Engineering Progress, 77(7):74-5, July 1981.

48. KIEFER, G. Electrolytic polishing of stainless steel. The Iron Age, 144:30-2; 66-7, Dec. 1939.

49. KISHON, D. & GAL-OR, L. Contactless electropolishing. Plating and Surface Finishing, 70(4):44-7, Apr. 1983.

50. KRISHNAN, R.M.; PARTHASARADHY, N.V.; SUBRAMANINAN, R. Electropolishing stainless steel: sulfuric-phophoric-lactic acid electrolyte. Metal Finishing, 67(11):54-8, Nov. 1969.

51. KURVAYAKOVA, L.M.; KULIKOVA. T.E.; GRISHINA, S.K. Comparison of electrolytes for polishing carbon steels. Protections of Metals, 14(1):93-5, Jan./-Feb. 1978.

52. KUTZELNINGG, A. Testing metallic coatings. Teddington, Robert Draper, 1963. p. 90-1.

53. LIPPERT, T.W. Electropolishing - a symposium on today's practice. The Iron Age, 26(23-30, Dec. 1940.

54. LORKING, K.F. The mechanism of electropolishing. The Journal of the Australian Institute of Metals, 4(1): 22-6, May 1959.

55. LOUKYANOV, V.S. Local irregularities of the surface and their influence on surface roughness parameters. Annals of the CIRP, 29(1):423-8, 1980.

56. LOWENHEIM, F.A. Modern electroplating. 3.ed. New York, John Wiley, 1974. 801 p.

57. MAEDA, S. & ASAND, H. Producing mirror finishes is an important technology. Cutting Tool Engineering, 30 (1/2):17-9, Jan./Feb. 1978.

58. MAUTONE, A. Estudo da eletrodeposição do zinco a partir de soluções que contém baixas concentrações deste metal e de cianeto. Porto Alegre, Escola de Engenharia da UFRGS, 1976. Tese Livre Doc.

59. MEYER, G.F.; RAHRER,G.D.; VILELLA, J.R. Electrolytic polishing of steel specimens. Metals and Alloys, 14: 424-30, Apr. 1941.

60. MONDON, R. Le polissage électrolytique II. Galvano,(430): 128-32, fév. 1973.

61. ___.____. Le polissage électrolytique V. Exemples d'applications industrielles du polissage électrolytique. Domaine technique. Galvano (434): 661-5, juin. 1973.

62. ___. _____. Le polissage électrolytique industriel. La Technique Moderne, 42(13/14):205-12, 1950.

63. NAKAYAMA, T & KITADA, A. Effects of surface polishing on the structure of oxide filmes formed on 18-8 stainless steel in high temperature water. Report of the Castings Research Laboratory(24):7-12, 1973.

64. NAYAK, P.R. Some aspects of surface roughness measurement. Wear, 26: 165-74, 1973.

65. NEUFELD, P. & SOUTHALL,D. Gas evolution and pitting in electropolishing. Transactions of the Institute of Metal Finishing. 54:40-4, 1976.

66. NICOLLS, M.O. Analyzing surface finish. American Machinist, 118(10):67-71, May 1974.

67. NOHSE, W. The hull cell. Teddington, Robert Draper, 1966. 124p.

68. OSTROFSKY, J.N. Some observations on the passivity of stainless steels. Transactions of the American Society for Metals, 27(3):739-51, Sept. 1939.

69. PARCEL, R.W. Simplified electropolishing of steel specimens. Metal Progress, 42209-12, Aug. 1942.

70. PARLAPANSKI,M. Corrosion resistance of electropolished metals. Protection of Metals, 6(2):151-3, 1970.

71. PINK, D.R. Developments in electropolishing. Metal Finishing Journal, 19(219):101-3, Apr.1973.

72. POKVITIS, D.Z. Electropolishing goes functional. Machine Design, 53(22):56-60, Sept. 1981.

73. POURBAIX, M. et alli. Atlas d'equilibres électrochimiques. Paris, Gauthier-Villars, 1963.

74. PRAY, H. & FAUST, C.L. Comments on electrolytic polishing of metals. The Iron Age, 145:33-7, Apr. 1940.

75. RASMUSSEN, J.E. Contribuição ao conhecimento teórico e prático de polimento eletrolítico. ABM. Boletim da Associação Brasileira de Metais, 19:523-38, 1963.

76. RATY, R. et alli. The preparation of thin foils for election microscopy using a controlled low temperature technique. Journal of Science Instrumentation, 43: 367-70, 1966.

77. SCHWARTZ, W. Electropolishing. Plating and Surface Finishing, 68(6):42-5, June 1981.

78. SCIENCE for electroplaters: electropolishing. Metal Finishing, 66(5):81-4, May 1962.

79. ___. Metal Finishing. 66(6):123-6, June 1968.

80. SCHAER, G.R. Electropolishing. Ohio, Batelle Memorial Institute, 1971.

81. SILMAN, H. Chemical and electro-plated finishes; 2.ed. London, Chapman and Hall, 1952. 479p.

82. SMITH, W.J. Modern optical engineering. New York, McGraw-Hill, 1960. p.78.

83. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERING. Surface texture:J448a. SAE standard. Warrendale, Pa., 1981. v.1, p.10.02-10.04.

84. ___. Surface texture control: J449a. Recommended practice. Warrendale, Pa., 1981. v.1, p.10-04-10.05.

85. STEFANSKII, I.S.; BOGOYAVLENSKAYA, N.V.; KRIKSUNOVA,N.R. Dependence of the polishing ability of an electrolyte on the composition of Fe-Cr alloys and on the electrolytic polishing conditions. Protection of Metals, 7(1):61-2, 1971.

86. STOTT, D. The growth of stainless steel in industry -the contribution made by polishing. Metal Finishing Journal, 18(209):177-9, June 1972.

87. STOUT, K.J. Surface roughness: measurement,interpretation and significance of data. Materials in Engineering, 2: 260-5, Sept. 1981.

88. ___. _____. Materials in Engineering, 2:287-95, Dec.1981.

89. SWAIN, J. Industrials developments in electropolishing. Product Finishing, 31(11):31-5, Nov,1981.

90. TOUSEK, J. Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulphuric acid. Electrochimica Acta, 22: 47-50, 1977.

91. US Patent Office n.2,282,350. Electrolyte for and method of polishing metal surfaces anodically.1942. Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. C1.204-140. Charles F1. Faust. 2p.

92. US Patent Office n.2,294,227. Method of electrolytically polishing steel. 1942. Societé Brevets Aero-Mecaniques S.A., Geneva, Switzerland. C1.204-145. René Paul Delaplace and Charles Léon Béchard. 4p.

93. US Patent Office n.2,330,170. Electrolytic polishing of metal. 1943. Crane Co., Illinois. C1.204-140 . Robert W. Manuel. 2p.

94. US Patent Office n.2,330,562. Electropolishing apparatus. 1943. Himmel Brothers Co., Hamden, Conn. C1.204-207. Folsom E. Drummond and David E.Bench. 4p.

95. US Patent Office n.2,334,698. Polished metal and method of making the same. Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. C1.294-140. Charles L. Faust. 7p.

96. US Patent Office n.2,334,699. Electrolyte for the polishing of metal surfaces and method of use. 1943. Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. C1.204-140. Charles L. Faust. 3p.

97. US Patent Office n.2,335,354. Polishing stainless iron and steel. 1943. C1.204-145. James N. Ostrofsky.4p.

98. US Patent Office n.2,338,321. Method of electropolishing steel. 1944. Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio. C1.204-145. Charles L. Faust. 3p.

99. US Patent Office n.2,348,517. Stainless steel anodic polishing. 1944. American Steel and Wire Co. of New Jersey. C1.204-140. Glenwood J. Beckwith. 1p.

100. US Patent Office n.4, 148,699. Electropolishing of stainless steel. 1979. Heritage Silversmith Ltd., Canada. Int. C12C25F 3/24. Peter Mayer, Robert W. Blair and Mohammed Zamin. 13p.

101. UK Patent Specification n.524,272. Improvements in and relating to the electrolytic polishing of metals. particularly steel. 1940. n.2580/39. His Majesty's Stationery Office, London. 5p.

102 UK Patent Specification n.526,854. Improvements in or relating to the electrolytic polishing of metal surfaces and na electrolytic therefor.1940. n.9520/39. His Majesty's Stationery Office, London. 5p.

103. UK Patent Specification n.529,944. Improvement in

polishing of stainless iron and steel.1940. n.17239/39. His Majesty's Stationery Office, London. 5p.

104. UK Patent Specification n.530,041. Improvements in or relating to electrolytic polishing of metals. 1940. n.9592-9593/39. His Majesty's Stationery Office, London. 5p.

105. VASHISHT, S.K. & RADHAKRISHNAN, V. Gloss meter for surface evaluation. Journal of the Institution of Engineers (I), 55(pt.3):144-8, Jan. 1975.

106. WELLS, F.H. Chemical and electrolytic polishing. Electroplating and Metal Finishing, 13(6):197-204, June 1960.

107. WERNICK, S. Electrolytic polishing of metals.Chemistry and Industry, 62:238-43, June 1943.

108. WHELAN, J.M. & GRIFFITHS, D.W. A statistical comparison of the effects of electropolishing and mechanical polishing on fatigue specimens. Journal of Materials, 5(3):529-35, Sept. 1970.

109. WOOD,G.C.; HOBBY, M.G.; VASZKO,B. Electron-probe microanalysis of a nodular scale growth on an austenitic stainless steel. Journal of the Iron and Steel Institute, 202:685-95, Aug. 1964.

110. YOUNG, C.B.F. & BRYTCZUK, W.L. The polishing of steel by electrolytic methods. Metal Finishing, 40:237-41, May 1942.

111. ___.____. pt.II- Conclusion. Metal Finishing, 40: 306-8, 317, June 1942.

112. ZMESKAL, O. Electrolytic polishing of stainless steel and other metals. Metal Progress, 48:729-36, Apr. 1945.

8 ANEXOS

8.1 Anexo I - Cálculo do tempo médio de remoção de 1 µm de camada do aço ABNT 302, baseado em BLUM and HOGABOOM [11]

TABELA 17

Valores de equivalentes eletroquímicos e densidades para Ni, Fe e Cr.

Metal	Equivalente Eletroquímico	Densidade
Ni	1,095	8,9
Cr	0,647	7,1
Fe	1,042	7,9

De acordo com a Tabela 17, para o Ni:

1 Ah/dm² remove 1,095 g

100 µm/dm² = 8,9 g

Logo: 100 µm - 8,9

x - 1,095 ∴ x= 12,3 µm que é a espessura de camada removida de Ni para 1 Ah/dm².

Como 12,3 µm de Ni são removidos em uma hora, 1,0 µm deve ser removido em 5 minutos.

Para o Cr:

1 Ah/dm² remove 0,647 g

100 µm/dm² = 7,1 g

Logo: 100 μm - 7,1

x - 0,647 $\therefore$ x= 9,11 μm que é a espessura de camada removida de Cr para 1 Ah/dm^2.

Como 9,11 μm de Cr são removidos em 1 hora, 1,0 μm o será em 6,5 minutos.

Para o Fe:

1 Ah/dm^2 remove 1,042 g

100 $\mu m/dm^2$ = 7,9 g

Logo: 100 μm - 7,9 g

x - 1,042 $\therefore$ x= 13,2 μm que é a espessura de camada removida de Fe para 1 Ah/dm^2.

Como 13,2 μm de Fe são removidos em uma hora, 1,0 μm deve ser removido em 4,5 minutos.

Desta forma, o tempo médio para remover 1 μm do aço inoxidável ABNT 302 seria:

$0,73 \cdot 4,5 + 0,18 \cdot 6,5 + 0,09 \cdot 5 \cong 5$ minutos(300 s)

8.2 Anexo II - Determinação de eficiência anódica (ε %) e remoção de camada superficial real (δ (µm))

a) Composição média do aço (dados experimentais dos elementos majoritários):

Ni - 9,3 %

Cr - 17,8 %

Fe - 71,3 %

b) Valência média *

$|(\%\ Ni \times 2)+(\%\ Cr \times 6)+(\%\ Fe \times 3)|/100 = 3,39$

c) Massa Molecular Média

$|(58,7 \times 9,3)+(52 \times 17,8)+(55,8 \times 71,3)|/100 = 54,55$

d) Eficiência anódica (ε %)

26,8 Ah corroem (54,55/3,39) = 16,09 g

1 Ah corroi = 604 mg

1 mAh corroi = 0,604 mg

1 mA.min corroi = 0,604/60 = 0,010 mg(z)

Logo:

(z) x corrente (mA) x tempo (min) = corrosão - 100%

ΔP(mg) - ε %

Como os ensaios eram sempre repetidos, determinou-se eficiências anódicas médias ($\bar{\varepsilon}$ %).

* As valências de cada elemento químico foram obtidas de POURBAIX [73] para pH= -2 e potenciais de 1800 (mV)ECS, 1900(mV) ECS, 2000 (mV)ECS e 2100 (mV)ECS. Para 2600 (mV)ECS admitiu-se os valores previstos para 2100 (mV)ECS como tendência.Assim, os estados de oxidação prováveis seriam Fe^{3+}, Cr^{6+} e Ni^{2+}; Neste último caso, não é descartada a possibilidade de ocorrência de NiO_2. As valências são confirmadas por FAUST [32].

e) Remoção de camada superficial real (δ (μm))

Este parâmetro foi calculado com base na diferença de peso em cada caso da seguinte maneira:

Densidade do aço ABNT 302: 7,94 g/cm^3

Área exposta do corpo-de-prova: 4,91 cm^2

Logo: 0,794 x 4,91 = 3,89854

Isto significa que para remover 1 μm é necessário remover 3,89854 mg. Dispondo de ΔP foi possível calcúlar, desta forma, os valores de δ (μm).

8.3 Anexo III - Determinação da rugosidade superficial

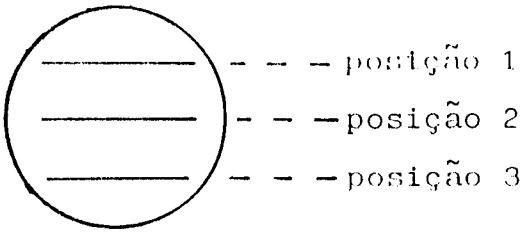


FIGURA 63 Posições para medida de rugosidade superficial nos corpos-de-prova.

Conforme a Figura 63, a rugosidade foi avaliada sete vezes na posição 1, na posição 2 e na posição 3.

1º Teste

Comparação entre as medições numa mesma posição: para tal foi aplicado o teste χ^2 (Qui-quadrado).

Conclusão:

As sete medições em cada posição eram iguais. Conse - qüentemente era possível efetuar uma única medição em cada posição.

Nível de significância: 1%.

2º Teste

Comparação entre as medições de cada posição entre si: para tal foi aplicado o teste de variância.

Hipótese: Ra(1)=Ra(2)=Ra(3) ?

Conclusão:

As três medições eram diferentes tornou necessário avaliar o parâmetro nas três posições. O valor de rugosidade de cada corpo-de-prova é, assim, uma média entre as três posições.

Nível de significância: 1%

```
IMPR
IMPRIME programa listador. JAVIERSOFT Copyright 1987.

C
C   ..................................................................
C
C 8.4 Anexo IV - A J U S T E   P O L I N O M I A L
C
C              M E T O D O   D E   L A G R A N G E
C   ..................................................................
C
C
C    I.- DESCRICAO DAS VARIAVEIS:
C        ---------- --- ---------
C
C    N      : Numero de pontos do experimento;
C
C    X(I)   : Valores da variavel independente;
C
C    Y(I)   : Valores da variavel dependente;
C
C    A(I,J): Matriz de Vandermonde AUMENTADA;
C
C    C(I)   : Vetor dos coeficientes do polinomio;
C
C    DET    : Determinante da Matriz de Vandermonde;
C
C    RMULT : Multiplicador de Jordan.
C
C
C    II - DESCRICAO DO METODO
C         ---------- -- ------
C
C         Basicamente estamos interessados  em  determinar um
C  polinomio, Pn(x), que modele os dados experimentais; ou em
C  outras palavras, queremos determinar  os  coeficientes  do
C  polinomio interpolador.
C         Isto e, dado (N + 1) pontos experimentais,  aproxi-
C  mamos a funcao f(x) pelo polinomio:
C
C                                  n       n-1
C       f(x) = Pn(x) = c    x    + c x     + ... + c x + c
C                       n+1        n                2     1
C
C   onde   c    e solucao de
C           i
C
C    !                2           m !  !       !    !       !
C    ! 1  X(1)  X(1)    ... X(1)   !  ! C(1) !    ! Y(1) !
C    !                2           m !  !       !    !       !
C    ! 1  X(2)  X(2)    ... X(2)   !  ! C(2) !  = ! Y(2) !
C    ! ........................... !  !  .   !    !   .   !
C    !                2           m !  !  .   !    !   .   !
C    ! 1  X(M)  X(M)    ... X(M)   !  ! C(M) !    ! Y(M) !
C    !                              !  !       !    !       !
C
C   ou, na forma matricial:  A.C = Y
C   a matriz  A  e conhecida como a matriz de Vandermonde, e
C   M = N + 1 (no programa M = N1)
C        O metodo de solucao do sistema e o metodo de Jordan.
```

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

IMPRIME programa listador. JAVIERSOFT Copyright 1987.

```
C
C  ..................................................................
C
      REAL*8 A,X,Y,C,RMULT,DET
      DIMENSION A(10,11),X(10),Y(10),C(10)
      WRITE(*,10)
 10   FORMAT(//,15X,'POLINOMIO INTERPOLADOR DE LAGRANGE',/,
     & 15X,         '--------- ---------- -- --------',//)
      WRITE(*,*)'      Ingresse com o numero de dados'
      WRITE(*,*)'      do experimento:'
      READ(*,*) N
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'      Ingresse com os valores da'
      WRITE(*,*)'      variavel independente:'
      READ(*,*) (X(I),I = 1,N)
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'      Ingresse com os valores da'
      WRITE(*,*)'      variavel dependente:'
      READ(*,*) (Y(I),I = 1,N)
C
C  Composicao da Matriz de VANDERMONDE
C
      DO 20 I = 1,N
         DO 20 J = 1,N
 20         A(I,J) = X(I)**(J-1)
C
C   Solucao do sistema: A.C = Y
C
C      "METODO DE JORDAN"
C
C  Matriz de VANDERMONDE aumentada:
C
C    A(I,J),  com  I = 1,2,..,N
C                  J = 1,2,..,N+1
C
C   e:   A(I,N+1) = A(I,Y(I))
C
      N1 = N + 1
      DO 30 I = 1,N
 30      A(I,N1) = Y(I)
      DET = 1.DO
      DO 120 K = 1,N
         DET = DET * A(K,K)
         DO 110 I = 1,N
            IF(I.EQ.K) GO TO 110
            RMULT = - A(I,K) / A(K,K)
            DO 100 J = K,N1
              A(I,J) = A(I,J) + RMULT * A(K,J)
 100        CONTINUE
 110     CONTINUE
 120  CONTINUE
      DO 130 I = 1,N
 130     C(I) = A(I,N1) / A(I,I)
      WRITE(*,40)
 40   FORMAT(//,4X,'Coeficientes do Polinomio Interpolador:'
```

IMPRIME programa listador. JAVIERSOFT Copyright 1987.

```
     & ,//,6X,'-----------------------------------------',/,
     & 10X,'i',4X,'!',10X,'C(i)',/,
     & 6X,    '-----------------------------------------')
       DO 140 I = 1,N
          WRITE(*,50) I,C(I)
50        FORMAT(9X,I2,4X,'!',D24.16)
140    CONTINUE
       WRITE(*,60)
60     FORMAT(6X,'-----------------------------------------',///)
       CALL EXIT
       END
```

8.5 ANEXO V - Cálculo dos potenciais de descarga de oxigênio

Os potenciais foram determinados para as soluções envolvendo a maior e menor quantidade de água.

(1) Menor quantidade de água

Massa total de água = massa de água presente nos ácidos sulfúrico e fosfórico = 173,67 g

Molaridade da solução = 173,67/18 = 9,65 M

(2) Maior quantidade de água

Massa total de água = Massa de água presente nos ácidos sulfúrico e fosfórico = 267,82 g

Molaridade da solução = 267,82/18 = 14,89 M

$$E_{EH_{(1)}} = 1,23 - 0,067\ pH - 0,0336 \log (9,65/55)$$

e

$$E_{EH_{(2)}} = 1,23 - 0,067\ pH - 0,0336 \log (14,89/55)$$

$$E_{EH_{(1)}} \cong E_{EH_{(2)}} = 1,38\ V$$ que equivale a

$$E(mV)_{ECS} \cong 1149\ mV$$

9 ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

FIGURA 1 - Representação do comprimento de amostragem L e dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo,em relação à linha média[8]..... 11

FIGURA 2 - Curvas de polarização anódicas esquemáticas de um metal (a) ABCDE em solução passivante; (b) ABC'D'E em solução eletropolidora;(c) ABC"D"E em um eletrólito,onde a dissolução é limitada somente pela camada de JACQUET[23]... 16

FIGURA 3 - Relação potencial anódico-densidade de corrente para eletrodos de cobre em ácido fosfórico 582 g/l[59] 20

FIGURA 4 - Composições de banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico para eletropolimento de aços inoxidáveis[36,32] 30

FIGURA 5 - Aspecto da seção transversal do aço utilizado evidenciando graõs equiaxiais de austenita 40

FIGURA 6 - Montagem utilizada para execução dos ensaios em célula de Hull 45

FIGURA 7 - Aparelho medidor de brilho 46

FIGURA 8 - Representação do critério utilizado em (2.3) Escala 1:1 47

FIGURA 9 - Montagem utilizada para levantamento das curvas de polarização potenciostáticas anó -

dicas 50
FIGURA 10 - Aparelho medidor de rugosidade superficial . 53
FIGURA 11 - Montagem empregada para execução dos ensaios de polimento 54
FIGURA 12 - Codificação para ensaios em célula de Hull. 57
FIGURA 13.1 - Solução 1 58
FIGURA 13.2 - Solução 1 com 1% de glicol(a),(b) e (c).. 58
FIGURA 13.3 - Solução 1 com 5% de glicol(a),(b) e (c).. 58
FIGURA 13.4 - Solução 1 com 10% de glicol (a),(b)e(c).. 59
FIGURA 13.5 - Solução 1 com 15% de glicol (a),(b)e(c).. 59
FIGURA 13.6 - Solução 1 com 20% de glicol (a),(b)e(c).. 59
FIGURA 13.7 - Solução 2 60
FIGURA 13.8 - Solução 2 com 1% de glicol (a),(b) e (c). 60
FIGURA 13.9 - Solução 2 com 5% de glicol (a),(b) e (c). 60
FIGURA 13.10 - Solução 2 com 10% de glicol(a),(b)e(c).. 61
FIGURA 13.11 - Solução 2 com 15% de glicol(a),(b) e (c) 61
FIGURA 13.12 - Solução 2 com 20% de glicol(a),(b) e (c) 61
FIGURA 13.13 - Solução 3..... 62
FIGURA 13.14 - Solução 3 com 1% de glicol(a),(b)e(c)... 62
FIGURA 13.15 - Solução 3 com 5% de glicol(a),(b)e(c)... 62
FIGURA 13.16 - Solução 3 com 10% de glicol(a),(b)e(c).. 63
FIGURA 13.17 - Solução 3 com 15% de glicol (a),(b)e(c). 63
FIGURA 13.18 - Solução 3 com 20% de glicol (a),(b)e(c). 63
FIGURA 13.19 - Solução 4 64
FIGURA 13.20 - Solução 4 com 1% de glicol(a),(b) e(c) . 64
FIGURA 13.21 - Solução 4 com 5% de glicol(a),(b) e(c).. 64
FIGURA 13.22 - Solução 4 com 10% de glicol(a),(b)e(c).. 65
FIGURA 13.23 - Solução 4 com 15% de glicol(a),(b)e(c).. 65
FIGURA 13.24 - Solução 4 com 20% de glicol(a),(b)e(c).. 65
FIGURA 13.25 - Solução 5 66
FIGURA 13.26 - Solução 5 com 1% de glicol (a),(b)e(c).. 66
FIGURA 13.27 - Solução 5 com 5% de glicol (a),(b)e(c).. 66

FIGURA 13.28 - Solução 5 com 10% de glicol (a),(b)e(c). 67
FIGURA 13.29 - Solução 5 com 15% de glicol (a),(b)e(c). 67
FIGURA 13.30 - Solução 5 com 20% de glicol (a),(b)e(c). 67
FIGURA 13.31 - Solução 6 68
FIGURA 13.32 - Solução 6 com 1% de glicol (a),(b)e(c).. 68
FIGURA 13.33 - Solução 6 com 5% de glicol (a),(b)e(c).. 68
FIGURA 13.34 - Solução 6 com 10% de glicol(a),(b) e(c). 69
FIGURA 13.35 - Solução 6 com 15% de glicol(a),(b)e(c).. 69
FIGURA 13.36 - Solução 6 com 20% de glicol(a),(b)e(c).. 69
FIGURA 14.1 - Solução 1 70
FIGURA 14.2 - Solução 1 com Monoetilenoglicol (a),(b), 70
(c),(d) e (e)..... 70
FIGURA 14.3 - Solução 1 com Polietilenoglicol 400 (a), 70
(b),(c),(d) e (e) 70
FIGURA 14.4 - Solução 1 com Polietilenoglicol 4000 (a),
(b),(c),(d) e (e) 71
FIGURA 14.5 - Solução 2 71
FIGURA 14.6 - Solução 2 com Monoetilenoglicol (a),(b),
(c),(d) e (e) 71
FIGURA 14.7 - Solução 2 com Polietilenoglicol 400 (a),
(b),(c),(d) e (e) 72
FIGURA 14.8 - Solução 2 com Polietilenoglicol 4000 (a),
(b),(c),(d) e (e) 72
FIGURA 14.9 - Solução 3 72
FIGURA 14.10 - Solução 3 com Monoetilenoglicol (a),(b),
(c),(d) e (e) 73
FIGURA 14.11 - Solução 3 com Polietilenoglicol 400 (a),
(b),(c),(d) e (e) 73
FIGURA 14.12 - Solução 3 com Polietilenoglicol 4000 (a),
(b),(c),(d) e (e) 74
FIGURA 14.13 - Solução 4 74
FIGURA 14.14 - Solução 4 com Monoetilenoglicol (a),(b),
(c),(d) e (e) 74

FIGURA 14.15 - Solução 4 com Polietilenoglicol 400 (a), (b),(c),(d) e (e) 75
FIGURA 14.16 - Solução 4 com Polietilenoglicol 4000(a), (b),(C),(d) e (e) 75
FIGURA 14.17 - Solução 5 76
FIGURA 14.18 - Solução 5 com Monoetilenoglicol (a),(b), (c),(d) e (e) 76
FIGURA 14.19 - Solução 5 com Polietilenoglicol 400 (a), (b),(c),(d) e (e) 76
FIGURA 14.20 - Solução 5 com Polietilenoglicol 4000(a), (b),(c),(d) e (e) 77
FIGURA 14.21 - Solução 6 77
FIGURA 14.22 - Solução 6 com Monoetilenoglicol (a),(b), (c),(d) e (e) 77
FIGURA 14.23 - Solução 6 com Polietilenoglicol 400 (a), (b),(c),(d) e (e) 78
FIGURA 14.24 - Solução 6 com Polietilenoglicol 4000 (a), (b),(c),(d) e (e) 78
FIGURA 15 - $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (1)..... 83
FIGURA 16 - $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (2)..... 84
FIGURA 17 - $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (3)..... 86
FIGURA 18 - $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (4) 86
FIGURA 19 - ΔB x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (5)..... 87
FIGURA 20 - $\Delta \bar{B}$ x variação da percentagem de adição dos glicóis (A),(B) e (C) na solução (6) 88
FIGURA 21 - ΔB x variação da percentagem de adição de ácido fosfórico 89

FIGURA 22 - Composição das soluções em percentagens de moles D=H_2O ;E=H_2SO_4; F=H_3PO_4 90

FIGURA 23 - Composição das soluções em percentagens de moles D=Monoetilenoglicol+H_2O; E=H_2SO_4; F= H_3PO_4 91

FIGURA 24 - Composição das soluções em percentagens de moles D=Polietilenoglicol 400+H_2O; E= H_2SO_4; F = H_3PO_4 92

FIGURA 25 - Composição das soluções em percentagens de de moles D= Polietilenoglicol 4000+H_2O; E=H_2SO_4; F=H_3PO_4 93

FIGURA 26 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 2A-10;Curva (2)solução 2B-10 96

FIGURA 27 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva(1)solução 2A-10;Curva(2) solução 3C-01; Curva (3) solução 3 96

FIGURA 28 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva(1) solução 3B-05;Curva(2) solução 3C-05 97

FIGURA 29 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-10; Curva(2)solução 3B-10; Curva(3) solução 3C-10 97

FIGURA 30 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-15; Curva (2) solução 3B-15; Curva (3) solução 3 98

FIGURA 31 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3B-20; Curva (2) solução 3 98

FIGURA 32 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-05; Curva (2) solução 4 99

FIGURA 33 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-10; Curva (2) solução 4 99
FIGURA 34 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4B-20; Curva (2) solução 4 100
FIGURA 35 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, para a solução 2A-10 100
FIGURA 36 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas, para a solução 2B-10 101
FIGURA 37 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3A-01; Curva (2) solução 3A-10; Curva (3) solução 3A-15; Curva (4) solução 3 101
FIGURA 38 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3B-05; Curva (2) solução 3 B-10; Curva (3) solução 3B-15; Curva (4) solução 3B-20;Curva (5) solução 3 102
FIGURA 39 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 3C-01; Curva (2) solução 3C-05; Curva(3) solução 3C-10; Curva (4) solução 3 102
FIGURA 40 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4B-20; Curva (2) solução 4 103
FIGURA 41 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Curva (1) solução 4C-05; Curva (2) solução 4C-10; Curva (3) solução 4 103
FIGURA 42 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Solução 2A-10 (corpo -de-prova pre - parado mecanicamente até lixa 600 #)..... 104
FIGURA 43 - Curvas de polarização potenciostáticas anó-

dicas. Solução 4 (Corpo -de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #) 104
FIGURA 44 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Solução 3A-15(Corpo -de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)..... 105
FIGURA 45 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas. Solução 3B-05(Corpo -de-prova preparado mecanicamente até lixa 600 #)..... 105
FIGURA 46 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas para o aço inoxidável ABNT 302 sensitizado e não sensitizado 106
FIGURA 47 - R(Ω .dm^2) X E(V) para o primeiro patamar das curvas de polarização 110
FIGURA 48 - R(Ω .dm^2) x E(V) para a zona de pseudopassividade das curvas de polarização 110
FIGURA 49 - δ (μm) x tempo(s) para a solução 2A-10 e 4 incluindo as eficiências anódicas 113
FIGURA 50 - Δ $\bar{R}a$ x tempo (s) para as soluções 2A-10 e 4 114
FIGURA 51 - Δ $\bar{B}$ x tempo (s) para as soluções 2A-10 e 4 114
FIGURA 52 - δ (μm) x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05 117
FIGURA 53 - Δ $\bar{R}a$ x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05 117
FIGURA 54 - Δ $\bar{B}$ x tempo (s) para as soluções 3A-15 e 3B-05 118
FIGURA 55 - Solução 2A-10, I= 54 mA, t=2730 s- 100 x .. 119
FIGURA 56 - Solução 4, I= 147mA, t= 1000 s - 100 x 119
FIGURA 57 - Solução 3A-15, I= 1,3 mA, t=33.333 s - 100x 120
FIGURA 58- Solução 3A-15, I=98,2 mA, t=1500 s - 100 x . 120
FIGURA 59 - Solução 3A-15, I= 441,9 mA, t=150 s - 100x. 120
FIGURA 60 - Solução 3B-05, I=103 mA, t=1430 s - 100 x . 121
FIGURA 61 - Solução 3B-05, I=491 mA, t=300 s - 100 x .. 121

FIGURA 62 - Corpo -de-prova recém preparado (lixa 600#) 100 x 121

FIGURA 63 - Posições para medida de rugosidade superficial nos corpos-de-prova 160

TABELA 1 - Composição e condições de operação de banhos para eletropolimento de aços 28

TABELA 2 - Composição e condições operacionais de banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico para eletropolimento de aços inoxidáveis 31

TABELA 3 - Composição e condições operacionais de banhos à base de ácidos sulfúrico e fosfórico com adição de agentes orgânicos 33

TABELA 4 - Seleção dos mais freqüentes problemas, respectivas causas e soluções encontrados em eletropolimento[77] 36

TABELA 5 - Composições médias especificada e analisada do aço ABNT 302 39

TABELA 6 - Composições das soluções em percentagens de massa e de moles dos ácidos sulfúrico e fosfórico 41

TABELA 7 - Composição em percentagens de massa e de moles das soluções, incluindo glicóis 43

TABELA 8 - Soluções que não atingiram 5,0 A nos ensaios em célula de Hull 79

TABELA 9 - Tabulação de dados referentes à variação de brilho ($\Delta\bar{B}$) para as soluções ensaiadas em célula de Hull 82

TABELA 10 - Soluções selecionadas para o traçado de curvas de polarização potenciostáticas anódicas (grupadas em função do tipo de glicol adicionado) 94

TABELA 11 - Soluções selecionadas para o traçado de curvas de polarização potenciostáticas anódicas

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

(grupadas em função do teor de glicol adicionado)..... 95

TABELA 12 - Faixas de potenciais e correspondentes densidades de corrente para as regiões de passividade estável e pseudopassividade 108

TABELA 13 - Evolução de tempos de ensaio para remoção de 1,0 µm; 2,0 µm; 3,0 µm; 5,0µm e 10 µm de camada correspondentes às soluções 2A-10 e 4 para as correntes de 54 mA e 147 mA, respectivamente 111

TABELA 14 - Resultados obtidos com as soluções 2A-10 e 4 em termos de variações médias de rugosidade e brilho, além de remoção de camada e eficiência anódica percentual 112

TABELA 15 - Evolução de tempos de ensaio para remoção de 1,0 µm, 2,0µm, 3,0 µm, 5,0 µm e 10 µm de camada correspondente às soluções 3A-15 e 3B-05 para as correntes de 98,2 mA e 441,9mA 103 mA e 491 mA, respectivamente 115

TABELA 16 - Resultados obtidos com soluções 3A-15 e 3B-05 em termos de variações médias de rugosidade e brilho, além de remoção de camada e eficiência anódica percentual 116

TABELA 17 - Valores de equivalentes eletroquímicos e densidades para Ni,Fe e Cr 156