

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

ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE
ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO PARA
O ELETROPOLIMENTO DO AÇO ABNT 301

ESTER SCHMIDT RIEDER
QUÍMICA

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

PORTO ALEGRE

1990

ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE
ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO PARA
O ELETROPOLIMENTO DO AÇO ABNT 301

D I S S E R T A Ç Ã O

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

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTER SCHMIDT RIEDER

QUÍMICA

1990

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

Orientador: Dr. Adão Mautone
PPGEMM - UFRGS

Banca Examinadora: Dr. Adão Mautone
PPGEMM - UFRGS

Dra. Iduvirges Lourdes Müller
PPGEMM - UFRGS

Dr. José Schifino
CPG - Química - UFRGS

Dr. Ildon Borchardt
Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo estímulo e paciência.

Às colegas Lisete C. Scienza, Patrícia L. Machado, Deyse O. S. Cabistani e Andréa Bernardes pelo carinho, companheirismo e apoio permanente.

Ao Prof. Adão Mautone, cuja orientação e estímulo foram decisivos para a conclusão deste trabalho.

Aos funcionários do LACOR, em especial à Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame, Júlio Pereira, Ricardo Mombrú, bem como a todos que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Profª Iduvirges Lourdes Müller, pela amizade e sugestões apresentadas.

Ao Carlos Lange, Haroldo C. Velho e Marco T. Vilhena da PROMEC, pelo auxílio matemático abordado neste trabalho.

Ao Carlos A. Altmann pelos desenhos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao meu marido,
cujo amor e incentivo
foram decisivos para
a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o eletropolimento do aço ABNT 301, em soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico, à temperatura de $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, visando a otimização do processo.

Inicialmente realizou-se ensaios em Célula de Hull, curvas de polarização potencioestáticas anódicas, ensaios de eletropolimento e alguns estudos complementares. Finalmente tentou-se estimar, através de modelos matemáticos, a melhor composição da solução.

Observou-se que o abrilhantamento ocorre somente acima do potencial crítico (início da região pseudopassiva), sendo provavelmente o filme polarizante responsável pelo brilho. Notou-se, ainda, que o ácido fosfórico facilita a formação do filme polarizante; a água atua como um despolarizador anódico e o ácido sulfúrico tende a formar produtos insolúveis pouco condutores na superfície. O potencial de corrosão torna-se mais nobre após o processo e as soluções, com o seu envelhecimento, reduzem a eficiência anódica e o abrilhantamento. As soluções utilizadas podem alisar a superfície, no entanto exigem longos tempos de tratamento. As soluções mais diluídas requerem potenciais mais elevados para o abrilhantamento sem pites.

ABSTRACT

In this work it was studied the electropolishing of ABNT 301 steel in sulphuric and phosphoric acid solutions at the temperature of $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ in order to obtain the optimization of the process.

At first, Experiments in Hull Cell, anodic potentiostatic polarization curves, electropolishing experiments and some complementary studies were performed. Finally it was tried to estimate, through mathematical models, the best solution composition.

It was observed that the brightening occurs only above the critical potential (start of the pseudopassivity region). Brightness is probably due to the polarizing film. The phosphoric acid facilitates the polarizing film formation; water acts as an anodic depolarizer and the sulphuric acid tends to form low conductivity insoluble products at the surface. The corrosion potential becomes more noble after the process and the ageing of the solutions reduces their anodic efficiency and brightening capacity. The used solutions can smooth the surface, but long treatment times are required. The more diluted solutions require higher potentials in order that brightening occurs without pit formation.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XXII
SIMBOLOGIA	XXIII
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
INTRODUÇÃO	XXIV
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Histórico	1
1.2 Princípios de Funcionamento	2
1.3 Considerações Gerais	3
1.3.1 Efeitos e Vantagens	3
1.3.2 Limitações	5
1.3.3 Aplicações	6
1.3.4 Metais Eletropolidos	7
1.4 Soluções Eletrolíticas para Aços Inoxidáveis ..	8
1.4.1 Efeitos dos Ácidos Sulfúrico e Fosfórico	9
1.4.2 Efeitos da Água	10
1.4.3 Aditivos Orgânicos e seus Efeitos	11
1.5 Variáveis Importantes no Processo	11
1.5.1 Densidade de Corrente	11
1.5.2 Potencial Anódico e Tensão da Célula ...	12
1.5.3 Cátodo	13
1.5.4 Temperatura	14
1.5.5 Tempo	14

1.5.6	Agitação	15
1.6	Mecanismo	16
1.6.1	Reações	23
1.6.2	Pites	23
1.7	Controle e Pesquisa em Eletropolimento	25
1.7.1	Célula de Hull	25
1.7.2	Curva de Polarização Potenciostática Anódica	28
1.7.3	Textura Superficial	31
1.7.3.1	Rugosidade	32
1.7.3.2	Brilho e sua Relação com a Rugosidade	35
II.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
2.1	Etapas do Trabalho Experimental	37
2.2	Materiais Utilizados	38
2.2.1	Corpos-de-prova	38
2.2.1.1	Preparação dos Corpos-de-prova	39
2.2.2	Preparação das Soluções	39
2.2.3	Equipamentos	41
2.3	Ensaio em Célula de Hull	43
2.3.1	Corpos-de-prova	43
2.3.2	Montagem dos Ensaio	43
2.3.3	Metodologia	44
2.4	Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas	48
2.4.1	Corpos-de-prova	48
2.4.2	Montagem para o Levantamento das Curvas	48
2.4.3	Metodologia	49
2.5	Ensaio de Eletropolimento	50

2.5.1	Corpos-de-prova	50
2.5.2	Montagem para os Ensaios de Eletropoli- mento	50
2.5.3	Metodologia	51
2.6	Estudos Complementares	52
2.6.1	Corpos-de-prova	53
2.6.2	Montagens	53
2.6.3	Metodologias	53
2.6.3.1	Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização	53
2.6.3.2	Estudo do Tempo de Eletropoli- mento	54
2.6.3.3	Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica	55
2.6.3.4	Estudo da Estabilidade do Po- tencial	55
2.7	Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	56
2.7.1	1º Método (média ponderada)	56
2.7.2	2º Método (polinômio de 2º grau incom- pleto)	57
2.7.3	3º Método (polinômio de 2º grau comple- to)	58
III.	RESULTADOS	60
3.1	Ensaios em Célula de Hull	60
3.2	Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódi- cas	66
3.3	Ensaios de Eletropolimento	77

3.4	Estudos Complementares	88
3.4.1	Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização	88
3.4.2	Estudo do Tempo de Eletropolimento	93
3.4.3	Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica	95
3.4.4	Estudo da Estabilidade do Potencial ...	103
3.5	Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	104
3.5.1	1º Método (média ponderada)	104
3.5.2	2º Método (polinômio de 2º grau incompleto)	105
3.5.3	3º Método (polinômio de 2º grau completo)	106
IV.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	110
4.1	Ensaio em Célula de Hull	110
4.2	Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas	112
4.3	Ensaio de Eletropolimento	115
4.4	Estudos Complementares	121
4.4.1	Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização	121
4.4.2	Estudo do Tempo de Eletropolimento	127
4.4.3	Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica	127
4.4.4	Estudo da Estabilidade do Potencial ...	129
4.5	Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema $H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$	130
4.6	Considerações Finais	133

V. CONCLUSÕES	136
VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	138
ANEXO: I - Avaliações de Rugosidade Média e Brilho ..	139
II - Cálculos da Eficiência Anódica e da Espes- sura de Camada Superficial Removida	142
III - Programa de Otimização de Misturas	144
IV - Cálculo dos Potenciais das Reações Eletro- químicas	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Representação de uma célula para eletropolimento	2
FIGURA 2	- Representação esquemática da superfície metálica com sua camada de difusão rica em produtos de dissolução anódica ¹³	17
FIGURA 3	- Célula de Hull ⁵³ (267 ml) - a) vista projetada b) vista superior	26
FIGURA 4	- Curva potencial - corrente para um anodo de cobre colocado horizontalmente num banho de 600 g/l de H ₃ PO ₄ ¹³	28
FIGURA 5	- Tipo de relação potencial - corrente usualmente obtido para os aços inoxidáveis e comuns nas soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico ²⁹	30
FIGURA 6	- Elementos de uma superfície usinada ⁵⁵ ... 1 - Comprimento rugosidade; 2 - Comprimento ondulação; 3 - Orientação dos sulcos ; 4 - Amplitude ondulação; 5 - Amplitude rugosidade (altura pico-vale)	31
FIGURA 7	- Perfil real e seus elementos isolados: rugosidade e ondulação ⁵⁵	32
FIGURA 8	- Representação do comprimento de amostragem L e dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média ⁵⁶ .	33

FIGURA 9	- Representação das reflexões da luz em superfícies metálicas polidas e não polidas ¹⁴	35
FIGURA 10	- Secção transversal do aço ABNT 301 (100X), revelando os grãos de austenita equiaxiais.	39
FIGURA 11	- Diagrama com os pontos escolhidos para a preparação das soluções eletrolíticas	40
FIGURA 12	- Montagem para os Ensaios em Célula de Hull.	44
FIGURA 13	- Codificação para análise visual dos painéis de aço ensaiados em Célula de Hull	46
FIGURA 14	- Escala das densidades de corrente (A/ft ²) que atingem os painéis ao aplicar uma corrente de 5A	47
FIGURA 15	- Escala das densidades de corrente (A/dm ²) que atingem os painéis ao aplicar uma corrente de 5A	47
FIGURA 16	- Montagem utilizada para levantamento das curvas de polarização potencioestáticas anódicas	49
FIGURA 17	- Montagem utilizada para realizar os ensaios de eletropolimento	51
FIGURA 18	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 1 (H ₃ PO ₄ = 83,3%; H ₂ O = 16,7%) ..	60
FIGURA 19	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 2 (H ₂ SO ₄ = 92,0%; H ₂ O = 8,0%) ...	61
FIGURA 20	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 3 (H ₃ PO ₄ = 75,0%; H ₂ SO ₄ = 12,5%; H ₂ O = 12,5%)	61
FIGURA 21	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 4 (H ₃ PO ₄ = 55,0%; H ₂ SO ₄ = 12,5%;	

	H ₂ O = 32,5%)	61
FIGURA 22	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 5 (H ₃ PO ₄ = 55,0%; H ₂ SO ₄ = 32,5%; H ₂ O = 12,5%)	62
FIGURA 23	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 6 (H ₃ PO ₄ = 35,0%; H ₂ SO ₄ = 12,5%; H ₂ O = 52,5%)	62
FIGURA 24	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 7 (H ₃ PO ₄ = 35,0%; H ₂ SO ₄ = 32,5%; H ₂ O = 32,5%)	62
FIGURA 25	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 8 (H ₃ PO ₄ = 35,0%; H ₂ SO ₄ = 52,5%; H ₂ O = 12,5%)	63
FIGURA 26	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 9 (H ₃ PO ₄ = 15,0%; H ₂ SO ₄ = 12,5%; H ₂ O = 72,5%)	63
FIGURA 27	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 10 (H ₃ PO ₄ = 15,0%; H ₂ SO ₄ = 32,5%; H ₂ O = 52,5%)	63
FIGURA 28	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 11 (H ₃ PO ₄ = 15,0%; H ₂ SO ₄ = 52,5%; H ₂ O = 32,5%)	64
FIGURA 29	- Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 12 (H ₃ PO ₄ = 15,0%; H ₂ SO ₄ = 72,5%; H ₂ O = 12,5%)	64
FIGURA 30	- Fotomicrografias(31X) dos aspectos observados nos painéis ensaiados em Célula de Hull.	65
FIGURA 31	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 1 (83,3% H ₃ PO ₄ e	

	16,7% H ₂ O) à (50±5)°C	67
FIGURA 32	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 2 (92,0% H ₂ SO ₄ e 8,0% H ₂ O) à (50±5)°C	67
FIGURA 33	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 3 (12,5% H ₂ SO ₄ ; 75,0% H ₃ PO ₄ e 12,5% H ₂ O) à (50±5)°C	68
FIGURA 34	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 4 (12,5% H ₂ SO ₄ ; 55,0% H ₃ PO ₄ e 32,5% H ₂ O) à (50±5)°C	68
FIGURA 35	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 5 (32,5% H ₂ SO ₄ ; 55,0% H ₃ PO ₄ e 12,5% H ₂ O) à (50±5)°C	69
FIGURA 36	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 6 (12,5% H ₂ SO ₄ ; 35,0% H ₃ PO ₄ e 52,5% H ₂ O) à (50±5)°C	69
FIGURA 37	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 7 (32,5% H ₂ SO ₄ ; 35,0% H ₃ PO ₄ e 32,5% H ₂ O) à (50±5)°C	70
FIGURA 38	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 8 (52,5% H ₂ SO ₄ ; 35,0% H ₃ PO ₄ e 12,5% H ₂ O) à (50±5)°C	70
FIGURA 39	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 9 (12,5% H ₂ SO ₄ ; 15,0% H ₃ PO ₄ e 72,5% H ₂ O) à (50±5)°C	71
FIGURA 40	- Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 10 (32,5% H ₂ SO ₄ ; 15,0% H ₃ PO ₄ e 52,5% H ₂ O) à (50±5)°C	71

FIGURA 41 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 11 (52,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 32,5% H_2O) à $(50 \pm 5)^\circ C$	72
FIGURA 42 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 12 (72,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 12,5% H_2O) à $(50 \pm 5)^\circ C$	72
FIGURA 43 - Curva esquemática mostrando as regiões características que se apresentaram nas figuras 31 a 42: (A) e (C) apresentando resistência à passagem de corrente, (B) aumento brusco de corrente e (D) aumento de corrente acompanhado de visível descarga de oxigênio	73
FIGURA 44 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 12,5% H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 ...	74
FIGURA 45 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 32,5% H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 ...	74
FIGURA 46 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 52,5% H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 ...	75
FIGURA 47 - Relação entre teor de água na solução e densidade de corrente da região pseudopassiva da curva de polarização	76
FIGURA 48 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 12,5%	

	H ₂ O e diferentes teores de H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄ ..	77
FIGURA 49	- $\overline{\Delta B_s}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região ativa das curvas de polarização (conf. tabela 5)	81
FIGURA 50	- $\overline{\Delta R_a}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região ativa das curvas de polarização (conf. tabela 5)	81
FIGURA 51	- $\overline{\Delta B_s}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conf. tabela 6).	82
FIGURA 52	- $\overline{\Delta R_a}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conf. tabela 6).	82
FIGURA 53	- $\overline{\Delta B_s}$ do aço eletropolido em potenciais pseudopassivos das curvas de polarização (conf. tabela 7)	83
FIGURA 54	- $\overline{\Delta R_a}$ do aço eletropolido em potenciais pseudopassivos das curvas de polarização (conf. tabela 7)	83
FIGURA 55	- Espessuras de camada superficial removidas δ (μm) do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conf. tabela 6)	84
FIGURA 56	- Fotos comparativas do corpo-de-prova antes (a) e após (b) o ensaio de eletropolimento na solução 5 ($i = 10\text{A}/\text{dm}^2$), mostrando o brilho especular resultante	87
FIGURA 57	- Gráfico comparativo das curvas de polariza-	

	ção potenciostáticas anódicas do aço austenítico e da platina na solução 5	89
FIGURA 58 -	Gráfico comparativo das curvas de polarização potenciostáticas anódicas dos aços austenítico e ferrítico na solução 5	90
FIGURA 59 -	Gráfico comparativo das curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço austenítico, aço comum e níquel na solução 5 ...	91
FIGURA 60 -	Gráfico comparativo das curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço austenítico e do cromo na solução 5	92
FIGURA 61 -	Relação entre tempo de eletropolimento e brilho, incluindo as espessuras de camada removidas (μm), para a solução 5: $i = 10\text{A}/\text{dm}^2$ e $T = (50 \pm 5)^\circ\text{C}$	93
FIGURA 62 -	Relação entre tempo de eletropolimento e rugosidade, incluindo as espessuras de camada removidas (μm), para a solução 5: $i = 10\text{A}/\text{dm}^2$ e $T = (50 \pm 5)^\circ\text{C}$	94
FIGURA 63 -	Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301, realizadas na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos à $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$	95
FIGURA 64 -	Aspectos visuais dos corpos-de-prova eletropolidos na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos à $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$...	96
FIGURA 65 -	$\overline{\Delta B}$ s encontrados nos corpos-de-prova eletropolidos na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos à $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$...	96

FIGURA 66 - $\overline{\Delta}Ras$ (μm) encontradas nos corpos-de-prova eletropolidos na soluçãõ 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos à $(50 \pm 5)^\circ C$	97
FIGURA 67 - Relaçãõ entre eficiênciã anódica e teor de metais dissolvidos na soluçãõ 5	98
FIGURA 68 - Relaçãõ entre eficiênciã anódica e densidade de corrente na soluçãõ 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos	99
FIGURA 69 - Relaçãõ entre espessura de camada removida e teor de metais dissolvidos na soluçãõ 5..	100
FIGURA 70 - Relaçãõ entre condutividade e teor de metais dissolvidos na soluçãõ 5	101
FIGURA 71 - Relaçãõ entre viscosidade e teor de metais dissolvidos na soluçãõ 5	102
FIGURA 72 - Relaçãõ E x t para diferentes densidades de corrente aplicadas. Soluçãõ: 5	103
FIGURA 73 - Gráfico triangular parcial apresentando as $\overline{\Delta}Bs$ do aço eletropolido nas diferentes soluções	108
FIGURA 74 - Gráfico triangular parcial apresentando as $\overline{\Delta}Ras$ do aço eletropolido nas diferentes soluções	108
FIGURA 75 - Diagrama de equilíbriõ potencial - pH do sistema ferro-água à $25^\circ C$ ⁶³	122
FIGURA 76 - Diagrama de equilíbriõ potencial - pH do sistema cromo-água à $25^\circ C$ ⁶³	123
FIGURA 77 - Diagrama de equilíbriõ potencial - pH do sistema níquel-água à $25^\circ C$ ⁶³	123

FIGURA 78 - Regiões do painel em que foram medidas as rugosidades e os brilhos antes dos ensaios.	139
FIGURA 79 - Regiões do disco em que foram medidas as rugosidades médias	140

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	- Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 301	38
TABELA 2	- Teores em massa e em moles dos componentes das soluções	41
TABELA 3	- Materiais e aspectos analisados nas curvas de polarização	54
TABELA 4	- Proporções dos componentes de cada ponto sugerido por Cornell	57
TABELA 5	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento. Soluções: (2.2.2). Dens. corr.: região ativa da curva de polarização (d.c. Ativa) ...	78
TABELA 6	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento. Soluções: (2.2.2). Dens. corr.: região transpassiva da curva de polarização (d.c. Transp.) - 10A/dm ²	79
TABELA 7	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento. Soluções: (2.2.2). Potencial: região pseudopassiva da curva de polarização	80
TABELA 8	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento utilizados no cálculo da média ponderada ..	104
TABELA 9	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento. Dens. corr.: 10A/dm ²	105
TABELA 10	- Resultados dos Ensaios de Eletropolimento utilizados na estimativa do ponto ótimo ...	107

SIMBOLOGIA

ΔRa	=	variação de rugosidade média
ΔB	=	variação de brilho
$\overline{\Delta Ra}$	=	média da variação de rugosidade média
$\overline{\Delta B}$	=	média da variação de brilho
i	=	densidade de corrente
E	=	potencial
E°	=	potencial padrão
E_{corr}	=	potencial de corrosão
Δm	=	variação de massa
ϵ	=	eficiência anódica, $\bar{\epsilon}$ = média
δ	=	espessura de camada superficial removida, $\bar{\delta}$ = média
t	=	tempo
dc_{Ativa}	=	densidade de corrente referente à região ativa da curva de polarização
$dc_{Transp.}$	=	densidade de corrente referente à região transpassiva da curva de polarização
RL	=	regressão linear
CC	=	coeficiente de correlação entre os pontos experimentais e a curva obtida por regressão linear
MD	=	metais dissolvidos
γ	=	viscosidade

INTRODUÇÃO

O eletropolimento se constitui num dos mais eficazes métodos de acabamento superficial de peças metálicas, tendo por objetivo principal a obtenção de uma superfície lisa e brilhante. O processo é amplamente utilizado na indústria, pois além de econômico, possui inúmeras vantagens - a superfície resultante está em sua melhor forma de resistência à corrosão, é livre de tensões, possui as mesmas propriedades do interior do metal e é quimicamente limpa.

O processo consiste em fazer da peça o anodo de uma célula eletrolítica, onde as soluções e condições operacionais são cuidadosamente determinadas. Existem várias teorias tentando explicar o mecanismo atuante, mas há um consenso entre os pesquisadores de que existe a formação de um filme polarizante na superfície, sendo este o responsável pelo abrilhantamento. A composição deste filme, no entanto, que depende do potencial e da composição da solução, é ainda motivo de discussão.

Este trabalho procura otimizar as soluções eletrolíticas baseadas em ácidos sulfúrico e fosfórico, e esclarecer alguns aspectos para um melhor entendimento do processo.

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Histórico

A descoberta do eletropolimento ocorreu no início do século, acreditando-se que os primeiros efeitos tenham sido observados no ouro, em 1907, e na prata, em 1910¹. Madsen, em 1925, também observou os efeitos do eletropolimento quando tentava obter superfícies de aço altamente aderentes, usando para isso, tratamento anódico em ácido sulfúrico 90%².

As primeiras investigações sistemáticas, conduzindo para aplicações práticas, foram feitas por Jacquet em 1930. Ele realizou análises metalográficas, em cobre, sem fazer uso do método tradicional de polimento mecânico^{3,4}. Os resultados publicados em 1935 chamaram a atenção do mundo metalúrgico, sendo rapidamente estendidos para muitos outros metais e ligas^{5,6}.

As soluções eletrolíticas, utilizadas nas primeiras investigações, eram a base de ácidos sulfúrico, fosfórico, acético e perclórico em solução aquosa ou alcoólica, sendo estes ainda hoje os principais constituintes dos banhos de eletropolimento¹.

O grande interesse pelo método em diversas áreas, tem levado muitos pesquisadores à busca dos fenômenos que ocorrem durante o processo, bem como das melhores soluções e condições operacionais. O processo, com o seu aprimoramento, tem tido

grande aceitação industrial, principalmente na Europa, Japão e Rússia.

1.2 Princípios de Funcionamento

O eletropolimento baseia-se no princípio da eletrodeposição, sendo no entanto os átomos metálicos removidos do reticulado ao invés de depositados ^{7,8,9}.

O processo consiste em fazer da peça a ser eletropolida o anodo de uma célula eletrolítica, como mostra a figura 1. Esta deve conter uma solução adequada, onde a corrente elétrica aplicada remova os átomos metálicos da superfície ^{4,10,11} de modo seletivo ^{12,13} e em uma taxa controlada ⁸.

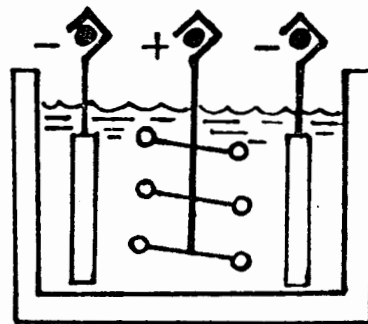


Figura 1 - Representação de uma célula para eletropolimento ¹⁴.

Acredita-se que no polimento anódico atuem dois processos: alisamento e abrilhantamento. A distinção entre eles é comum na literatura, sendo o primeiro resultante da eliminação da rugosidade superficial maior do que $1\mu\text{m}$ e o último da rugosidade menor do que $1\mu\text{m}$ ⁴.

Edwards introduziu os termos macroalisamento e microalisamento para alisamento e abrilhantamento anódico, respectivamente ^{4,13}. O macroalisamento resulta da dissolução mais rápida dos picos da superfície metálica e o microalisamento resulta da supressão da influência de defeitos superficiais e orientação cristalográfica no processo de dissolução ^{4,15,16}.

Durante o processo de eletropolimento forma-se um filme altamente polarizante sobre o anodo, e é este filme o principal responsável pelo alisamento e abrilhantamento. O tipo e natureza deste filme, e as condições operantes, determinam se o polimento e o abrilhantamento ocorrem simultaneamente ou não ^{7,17}. Isto significa que o brilho nem sempre implica em alisamento e, alternativamente, o alisamento pode existir sem o brilho ^{2,4,7,18,19,20}.

1.3 Considerações Gerais

1.3.1 Efeitos e Vantagens

O polimento mecânico deforma as camadas externas do aço inoxidável para obter o alisamento. Estas camadas frequentemente incluem carepas dos tratamentos à quente, bolsas de ar, impurezas ou mesmo fragmentos do próprio aço. O eletropolimento, por outro lado, deixa o aço inoxidável em sua melhor forma de resistência à corrosão, pois o mesmo remove as camadas externas

e alisa a superfície ^{3,21}.

O aço inoxidável contém inclusões metálicas e não metálicas que são inevitavelmente introduzidas durante a sua manufatura. Segundo Bershanskaya ²² e Schwartz ¹¹, o polimento mecânico não somente falha na remoção destas inclusões, como tende a empurrá-las para o interior da peça. A ação do eletropolimento, por outro lado, remove tais inclusões, deixando a superfície quimicamente limpa e, conseqüentemente, mais resistente à corrosão.

Faust ^{23,24} considera a superfície eletropolida essencialmente equipotencializada. Assim, somente um número mínimo de células de corrosão (ou nenhum) deve se formar, porque as diferenças galvânicas locais, devido à tensão superficial, foram eliminadas.

Para Kiefer ²⁵, a resistência à corrosão dos metais eletropolidos não está diretamente ligada ao processo, pois o mesmo não produz uma superfície passivada. As superfícies produzidas pelo eletropolimento são extremamente limpas e lisas, o que faz com que a tensão superficial seja menor em relação às superfícies mecanicamente acabadas, resultando assim, em menor aderência de impurezas.

As dificuldades no polimento mecânico do aço inoxidável são maiores devido ao seu aspecto empastante. O processo requer equipamentos especiais e um tempo excessivo de tratamento, podendo ocasionar sobreaquecimentos locais (devido a sua pouca condutividade térmica) e, conseqüentemente, a quebra do filme protetor formado ^{5,26}. Faust ^{17,27} diz que essas camadas sobreaquecidas são caracterizadas pela presença de ranhuras e camadas

amorfas ou pseudoamorfas, as quais são comumente chamadas de "camadas de Beilby" ^{1,13,19}. O eletropolimento, por outro lado, não possui regiões afetadas pelo calor e portanto, a superfície resultante possui uma estrutura verdadeiramente cristalina.

A superfície eletropolida é praticamente livre de distorções metálicas, apresentando a verdadeira estrutura de grãos e propriedades correspondentes ao interior do metal. Já o polimento mecânico mostra distorções superficiais, tornando praticamente impossível o preparo mecânico de um aço inoxidável para análise metalográfica ^{6,28}.

Uma das vantagens do polimento eletrolítico é a facilidade de produção em massa, principalmente de artigos de formas complexas, os quais, no polimento mecânico, exigem mão-de-obra especializada e um tempo excessivo de tratamento ²⁹. O processo eletrolítico possui um baixo custo e o acabamento resultante é mais durável que o acabamento mecânico ²².

Outra vantagem interessante do eletropolimento é o aumento da capacidade de deformação plástica de alguns materiais ¹.

1.3.2 Limitações

Como em todos os processos, no eletropolimento também existem limitações, sendo as mais comuns citadas a seguir ⁶:

- em superfícies muito grandes e planas, o processo não é muito eficaz devido às dificuldades na distribuição de corrente;

- em estruturas multifásicas, as diferentes fases po-

dem ter diferentes potenciais de dissolução eletroquímica, evitando assim o eletropolimento uniforme;

- porosidades e vazios, presentes na estrutura metálica, podem ser acentuados com o processo, enquanto que o polimento mecânico cobre tais defeitos.

Os defeitos mais comuns encontrados em superfícies eletropolidas são as ondulações superficiais, os altos relevos de partículas de carbonetos e os ataques das inclusões não metálicas ²⁸. No entanto, muitos defeitos superficiais e limitações do processo podem ser evitados ao estabelecer as condições ótimas de tratamento.

1.3.3 Aplicações

Segundo Cobb^{3,8,21}, o uso do processo pode ser dividido em duas classes: decorativa e funcional. O processo é mais usado em artigos que apresentam formas altamente contornadas e complicadas e em secções finas e delicadas, onde o tratamento mecânico é dificultado.

O eletropolimento possui inúmeras aplicações, sendo mais amplamente utilizado nos seguintes casos:

- na obtenção de superfícies brilhantes e/ou lisas;
- na obtenção de superfícies quimicamente limpas e antiaderentes (para propósitos científicos e medicinais);
- para melhorar a resistência à corrosão e/ou à fadiga;

- na remoção de pequenas rebarbas;
- no preparo de superfícies para posterior eletrodeposição, sendo o depósito menos poroso, mais uniforme e mais intimamente ligado à base do metal do que quando preparado mecanicamente ^{23,26}.
- no preparo de superfícies para análise microscópica;
- no preparo de superfícies para posterior anodização ou recobrimento por conversão;
- para remover camadas superficiais tensionadas e perturbadas, causadas pelo corte ou pelos acabamentos abrasivos.

1.3.4 Metais Eletropolidos

Muitos metais e ligas podem ser eletropolidos, apresentando melhores resultados os que possuem estruturas mais homogêneas e de pequenos grãos. O aço inoxidável, devido a sua estrutura metalúrgica, responde perfeitamente ao processo, sendo o material metálico mais amplamente usado em eletropolimentos industriais. Latões, ligas de alumínio, de cobre, de níquel-prata e outras ligas de níquel também respondem bem ao processo; já o aço carbono produz uma superfície pouco brilhante quando eletropolida ^{11,23,29,30}.

Outros pesquisadores ²⁸ afirmam que os aços de baixo carbono e de baixa liga podem ser eletropolidos com um grau de perfeição comparável ao obtido por meios mecânicos, ao passo que os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos podem ser eletropolidos com um grau de perfeição difícil de obter mecanicamente.

1.4 Soluções Eletrolíticas para Aços Inoxidáveis

As melhores soluções eletrolíticas, utilizadas no eletropolimento do aço inoxidável, envolvem ânions relativamente grandes e de pequena eletrocarga. Existem várias soluções deste tipo, mas as que apresentam os melhores resultados estão baseadas no sistema ácido sulfúrico-ácido fosfórico-água ^{23, 27, 31, 32}.

Segundo Wernick², Faust²⁷ e Kiefer²⁵, soluções baseadas em ácido fosfórico podem produzir bons eletropolimentos, requerendo baixas densidades de corrente. Segundo Faust³³, soluções baseadas em ácido sulfúrico podem eletropolir alguns aços inoxidáveis, mas requerem altas densidades de corrente ($\approx 270 \text{ A/dm}^2$) e os resultados não são uniformes.

O eletropolimento nos ácidos sulfúrico e fosfórico separados não tem valor comercial, mas a mistura de ambos é a mais utilizada nas indústrias, apresentando grande estabilidade, baixa resistência elétrica e baixo custo ^{5,17}.

Para obter um polimento eficiente, um filme concentrado de produtos de dissolução deve se formar próximo ao anodo, sendo a formação desse filme facilitada pela alta viscosidade e pela alta densidade da solução ³⁴.

As soluções baseadas nos ácidos sulfúrico e fosfórico devem ser operadas à quente para melhor desempenho, sendo preferível que o conteúdo de ácido fosfórico seja maior do que 50%

(em peso). Estas soluções possuem grande vida útil (vários anos), sendo esta dependente da razão H_2SO_4/H_3PO_4 e da concentração e estado de oxidação dos metais dissolvidos^{5,33}.

1.4.1 Efeitos dos Ácidos Sulfúrico e Fosfórico

Segundo Wernick², nas soluções de ácido sulfúrico, os sulfatos formados são muito menos solúveis do que os correspondentes fosfatos formados nas soluções de ácido fosfórico. Logo, a camada de sulfatos que se forma próximo ao anodo não é tão viscosa e, conseqüentemente, o gradiente de concentração não é tão abrupto.

Nas soluções de ácido fosfórico, os fosfatos solúveis eventualmente aumentam a resistência da solução, necessitando elevar-se gradualmente a tensão para obter-se a densidade de corrente desejada. Esta queda de tensão pode resultar numa deterioração progressiva da solução e provavelmente, por esta razão, a vida da solução de ácido fosfórico seja marcadamente menor do que da solução de ácido sulfúrico. Faust³³, por outro lado, considera de vida mais longa as soluções com maior teor de ácido fosfórico.

Segundo West¹⁶, no eletropolimento do aço inoxidável, os ácidos sulfúrico e fosfórico atuam como contaminantes e promotores da camada de difusão, sendo que o último ainda atua como passivador.

Young e Brytczuk³⁵ acreditam que o ácido sulfúrico na solução evita o ataque químico do ferro pelo ácido fosfórico.

1.4.2 Efeito da Água

A corrosão do metal ocorre em ácidos diluídos, assim os banhos de eletropolimento geralmente consistem de misturas de ácidos concentrados. Alguma água, contudo, é desejada para aumentar a condutividade elétrica da solução e, conseqüentemente, reduzir a tensão necessária para o eletropolimento. Por outro lado, um excesso de água permite que o ácido sulfúrico ataque quimicamente o aço ^{19,35,36}.

A relação entre potencial aplicado e densidade de corrente, para o eletropolimento do aço inoxidável depende do conteúdo de água na solução. Um aumento da água resulta num aumento de densidade de corrente para o mesmo potencial aplicado ^{31,36,37}. Logo, baixos teores de água implicam em baixas densidades de corrente e portanto em baixos custos ^{17,27}.

Landolt⁴ acredita que esta diminuição de corrente, com o teor de água, esteja ligada à diminuição da concentração dos íons metálicos produzidos anodicamente ou, em certas soluções (como de ácido fosfórico), seja devido ao aumento da viscosidade.

Gunther e Schulze, citados por Wernick², mostraram que em soluções concentradas de ácido sulfúrico, a maior parte dos metais formavam filmes contínuos em sua superfície, enquanto que, em soluções menos concentradas, formavam filmes descontínuos de mesma composição.

1.4.3 Aditivos Orgânicos e seus Efeitos

Substâncias orgânicas, como glicerol, álcool, éter e outros, podem fazer parte de algumas soluções eletrolíticas. Wernick² acredita que estas substâncias (ou seus produtos de decomposição) controlam a estrutura física do filme, mantendo assim, as condições superficiais do metal para polimento. Segundo Zmeskal⁵, estas substâncias afetam a condutividade do filme anódico e retardam o pite localizado.

Os aditivos orgânicos, no entanto, apresentam desvantagens, pois são alterados pela oxidação e perdidos pela evaporação; assim, soluções comerciais modernas tendem a ser misturas de ácidos inorgânicos sem aditivos orgânicos³⁶.

1.5 Variáveis Importantes no Processo

1.5.1 Densidade de corrente

No eletropolimento, a densidade de corrente pode variar dentro de uma faixa relativamente grande³⁷. Segundo Faust²⁴ e Schwartz¹¹, as ligas de aço das séries 200 e 300 podem ser eletropolidas em densidades de corrente tão baixas como 5 A/dm² e tão altas como 55 A/dm². As baixas densidades de corrente requerem baixas temperaturas, mas por outro lado, requerem longos tempos de tratamento^{5,24,27}. Evita-se trabalhar em baixas densidades de corrente nas soluções contendo ácido sulfúrico, pois este ataca o anodo⁹.

Segundo Young e Brytczuk²⁶, a densidade de corrente deve ser ajustada para dar uma condição entre a passividade e a

corrosão da superfície anódica.

Existe uma densidade de corrente crítica, abaixo da qual o polimento não pode ocorrer, independentemente do tempo de tratamento, pois o processo de difusão, neste caso, excede a taxa de formação do filme pobremente condutor, permitindo assim a dissolução cristalográfica do anodo. Esta dissolução resulta em uma superfície "atacada" ^{2,5,19,35}. Já densidades de corrente acima da densidade de corrente crítica não rompem o efeito do polimento ²⁶, mas segundo Wernick² e Meyer²⁸, se essas forem muito altas podem gerar pites.

Segundo Krishnan e seus colaboradores³⁸, a refletividade especular aumenta com a densidade de corrente, tendendo a estabilizar em densidades de corrente suficientemente altas.

Spiro, em seus trabalhos, observou que o alisamento e o abrilhantamento ocorriam em densidades de corrente diferentes ³⁶.

1.5.2 Potencial Anódico e Tensão da Célula

A taxa de reação anódica aumenta com o potencial ³⁹. Segundo Hoar⁴⁰, os melhores brilhos são alcançados em altos potenciais anódicos, pois nestes, o filme sólido compacto, que se forma na superfície anódica, está em maior contato com o metal. Isto ocorre, pois os ânions no filme são forçados contra o metal pelo intenso campo eletrostático.

No eletropolimento do aço a tensão da célula pode variar entre 4 e 25V ^{25,26}. Além da razão SO_4^{2-}/PO_4^{3-} , acidez total

e viscosidade, outras variáveis influenciam a tensão da célula, como temperatura, distância anodo-cátodo, densidade de corrente anódica e catódica, corrente total, presença ou ausência de crostas de sal no cátodo, concentração de metais dissolvidos, agitação e outros ⁴¹.

1.5.3 Cátodo

Dependendo da temperatura e do tipo de solução eletrolítica utilizada, usam-se diferentes tipos de cátodo²³. Eles podem ser feitos de aço inoxidável, aço carbono, cobre, grafite, chumbo^{7,28,41} ou outro material que seja eletricamente condutor e inativo na solução de eletropolimento ⁵.

O chumbo é o mais amplamente utilizado como cátodo, apresentando grande vida útil; já outros materiais apresentam algumas restrições. O aço inoxidável, por exemplo, não deve ser utilizado em soluções contendo ácido sulfúrico, e o cobre em soluções contendo ácido crômico ¹¹.

A distância entre o anodo e o cátodo deve ser cuidadosamente determinada se um brilho uniforme é desejado ²⁵. Esta depende da solução eletrolítica, da densidade de corrente e do material a ser polido ⁴². Uma pequena distância é algumas vezes prejudicial, porque a ação do eletropolimento é maior nos pontos de maior densidade de corrente. Para uma peça de forma irregular, quanto maior a distância anodo-cátodo, mais uniforme é o acabamento ⁷.

Meyer e seus colaboradores²⁸, ao realizar ensaios de eletropolimento com os cátodos em diferentes posições em rela-

ção à peça (acima, abaixo e ao lado), concluíram que a posição do cátodo não mudava o resultado final.

A forma e a área do cátodo também são importantes, quando um brilho uniforme é desejado ²⁵. A razão da área catódica para área anódica deve ser no mínimo 2:1 ^{7,11}; já Zmeskal⁵ acredita que a área catódica deva ser cerca de 10 a 20 vezes a área anódica.

1.5.4 Temperatura

As soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico são operadas à quente para melhor desempenho ⁵. Quando o brilho é o resultado desejado, deve-se usar altas temperaturas, as quais diminuem a polarização e aumentam a taxa de difusão, produzindo assim altas taxas de remoção do metal ^{7,9,33,38,43}. Por outro lado, um excessivo aumento de temperatura conduz ao ataque do aço ^{19,35}.

Como as soluções baseadas em ácidos sulfúrico e fosfórico são higroscópicas, devem ser mantidas em temperaturas acima de 50°C ou cobertas, para manter o teor de água constante ^{24,30}.

1.5.5 Tempo

No polimento mecânico, o tempo necessário para dar o acabamento final aumenta rapidamente com o tamanho da peça, mas no eletropolimento este fator é indiferente ²⁸.

O tempo de eletropolimento depende do brilho deseja-

do, da forma e estado superficial inicial das peças, da densidade de corrente aplicada e da temperatura e composição do banho.

Segundo Jumer⁷, altas temperaturas e densidades de corrente diminuem o tempo de eletropolimento, e segundo Faust¹⁷, superfícies rugosas requerem mais tempo do que superfícies relativamente lisas.

O tempo econômico para obtenção do brilho varia de 1 à 15 minutos, podendo ser maior quando um alisamento adicional é requerido^{30,33}.

Young e Brytczuk²⁶ acreditam que quando a superfície é nivelada a taxa de corrosão deve ser igual em todos os pontos e, por isso, o aumento no tempo não deve afetar o polimento obtido.

1.5.6 Agitação

O eletropolimento é acompanhado pela descarga de oxigênio, a qual se concentra em pontos favoráveis, cantos ou arestas, causando redução da espessura do filme anódico e, como consequência, trilhas de evolução gasosa ocorrem, riscando a superfície. Segundo Faust⁴¹, Jumer⁷ e Zmeskal⁵, a agitação evita que esta evolução ocorra em uma trajetória estacionária. Segundo Neufeld, Southal³¹, Silva⁴⁴ e Rasmussen⁴⁵, a agitação altera as camadas de difusão nas proximidades do metal, não permitindo a formação de gradientes de concentração, favorecendo assim a exposição do metal ao ataque.

A agitação constante da solução eletrolítica pode minimizar as ondulações superficiais que possam surgir em superfícies eletropolidas ^{1,2,23,46}. Esta ondulação será mínima quando a agitação for rápida e causar movimentos irregulares da solução eletrolítica em contato imediato com a peça ²⁸.

Segundo Zmeskal⁵, a agitação é indesejável quando o polimento é feito em superfícies planas.

A agitação pode ser realizada através da rotação do anodo ou do cátodo, ou através da movimentação do banho, a qual pode ser feita mecanicamente ou a ar ^{1,7,41}.

1.6 Mecanismo

Existem várias teorias que procuram explicar o fenômeno que ocorre durante o eletropolimento, sendo as mais amplamente difundidas comentadas a seguir.

A formação de superfícies altamente polidas e lustrosas está associada à presença de um filme polarizante sobre a superfície do metal durante o processo de ataque anódico. A natureza deste filme é tal, que o ataque seletivo das várias fases presentes na liga é minimizado ^{17,27}.

Durante o eletropolimento, podem ocorrer dois tipos de filmes: gasoso ou líquido, o primeiro sendo geralmente oxigênio, e o último uma camada viscosa composta de produtos de dissolução anódica ^{6,19}. Epelboin, citado por Nicoletti⁴⁷, coloca que esta camada pode ser formada por sais, óxidos ou íons adsorvidos, sendo o tipo dependente do anodo, da natureza da

solução e da tensão aplicada.

Jacquet, citado por Wernick², considera que a camada viscosa, formada na superfície metálica, é mais espessa nas depressões, com correspondente passividade local, e mais delgada nas projeções, sendo estas mais facilmente expostas à ação eletrolítica, sofrendo maior dissolução, como mostra a figura 2.

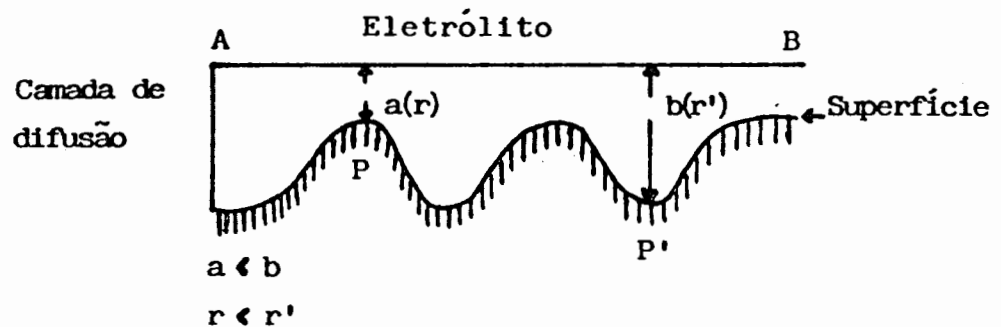


FIGURA 2 - Representação esquemática da superfície metálica com sua camada de difusão rica em produtos de dissolução anódica¹³.

Este fenômeno resulta em superfícies polidas, sendo esta teoria confirmada por Hoar⁵, Young, Brytczuk^{26, 35}, Zmeskal⁵, Faust²³, Blum¹⁸, Silman¹⁹, Gravila⁴⁸, Wernick², e Wells²⁹. Faust coloca ainda que a remoção do metal ocorre sob condições pseudopassivas e de alta polarização¹³.

Jacquet chama a camada viscosa, formada por produtos de dissolução anódica, de camada de difusão e esclarece que es-

ta teoria não é considerada satisfatória para eletropolimentos em escala microscópica desde que a diferença de espessura ($b - a$), conforme figura 2, é insuficiente para dar uma resistividade suplementar efetiva $r' - r$ ¹³.

A formação da camada viscosa é atribuída à lenta difusão do material anódico dissolvido na solução. A remoção deste material por difusão está associada ao movimento dos íons H^+ , os quais são considerados os principais responsáveis pelo fluxo de corrente^{45, 46}.

Para Elmore⁴⁹ e Lorking²⁰, a difusão dos íons metálicos do anodo para a solução - gradiente de concentração - é a controladora do processo de dissolução e não a resistência da camada de difusão. Elmore acredita que este gradiente introduz uma f.e.m. contrária na célula, que tende a limitar a corrente através da mesma. Como o gradiente de concentração é maior nas projeções e menor nas depressões, o macropolimento (remoção das macroirregularidades) é atingido⁴⁶.

Para Hoar^{15,40,50}, o alisamento é, em parte, um fenômeno puramente geométrico e, em parte, causado pela camada de difusão, através da qual os produtos de dissolução anódica difundem mais rapidamente das projeções, onde a camada é mais fina, do que das depressões.

Já o abrilhantamento é causado pela presença de um filme sólido compacto na superfície anódica, o qual remove cátons ao acaso do retículo metálico e libera-os para a camada de difusão (localizada em sua superfície externa) tão logo eles chegam, assim permanecendo em estado estacionário. A remoção

destes cátions do retículo é governada pela disponibilidade de vacâncias catiônicas no filme sólido, e não pela posição dos átomos no retículo. Este filme sólido compacto é um óxido contaminado, contendo ânions da solução, de condutividade catiônica relativamente alta.

Tousek⁵¹ complementa dizendo que se o transporte iônico através do filme de óxido for substancialmente maior do que a difusão através da camada viscosa, a difusão é a controladora do processo. Se o transporte de íons através do filme de óxido for mais lento, o metal passiva e não ocorre polimento. Para o autor, a camada viscosa tem duas funções:

- afeta a taxa do processo de difusão e a resistência à polarização, de tal modo que o resultado final consista em nivelamento;

- condiciona a alta taxa de dissolução do anodo.

Assim como Hoar e Tousek, West¹⁶ também considera a coexistência do filme passivante e da camada de difusão, mas acredita que o abrilhantamento somente ocorre quando a taxa determinante do processo for a difusão através do filme de óxido passivante, onde a dissolução é determinada pela chegada ao acaso de vacâncias na interface metal/óxido. O autor também acredita que, no início da passividade, a maior parte das soluções eletrolíticas conduzem à formação de uma espessa camada de difusão rica em cátions do metal - camada de Jacquet - cuja função é a de promover nivelamento superficial.

Wells²⁹ concorda com a formação de um óxido e uma camada viscosa durante o eletropolimento, e afirma que a taxa do

processo é determinada pela taxa de formação e dissolução do óxido, sendo esta controlada pela difusão.

Segundo Evans e Whitwham, citados por Rasmussen⁴⁵, durante o eletropolimento ocorre uma passivação nas depressões da superfície anódica devido à maior estagnação do anólito, sendo as projeções mais propensas à dissolução, resultando em alisamento superficial. Jacquet¹ acha esta teoria incompatível, porque as depressões superficiais também estão sujeitas à dissolução durante o eletropolimento.

Jacquet afirma que o micropolimento (remoção das microirregularidades) precede o macropolimento (remoção das macroirregularidades), justificando assim o surgimento de brilho em superfícies ainda rugosas, o que também é confirmado por Lorking²⁰ e Schwartz¹¹.

Tegart e Vines*, ao eletropolirem o ferro em soluções de ácido sulfúrico, consideraram que o processo anódico envolvia sucessivos estágios de ativação e passivação, sendo esta teoria confirmada por vários outros trabalhos experimentais. A formação transitória de um filme sólido pode contribuir ao macropolimento, uma vez que o filme nas projeções é mais solúvel. Yamaguchi*, também observou que as projeções tornavam-se arredondadas após a formação e remoção do filme de óxido.

A teoria da formação transitória de um filme sólido não contraria a teoria de aceptores proposta por Edwards, que diz que a camada viscosa atua como uma peneira para a chegada de aceptores (ânions ou moléculas de água) à superfície. Ele acredita que, em muitas soluções de eletropolimento, a dissolu-

* citado por Jacquet¹

ção do metal resulta na formação de íons complexos, sendo o conceito de aceptores nestes casos aplicável^{1,46}.

Wagner*, através da análise matemática de um processo de eletropolimento ideal, baseado num mecanismo de difusão de aceptores, concorda com as observações de Edwards e com o micropolimento ocorrendo antes do macropolimento.

Halfawy* acredita que a difusão dos íons metálicos não é o principal fator controlador da dissolução do anodo, mas a distribuição dos ânions sobre as projeções e depressões da superfície, sendo esta distribuição dependente do campo elétrico e da viscosidade.

Alguns investigadores⁶ consideram que, para um bom eletropolimento, a solução deve conter um íon acceptor (fator controlador) que reaja facilmente com os íons metálicos e que forme um filme anódico saturado com o sal do metal dissolvido. Para obter bons resultados, as transferências de massa do acceptor no filme e do composto acceptor - metal dissolvido fora do filme devem estar em estado estacionário.

Darmois e seus colaboradores* desenvolveram a teoria do polimento envolvendo a adsorção de ânions do eletrólito no anodo. Este estudo foi feito com ácido perclórico e seus sais onde, em condições de eletropolimento, o anodo fica recoberto por uma fina, mas compacta camada de íons ClO_4^- , os quais são capazes de formar um campo eletrostático suficientemente intenso para desprender os íons metálicos da superfície.

* citado por Jacquet¹

Rasmussen⁴⁵ coloca que as teorias de Jacquet e de Darmois não se contradizem, sendo possível que na realidade ocorra uma associação de ambas.

Enquanto o macroalisamento pode ser alcançado sob controle ôhmico ou sob controle de transporte, somente a última condição leva ao microalisamento.

Muitas investigações recentes, acerca do mecanismo do eletropolimento, foram realizadas com o sistema cobre-ácido sulfúrico. Tem-se observado que o plateau de corrente (característico da curva de polarização do cobre) é limitado pelo transporte de massa, sendo a identificação das espécies limitantes dificultada devido à complexidade das reações. Elmore⁴⁹ e vários outros pesquisadores acreditam que a difusão do íon Cu^{2+} , a partir do anodo, seja o fator limitante do processo; já Edwards* acredita que a difusão do ânion acceptor, em direção ao anodo, seja o fator limitante.

Ponto e Landolt³², ao realizarem o processo com o sistema cromo - ácido sulfúrico - ácido fosfórico, concluíram que o eletropolimento só é alcançado se a dissolução ocorre sob controle do transporte de massa, atuando como fator limitante do processo, o transporte dos produtos anódicos da superfície para a solução.

Outros estudos sobre processos de transporte foram realizados por Epelboin, o qual atribuiu o efeito do eletropolimento à existência de uma camada anidra⁴.

* citado por Jacquet¹.

1.6.1 Reações

A química da dissolução anódica durante o polimento é muito complexa e difícil de estudar, pois é possível que os compostos encontrados, através de análise química, não sejam aqueles que ocorrem durante o processo ¹.

Segundo Faust^{24,33}, o aço inoxidável 18-8, eletropolido na solução ácido fosfórico - ácido sulfúrico, sofre as seguintes reações: o ferro dissolve na valência 3+, o níquel na valência 2+ e o cromo na valência 6+. Em uma certa densidade de corrente, o ferro é reduzido a 2+ e o cromo a 3+. Os íons Fe^{3+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} são solúveis, e praticamente todo o níquel e 20-50% do íon Fe^{2+} precipitam como sulfato monohidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

O mecanismo do eletropolimento é bastante complexo, pois envolve dois processos: alisamento e abrilhantamento. A dificuldade de analisar os fenômenos que ocorrem durante o processo é um dos motivos de tanta controvérsia entre os pesquisadores.

1.6.2 Pites

Hoar⁴⁰ faz um paralelo entre corrosão por pites e eletropolimento dizendo que, em qualquer caso, a dissolução anódica ocorre através de um filme sólido compacto de óxido contaminado. Assim, dependendo se a contaminação deste filme, por ânions da solução, for geral ou localizada, resultará, respectivamente, em polimento e corrosão por pites.

Para Hoar⁴⁰ e Landolt⁴, um anodo que apresenta passividade e pites consiste de duas zonas anódicas operando em paralelo a potenciais bastante próximos. A densidade de corrente em uma zona diminui, porque o filme ali tem baixa condutividade, e na outra aumenta, podendo resultar em abrilhantamento se mantido a um potencial suficientemente alto. Isto ocorre pois, em altos potenciais, os pites aumentam em tamanho e número até a união lateral dos mesmos, resultando em abrilhantamento de toda a superfície.

Inclusões não metálicas, vazios no metal, ou ambos associados, podem dar origem aos pites. Outra origem são as bolhas de gás evoluídas anodicamente, as quais aderem na superfície, preferencialmente em contornos de grão e em regiões imperfeitas do filme, perturbando a camada de difusão local^{4, 31}. Grandes evoluções podem resultar em superfícies riscadas e ranhuradas, principalmente em soluções altamente viscosas³⁶.

Neufeld e Southall³¹, ao eletropolirem o aço inoxidável austenítico em soluções concentradas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, observaram que os defeitos eram irregulares e de forma angular. Isto provavelmente seja atribuído ao ataque superficial devido à quebra do filme de polimento. Quando a solução era diluída, os pites eram associados com a evolução gasosa, mostrando-se arredondados e internamente polidos. Isto estabelece que o pite, provocado pelo gás, é um fenômeno sobreposto ao processo de eletropolimento e não necessariamente envolve uma quebra das condições superficiais, as quais sustentam o polimento.

O interior dos pites de corrosão pode ser cristalograficamente atacado ou brilhante, dependendo das condições, estando o último geralmente associado à formação de um filme de sal no seu interior ⁴.

Para evitar o pite é essencial que as soluções não sejam diluídas e que uma densidade de corrente, relativamente alta, seja mantida sobre toda a superfície. O pite ocorre mais facilmente quando a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ é maior do que 1, e quando a acidez total é menor do que 80% ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) ^{18,41}.

Os pites provocados pelo gás podem ser reduzidos com o envelhecimento da solução, com o aumento do tempo de tratamento ou com a agitação da solução ³¹.

1.7 Controle e Pesquisa em Eletropolimento

1.7.1 Célula de Hull

A Célula de Hull foi descrita pela primeira vez em 1939, por Richard O. Hull. É uma miniatura de um tanque para eletrodeposição, com uma particularidade: sua secção plana é trapezoidal, como pode ser visto na figura 3 ⁵³.

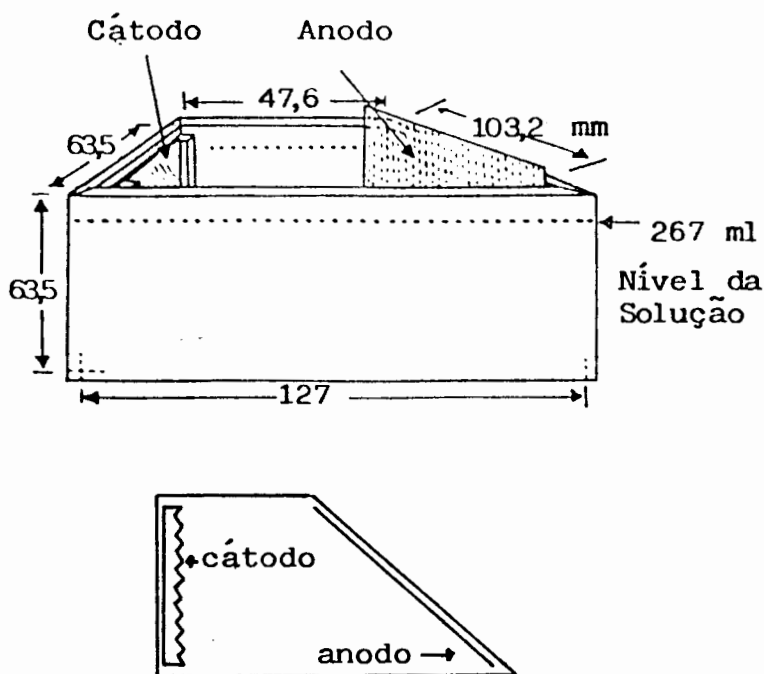


FIGURA 3 - Célula de Hull⁵³ (267 ml) - a) vista projetada
b) vista superior

Comercialmente as células são manufaturadas com capacidades padronizadas: 250 ml, 267 ml, 320 ml, 534 ml e 1000 ml. A forma e as dimensões da célula são importantes, pois todos os cálculos referentes à distribuição de corrente elétrica primária estão nelas baseados.

Hull desenvolveu uma função logarítmica para determinar as densidades de corrente que atingem as diferentes regiões do anodo, para uma determinada corrente aplicada:

$$i = I (C_1 - C_2 \log D) \quad (1.1)$$

onde:

i = densidade de corrente (A/ft^2)

I = corrente total aplicada (A)

D = distância (in) no anodo, a partir da extremidade mais próxima do cátodo (no eletrolimento)

C_1 e C_2 = constantes que dependem da natureza da solução.

Hull determinou estas constantes para um certo número de soluções e verificou que os seus valores variavam pouco, determinando assim os seguintes valores médios: $C_1 = 27,7$ e $C_2 = 48,7$.

Convertendo a equação (1.1) para o sistema métrico:

$$i = I (10,38 - 5,24 \log D) \quad (1.2)$$

onde i é expresso em A/dm^2 e D em mm.

Esta função considera apenas a corrente primária, que depende da geometria da célula, mas na realidade deve-se considerar também a corrente secundária, que depende da polarização.

Baseado nesta função, Hull construiu escalas, as quais, colocadas sobre os painéis, facilitam a obtenção rápida das densidades de corrente que atingiram as diferentes regiões.

A principal vantagem desta célula é que ela permite em apenas um painel teste, obtido em alguns minutos, visualizar os efeitos obtidos na solução ensaiada em uma larga faixa de densidade de corrente 53,54.

1.7.2 Curva de Polarização Potenciostática Anódica

As curvas de polarização potenciostáticas anódicas são muito utilizadas para estudar os fenômenos que ocorrem durante o eletropolimento. Segundo Jacquet¹, somente os fenômenos anódicos são os responsáveis pelo comportamento da curva, e estes estão associados às variações de natureza química e elétrica na interface metal/solução eletrolítica.

A figura 4 mostra uma curva de polarização potenciostática anódica do cobre em solução de ácido fosfórico. Este tipo de curva é comum no eletropolimento de metais em soluções altamente condutoras, a baixos potenciais e correntes¹³.

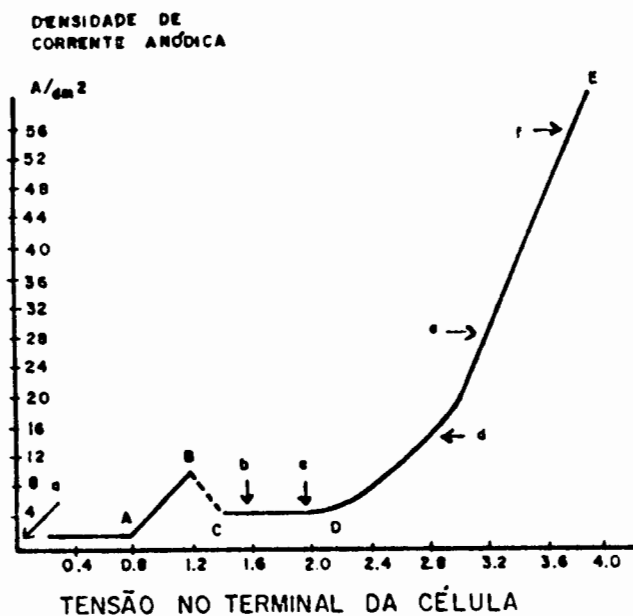


FIGURA 4 - Curva Potencial-Corrente para um anodo de cobre colocado horizontalmente num banho de 600 g/l de H_3PO_4 ¹³.

Esta curva possui quatro regiões bem definidas: AB, BC, CD e DE. No início da curva encontra-se a região AB, a qual possui um aumento de corrente proporcional ao do potencial. Nesta região, a superfície do anodo ainda se mostra atacada e opaca^{1, 13, 31}, e segundo Wells²⁹, os átomos metálicos se dissolvem de acordo com suas energias livres.

A próxima região é a BC, considerada eletricamente instável, pois apresenta oscilações periódicas de corrente^{13, 29}. Segundo Jacquet¹, estas oscilações são atribuídas às alternações de passivação e ativação, e segundo Ponto e Landolt³², são atribuídas às reações interfaciais, tais como quebra do filme ou processos de adsorção. A diminuição da corrente nesta região e seu valor praticamente constante ao longo de CD, indicam um aumento na resistência da célula, o qual está associado a um fenômeno químico nas imediações do anodo¹.

Na região CD, o aspecto atacado e opaco da superfície anódica começa a desaparecer e mostrar sinais de polimento¹³. O melhor polimento, em baixas densidades de corrente, é obtido nesta região, principalmente nas vizinhanças do ponto D^{1, 29, 31}, mas em escala industrial as grandes peças recebem melhor acabamento nas regiões de alta densidade de corrente¹.

Quando o potencial e a densidade de corrente excedem o "ponto crítico", correspondente ao final da região CD, começa a evolução gasosa a partir do anodo, aumentando ao longo de DE. Esta evolução está associada a uma nova reação anódica - a descarga de oxigênio.

Próximo à região d a superfície brilhanta, mas ocorrem pequenos pites, partindo deles as evoluções gasosas, diminuindo assim a eficiência anódica. Na região próxima a f, ocorre abundante evolução gasosa, diminuindo substancialmente a eficiência anódica, mas obtêm-se o polimento sem pites ^{13,31}.

Segundo Faust⁶ e West¹⁶, o eletropolimento ocorre sob condições pseudopassivas e de alta polarização.

Não existe região de corrente constante (correspondente ao CD da figura 4) nas curvas de polarização dos aços inoxidáveis e comuns, quando submetidos às soluções de ácido fosfórico - ácido sulfúrico, como existe nas curvas do cobre e da prata ⁶. A curva mais comumente encontrada é mostrada na figura 5.

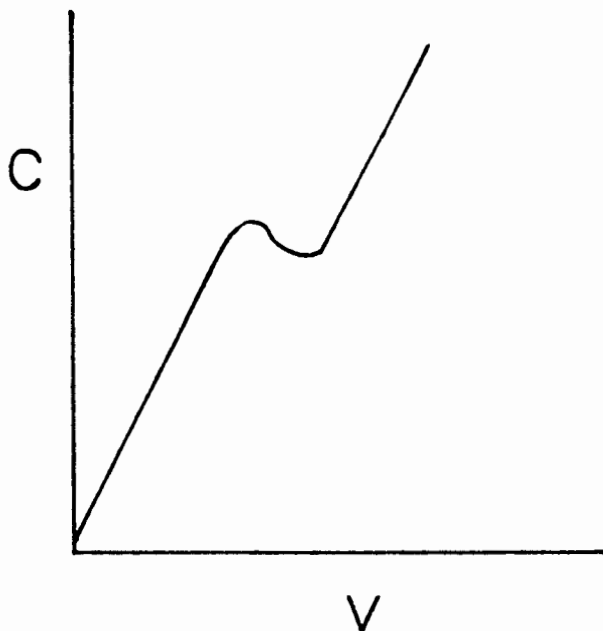


FIGURA 5 - Tipo de relação potencial - corrente usualmente obtido para os aços inoxidáveis e comuns nas soluções de ácido fosfórico e ácido sulfúrico ²⁹.

O eletropolimento ocorre somente acima da densidade de corrente crítica da curva de polarização (1ª inflexão - figura 5)^{2,7}, pois abaixo desta, o filme viscoso fracamente condutor não pode ser mantido¹⁹.

Nas curvas de polarização levantadas para o cromo, em soluções de ácido sulfúrico - ácido fosfórico, Ponto e Landolt³² observaram que as formas das mesmas e os valores de corrente crítica eram grandemente afetados pelo conteúdo de ácido sulfúrico na solução.

1.7.3 Textura Superficial

As superfícies apresentam um conjunto de irregularidades, de espaçamentos regulares ou irregulares, que tendem a formar um padrão ou textura característica em sua extensão. Nesta textura superficial se distinguem dois componentes: rugosidade e ondulação, como pode ser visto na figura 6⁵⁵.

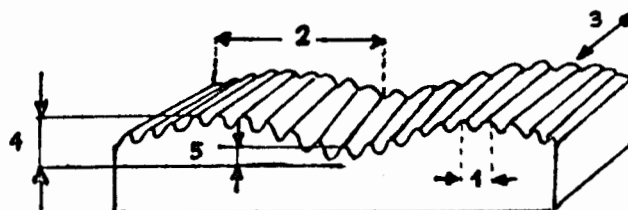


FIGURA 6 - Elementos de uma superfície usinada⁵⁵.

- 1 - comprimento rugosidade; 2 - comprimento ondulação;
- 3 - orientação dos sulcos; 4 - amplitude ondulação;
- 5 - amplitude rugosidade (altura pico-vale).

A rugosidade ou textura primária é formada por sulcos ou marcas e se encontra sobreposta ao perfil da ondulação.

A ondulação ou textura secundária é o conjunto das irregularidades repetidas em ondas, de comprimento bem maior que sua amplitude.

Além destas irregularidades periódicas, a superfície ainda pode apresentar falhas, que são deformações, arranhões, trincas, fissuras ou outros defeitos superficiais gerados pela usinagem ou depois dela, mas de caráter acidental e independente do sistema de mecanização.

1.7.3.1 Rugosidade

O perfil da rugosidade pode ser obtido através de um instrumento de avaliação capaz de filtrar os efeitos da ondulação, como mostra a figura 7, onde os perfis de rugosidade e de ondulação aparecem separadamente.

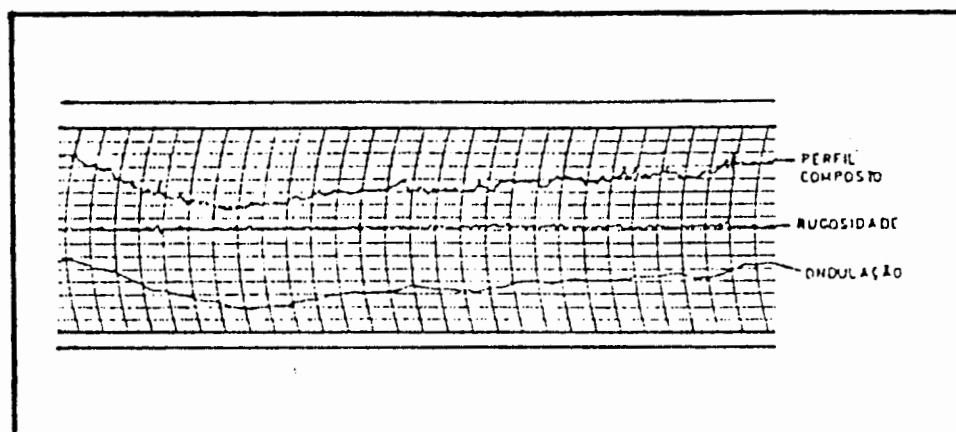


FIGURA 7 - Perfil real e seus elementos isolados: rugosidade e ondulação ⁵⁵.

Dois sistemas básicos de medida do perfil de rugosidade são utilizados nos diversos países: o da Linha Média "M" e o da Linha Envolvente "E".

O sistema da Linha Média é o mais amplamente usado, sendo também adotado pela ABNT através da P-NB-93 (1963) ⁵⁶.

No sistema "M", todas as grandezas de medição de rugosidade são definidas a partir da linha média (figura 8), ou seja, a partir de uma linha paralela à direção geral do perfil, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre esta linha e o perfil efetivo, sejam iguais à soma das áreas inferiores, no comprimento "L" de amostragem.

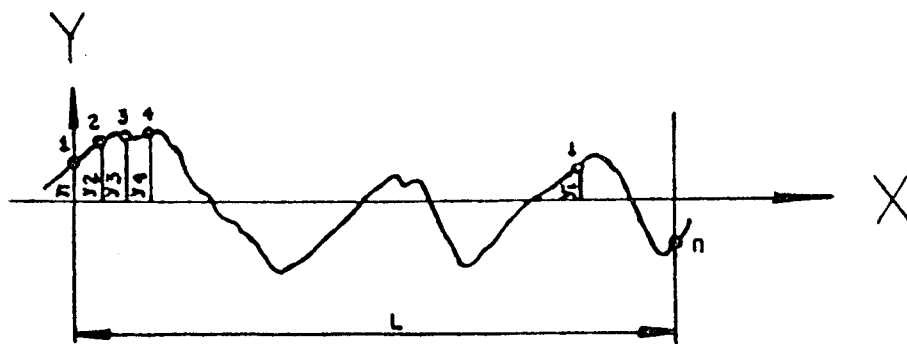


FIGURA 8 - Representação do comprimento de amostragem L e dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média ⁵⁶.

Existem diversos parâmetros que podem ser utilizados para especificar as irregularidades superficiais, não havendo um padrão internacional. A ABNT, pela mesma norma P-NB-93, dá preferência ao desvio médio aritmético (Ra), sendo este o mais utilizado em todo o mundo ⁵⁷. O parâmetro é definido através de uma média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo, em relação à linha média, num comprimento de amostragem, ou seja ⁵⁶:

$$Ra = 1/L \int_0^L |y| dx \approx 1/n \sum_1^n |y_1| \quad (\text{ver fig. 8})$$

sendo o valor expresso em μm (no sistema métrico).

Sendo Ra um parâmetro de rugosidade definido através de uma média aritmética, não indica diretamente o estado superficial de uma peça, sendo necessário, segundo Nicolls⁵⁸, outros parâmetros como Rp e Rt.

O parâmetro Rp mede a profundidade do alisamento - ordenada da saliência mais pronunciada no comprimento de amostragem, com origem na linha média.

O parâmetro Rt mede a distância entre duas linhas paralelas à linha média, uma das quais tangencia o pico mais alto e a outra, o vale mais profundo encontrado no comprimento de amostragem.

Estes parâmetros (Rp e Rt) indicam, a uma pessoa experiente, se os picos são altos e estreitos ou baixos e largos.

1.7.3.2 Brilho e sua Relação com a Rugosidade

Segundo Vashisht e Radhakrishnan⁵⁹, o método convencional de avaliação da rugosidade, citado no item (1.7.3.1), é inadequado para descrever uma superfície tridimensional, pois o mesmo considera apenas medidas bidimensionais. Para os autores, o método mais adequado é o que faz uso da reflexão da luz, pois este considera a superfície como sendo tridimensional.

Ao incidir luz sobre uma superfície metálica, esta pode ser refletida de modo especular ou difuso^{59,60}. Quando a luz é refletida de uma superfície polida, os raios são paralelos e a superfície atua como um espelho. Já, em uma superfície rugosa ou não-polida, os raios de luz são refletidos de maneira desordenada, impedindo que a imagem seja vista. A figura 9 mostra a representação microscópica da reflexão da luz em superfícies metálicas polidas e não polidas¹⁴.

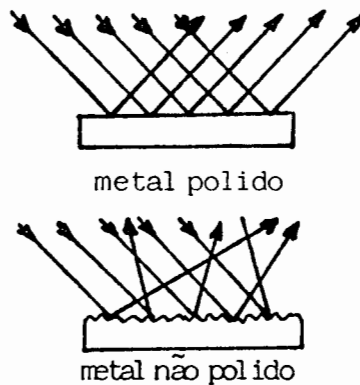


FIGURA 9 - Representação das Reflexões da luz em superfícies metálicas polidas e não polidas¹⁴.

Assim, pode-se dizer que a intensidade da luz refletida é uma função da rugosidade da superfície reflectante. Logo, um bom acabamento resulta em uma imagem refletida bem definida e, conseqüentemente, um aumento no valor do "gloss"* é obtido. Por outro lado, um pobre acabamento difunde a luz, resultando numa baixa resolução da imagem e numa redução no valor do "gloss"* 59.

Landolt⁴ também acredita na relação entre alisamento e brilho, e acrescenta que o primeiro refere-se à eliminação da rugosidade superficial maior do que 1 μm de altura e o último, da rugosidade menor do que 1 μm de altura.

Segundo Mayer, Blair e Zamin⁴³, um acabamento especular apresenta uma rugosidade superficial menor do que 0,05 μm de altura, enquanto que o acabamento acetinado e os polidos finos apresentam uma rugosidade menor do que 0,2 μm .

* Gloss - grau pelo qual uma superfície simula um espelho perfeito.
É a capacidade de uma superfície de refletir a luz.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Etapas do Trabalho Experimental

O trabalho experimental, basicamente, foi desenvolvido em cinco etapas:

1ª Ensaaios em Célula de Hull - cujo objetivo foi eletropolir o corpo-de-prova em uma ampla faixa de densidades de corrente, aplicadas simultaneamente, visando repetir as condições que ocorrem em peças de geometria irregular, quando submetidas a este processo industrialmente.

2ª Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas - as quais visaram estabelecer as correlações entre potencial de eletrodo e densidade de corrente, a fim de estudar o comportamento do corpo-de-prova nas diferentes soluções eletrolíticas.

3ª Ensaaios de Eletropolimento - cujos objetivos foram identificar a melhor solução eletrolítica e a melhor densidade de corrente, através do brilho e da rugosidade resultantes.

4ª Estudos Complementares - os quais visaram obter informações adicionais para que fenômenos observados e/ou resultados obtidos pudessem ser discutidos em termos de mecanismos atuantes.

5ª Métodos Matemáticos - estes foram empregados com o propósito de estimar a solução eletrolítica que proporciona os resultados mais satisfatórios em termos de brilho e rugosidade.

2.2 Materiais Utilizados

2.2.1 Corpos-de-prova

O trabalho experimental foi desenvolvido com o aço ABNT 301, cuja composição média encontra-se na tabela 1.

TABELA 1 - Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 301

Elementos	% Especificadas ⁶¹	% Analisadas
Cromo	16,00 - 18,00	18,30
Níquel	6,00 - 8,00	7,56
Manganês (máx)	2,00	1,32
Silício (máx)	1,00	0,41
Carbono (máx)	0,15	0,14
Enxofre (máx)	0,030	0,0075
Fósforo (máx)	0,045	0,0128

A análise metalográfica revelou uma microestrutura formada por grãos de austenita equiaxiais, apresentando tamanho de grão de 6-8, conforme ASTM. Para esta análise fez-se um ataque eletrolítico do aço em ácido oxálico 10%, aplicando uma densidade de corrente de 1 A/dm² durante 1 minuto. A fotomicrografia é ilustrada na figura 10.

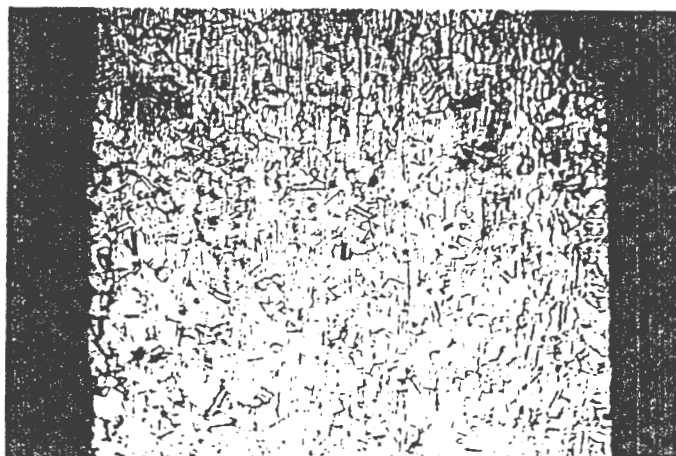


FIGURA 10 - Secção transversal do aço ABNT 301 (100X), revelando os grãos de austenita equiaxiais.

2.2.1.1 Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram limpos em um desengraxante comercial de alta alcalinidade durante 10 min a $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$, e lavados, em seqüência, em água corrente e deionizada. A seguir, foram imersos em uma solução de H_3PO_4 5% durante 10 min, lavados novamente, em seqüência, em água corrente e deionizada e secos com jato de ar quente.

Ao final de cada experimento, os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e secos em ar quente.

2.2.2 Preparação das Soluções

As soluções de eletropolimento foram feitas com ácidos sulfúrico e fosfórico comerciais e água deionizada. Como estes ácidos contêm uma pequena percentagem de água asso-

ciada, mediu-se as densidades em graus Baumé a fim de se determinar estes teores. Assim, as proporções dos componentes puderam ser calculados em termos de massa.

Com o objetivo de selecionar as soluções dentro de um critério uniforme, adotou-se um diagrama triangular. As misturas dos componentes foram feitas de modo a seguir uma simetria geométrica neste diagrama, como mostra a figura 11.

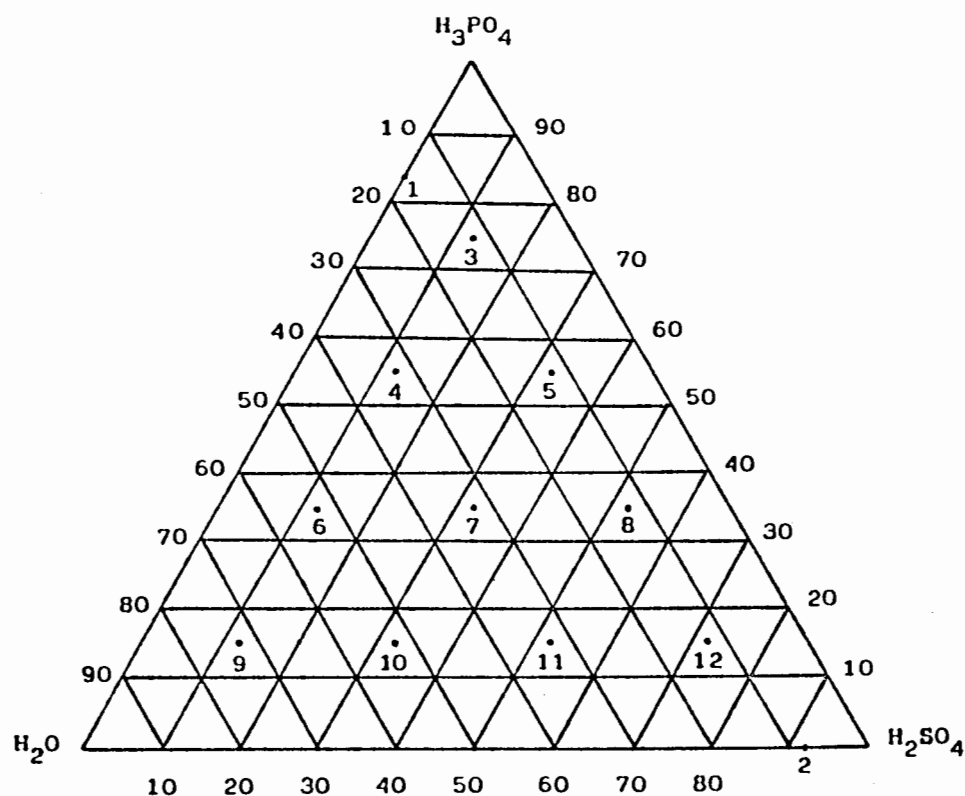


FIGURA 11 - Diagrama com os pontos escolhidos para a preparação das soluções eletrolíticas.

A tabela 2 apresenta os teores em massa e em moles dos componentes das soluções escolhidas no diagrama da figura 11.

TABELA 2 - Teores em massa e em moles dos componentes das soluções

Solução nº	% H ₃ PO ₄		% H ₂ SO ₄		% H ₂ O	
	massa	moles	massa	moles	massa	moles
1	83,3	47,86	0	0	16,7	52,14
2	0	0	92,0	67,85	8,0	32,15
3	75,0	48,24	12,5	8,05	12,5	43,70
4	55,0	22,52	12,5	5,13	32,5	72,36
5	55,0	34,91	32,5	20,62	12,5	44,47
6	35,0	10,52	12,5	3,76	52,5	85,71
7	35,0	14,34	32,5	13,30	32,5	72,36
8	35,0	22,54	52,5	33,75	12,5	43,70
9	15,0	3,53	12,5	2,97	72,5	93,50
10	15,0	4,47	32,5	9,76	52,5	85,76
11	15,0	6,10	52,5	21,49	32,5	72,41
12	15,0	9,58	72,5	46,66	12,5	43,76

Obs.: Os componentes foram pesados em balança semi-analítica.

No decorrer do trabalho, todas as vezes que forem mencionados os teores dos componentes em percentagens, estes são em termos de massa.

2.2.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Fonte de corrente ajustável LACOR - com indicador

analógico em 2 escalas: 0-5A e 0-10A.

- Fonte de corrente temporizada ajustável LACOR - com escalas 0-300mA e 0-3A, temporização até 999 s (digital) e impedância de 5 ohms.

- Medidor de brilho Photovolt - modelo 610 - cabeçote para ângulo de incidência de 45° (adaptação LACOR), utilizando como padrão o vidro preto, conforme recomendação do fabricante.

- Rugosímetro SURFTEST III - (Mitutoyo) - Cut-off 0,8 mm, velocidade do cursor 2 e 6 mm/s, leitura de rugosidade média (Ra) e máxima (Rt).

- Potenciostato LACOR de 3 1/2 dígitos, corrente máxima 2A, tensão do eletrodo ajustável em $\pm 4V$, tensão máxima sobre a célula 24V, impedância de entrada de 10^{12} ohms, resolução 1 mV e 1 mA (na escala 2 mA).

- Condutivímetro Bridge (YSI) - Modelo 31 - capacidade 2×10^{-1} - $2,5 \times 10^6$ $\mu\text{mhos/cm}$, constante da célula 1cm^{-1} .

- Milivoltímetro digital LACOR de 3 1/2 dígitos - impedância de entrada de 10^{12} ohms e resolução de 1mV.

- Balança analítica Sartorius, modelo 2842 - leitura 0,1 mg, carga máxima 160 g.

- Balança semi-analítica eletrônica CG - Libror - L - 600 - capacidade de 600 g e leitura de 0,1 g.

- Eletrodo de referência Ingold - Tipo 303-BK7 de calomelano saturado.

- Banco Metalográfico NEOPHOT-2-Aus JENA - limite de capacidade: 8-1600X (com lente imersa em óleo).

- Microscópio ótico Aus JENA - capacidade nominal para fotomicrografia até 1000X (capacidade real: 250X).

- Viscosímetro Brookfield, modelo LVT, com escala de 0-100 centipoise e precisão de 0,5.

2.3 Ensaaios em Célula de Hull

Os ensaios em Célula de Hull foram realizados com o objetivo de observar o comportamento do aço nas soluções propostas em (2.2.2), em uma ampla faixa de densidade de corrente.

2.3.1 Corpos-de-prova

Para realizar os ensaios em Célula de Hull, foram utilizados painéis de aço ABNT 301 na condição laminado, com (100x70) mm de dimensão e 0,5 mm de espessura. A preparação dos painéis encontra-se no item (2.2.1.1).

2.3.2 Montagem dos Ensaaios

Os ensaios foram desenvolvidos em uma Célula de Hull padronizada (confeccionada em PVC) com capacidade para 250 ml.

O cátodo empregado foi de chumbo, medindo (60 x 63) mm, sendo que a sua face exposta foi corrugada para aumento de área. O cátodo de chumbo e o corpo-de-prova (anodo) foram conectados a uma fonte de corrente, como mostra a figura 12.

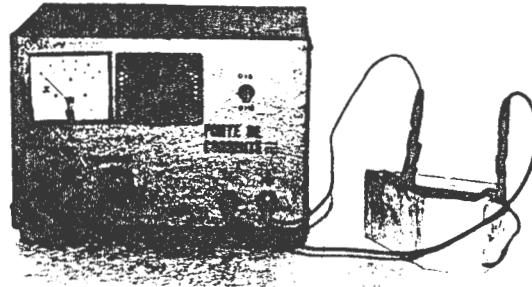


FIGURA 12 - Montagem para os Ensaio em Célula de Hull.

2.3.3 Metodologia

Os painéis de aço foram previamente analisados em termos de brilho e rugosidade média nos respectivos aparelhos medidores, conforme anexo I. A seguir foram colocados numa Célula de Hull, juntamente com o cátodo de chumbo e 250 ml de solução, como mostra a figura 12.

As condições operacionais dos ensaios foram as seguintes:

- temperatura: $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- corrente global: 5A, fornecida por uma fonte de corrente contínua;

- duração do ensaio: 10 minutos.

Após a realização dos ensaios, todos os aspectos resultantes dos painéis foram avaliados em termos de brilho e rugosidade média. Assim, se um painel resultou em três aspectos diferentes, este apresentou três variações de rugosidade média (ΔRa) e de brilho (ΔB). Como os ensaios foram repetidos, os resultados foram expressos em valores médios ($\overline{\Delta Ra}$, $\overline{\Delta B}$).

Os painéis também foram analisados visualmente, sendo adotado para esta análise a codificação da figura 13.

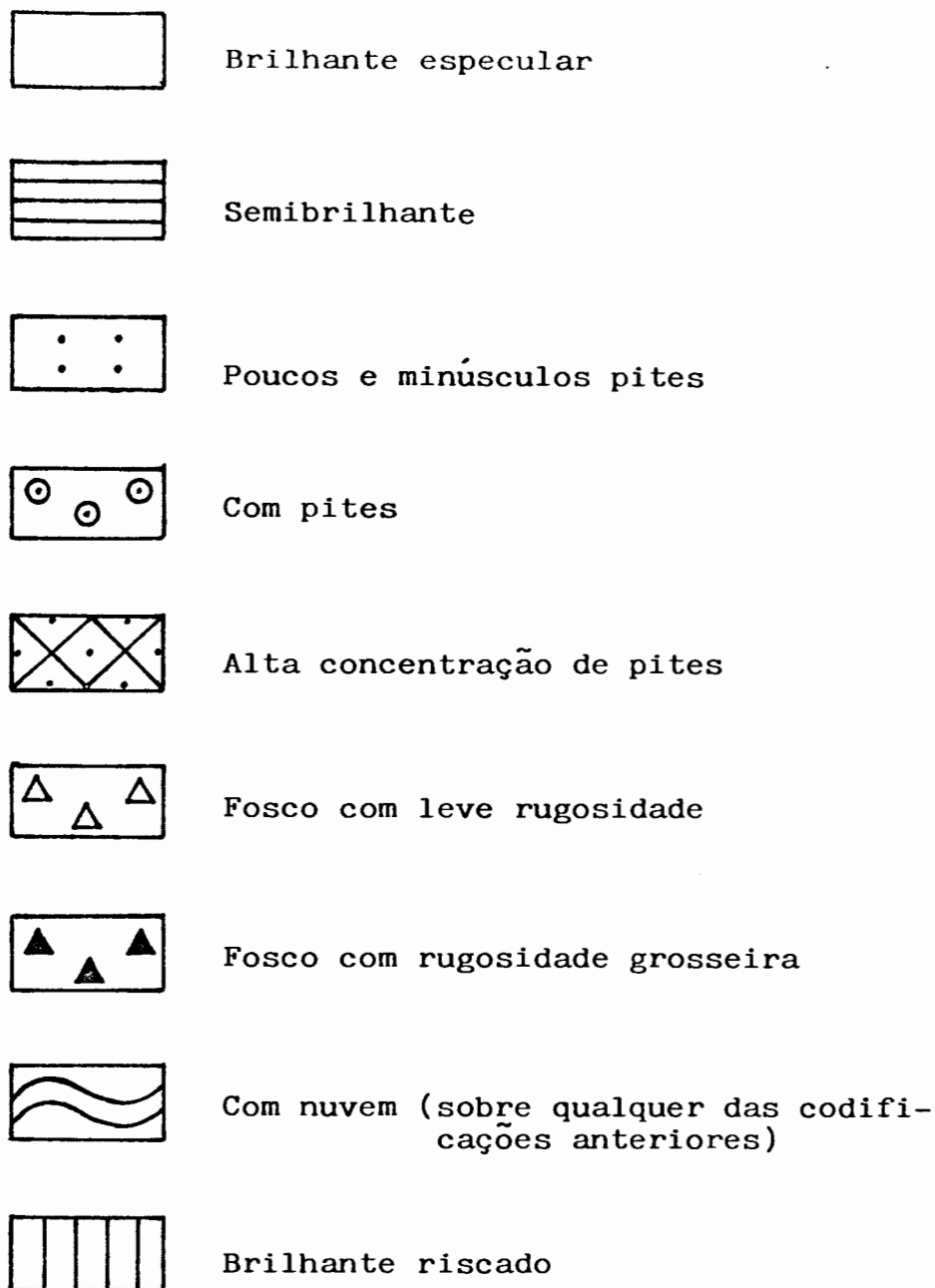


FIGURA 13 - Codificação para análise visual dos painéis de aço ensaiados em Célula de Hull.

Foram feitas fotomicrografias de todos os aspectos representados na figura 13 com o objetivo de melhor demonstrar os resultados.

As densidades de corrente que atingiram as diferentes regiões dos painéis foram conhecidas com o auxílio de uma escala feita por HULL⁵³ (conforme item 1.7.1), como mostra a figura 14.

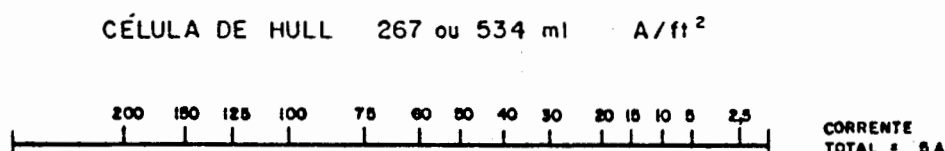


FIGURA 14 - Escala das densidades de corrente (A/ft²) que atingem os painéis ao aplicar uma corrente de 5A.

A figura 15 apresenta esta escala convertida para o sistema métrico.

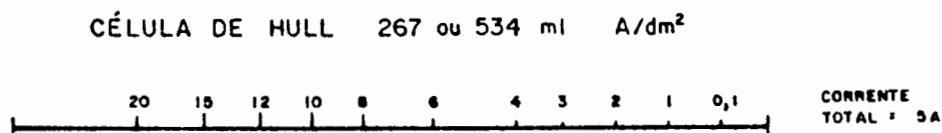


FIGURA 15 - Escala das densidades de corrente (A/dm²) que atingem os painéis ao aplicar uma corrente de 5A.

Esta escala, colocada sobre os painéis, facilitou o rápido conhecimento das densidades de corrente que atingiram as diferentes regiões.

2.4 Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas

Foram feitas curvas de polarização a fim de observar-se o comportamento do corpo-de-prova nas diferentes soluções eletrolíticas propostas em (2.2.2), identificando as regiões ativas, passivas, pseudopassivas e transpassivas.

2.4.1 Corpos-de-prova

Foram utilizados discos laminados de 27 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Estes foram adaptados a um suporte de polipropileno conectado a um fio de cobre encapado, ficando com $0,045 \text{ dm}^2$ de área útil.

A preparação dos discos encontra-se no item (2.2.1.1).

2.4.2 Montagem para o Levantamento das Curvas

Para o levantamento das curvas de polarização foi utilizado uma cuba de vidro com capacidade para 250 ml. Nesta cuba foram adaptados suportes, nos quais foram ajustados o capilar de Luggin (com o eletrodo de calomelano), o termômetro, o corpo-de-prova e o cátodo de chumbo (nas dimensões 48 x 70 mm). Esta célula foi colocada em banho-maria e os eletrodos foram conectados ao potenciostato, como mostra a figura 16.

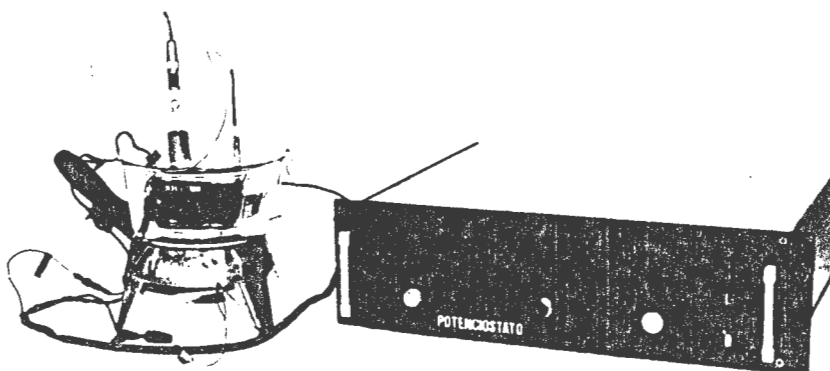


FIGURA 16 - Montagem utilizada para o levantamento das curvas de polarização potenciostáticas anódicas.

2.4.3 Metodologia

O levantamento das curvas de polarização foi conduzido a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ e o volume de solução utilizado foi de 200 ml.

De acordo com o método potenciostático, foram aplicados valores de potencial e lidos os correspondentes valores de corrente. Os potenciais foram aplicados a partir do potencial de corrosão, sendo a varredura de 100 mV/min em sentido aos potenciais mais positivos.

Os valores de corrente foram convertidos em densidades de corrente (A/dm^2) e as curvas $E(\text{mV}_{\text{ECS}}) \times \log i (\text{A}/\text{dm}^2)$ foram traçadas.

As curvas foram repetidas no mínimo uma vez, de acordo com a reprodutibilidade, sendo apresentado somente uma

para cada solução.

2.5 Ensaio de Eletropolimento

Foram realizados ensaios de eletropolimento do aço ABNT 301 nas soluções propostas em (2.2.2), aplicando-se densidades de corrente correspondentes às regiões pseudopassivas e transpassivas das curvas de polarização.

2.5.1 Corpos-de-prova

Foram utilizados discos laminados de 27 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Estes foram adaptados a um suporte de polipropileno conectado a um fio de cobre encapado, ficando com $0,045 \text{ dm}^2$ de área útil, da mesma forma que os utilizados nas curvas de polarização. A preparação dos discos encontra-se no item (2.2.1.1).

2.5.2 Montagem para os Ensaio de Eletropolimento

Para realizar os ensaios de eletropolimento foi utilizada a mesma célula empregada nos levantamentos das curvas de polarização da seção (2.4). Esta célula foi colocada em banho-maria e os eletrodos foram conectados à fonte de corrente temporizada e ao milivoltímetro, como mostra a figura 17.

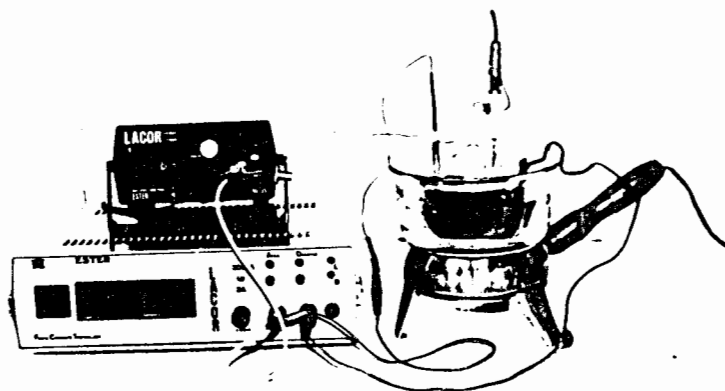


FIGURA 17 - Montagem utilizada para realizar os ensaios de eletropolimento.

2.5.3 Metodologia

Os corpos-de-prova, recém preparados, foram pesados em balança analítica e avaliados em termos de brilho e rugosidade nos respectivos aparelhos medidores, conforme anexo I. Os ensaios foram conduzidos a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ e o volume de solução utilizado foi de 200 ml.

As correntes, correspondentes às regiões pseudopas-

sivas e transpassivas das curvas de polarização, foram aplicadas pela fonte de corrente temporizada e os potenciais foram controlados no milivoltímetro. Somente foram aplicadas as correntes menores ou iguais a 450 mA ($10\text{A}/\text{dm}^2$), pois correntes maiores fogem ao objetivo deste trabalho.

O tempo de eletropolimento para todos os ensaios foi de 5 minutos.

Após os ensaios os corpos-de-prova foram pesados e reavaliados em termos de brilho e rugosidade, obtendo-se assim as variações de massa (Δm), de rugosidade média (ΔRa) e de brilho (ΔB).

Baseado nas variações de massa, foi possível calcular as eficiências anódicas (ξ) e as espessuras de camada superficiais reais removidas (δ). Estes cálculos encontram-se no anexo II. Como os ensaios foram repetidos, os resultados foram expressos em valores médios ($\overline{\Delta B}$, $\overline{\Delta Ra}$, $\overline{\xi}$, $\overline{\delta}$).

2.6 Estudos Complementares

Com o objetivo de analisar as influências de alguns fatores que afetam o eletropolimento do aço, foram realizados alguns estudos complementares:

- estudo do comportamento das curvas de polarização,
- estudo do tempo de eletropolimento,
- estudo do envelhecimento da solução eletrolítica,
- estudo da estabilidade do potencial.

A solução eletrolítica utilizada nestes estudos foi

a que proporcionou os melhores resultados nos ensaios de eletropolimento anteriores.

2.6.1 Corpos-de-prova

Para os estudos do comportamento das curvas de polarização foram utilizados vários corpos-de-prova:

- fio de platina, na forma espiral (área total = 3,98 cm²);

- discos de aço inoxidável ABNT 434 (composição média analisada %: Cr = 18,43/ Si = 0,560/ Mn = 0,15/ C = 0,04/ P = 0,033/ S = 0,002/ V = 0,0068 e Cu = 0,0005), aço comum, níquel e aço comum cromado, de dimensões e adaptações iguais às dos ensaios de eletropolimento (item 2.5.1).

Para os demais estudos, foram utilizados corpos-de-prova idênticos aos dos ensaios de eletropolimento anteriores (item 2.5.1).

A preparação dos corpos-de-prova encontra-se no item (2.2.1.1).

2.6.2 Montagens

Para o levantamento das curvas de polarização, foi utilizada a mesma montagem citada em 2.4.2 (figura 16) e para os ensaios de eletropolimento, a mesma citada em 2.5.2 (figura 17).

2.6.3 Metodologias

2.6.3.1 Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização

Com o objetivo de estudar o comportamento das cur-

vas de polarização, levantadas para o aço ABNT 301 na seção 2.4, foram realizadas novas curvas com outros materiais, como mostra a tabela 3. Para o levantamento destas curvas, foi utilizada a mesma metodologia citada em (2.4.3).

TABELA 3 - Materiais e aspectos analisados nas curvas de polarização

Materiais	Aspectos Analisados
Platina	influência da solução
Aço inoxidável ABNT 434 (ferrítico)	influência da microestrutura metalúrgica
Aço comum	influência do ferro *
Níquel	influência do níquel *
Aço comum cromado	influência do cromo *

* constituintes majoritários do aço inoxidável

2.6.3.2 Estudo do Tempo de Eletropolimento

Com a finalidade de relacionar o tempo de eletropolimento com o brilho e a rugosidade, foram realizados ensaios do mesmo modo citado em (2.5.3), sendo que, nestes ensaios, a densidade de corrente aplicada foi 10 A/dm² e os tempos varia-

ram de 136 a 1088 segundos.

2.6.3.3 Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica

Para este estudo, fez-se um envelhecimento artificial da solução. Foram atacadas chapas do aço ABNT 301 dentro da solução, em altas densidades de corrente, a fim de se obter 3 soluções diferentemente envelhecidas, ou seja, contendo 1, 3 e 5% em peso de metais dissolvidos. Estas percentagens foram perfeitamente conhecidas, pois foram feitas pesagens das soluções e das chapas de aço antes e depois dos ataques.

Foram levantadas curvas de polarização potenciostáticas anódicas com as soluções contendo 0, 1, 3 e 5% em peso de metais dissolvidos, como metodologia já citada em (2.4.3).

Também foram realizados ensaios de eletropolimento nestas soluções seguindo a mesma metodologia citada em (2.5.3), sendo as densidades de corrente fixadas em 2, 5 e 10A/dm².

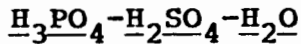
Estas soluções também foram avaliadas em termos de condutividade e densidade (à temperatura ambiente) com o auxílio de condutivímetro e de densímetros, respectivamente.

2.6.3.4 Estudo da Estabilidade do Potencial

O estudo foi feito utilizando a mesma montagem dos ensaios de eletropolimento citada em (2.5.2). Na célula foram colocados 200 ml de solução, sendo esta mantida em banho-maria na temperatura de (50±5)°C.

Os ensaios foram realizados aplicando-se densidades de corrente de 0,1; 1; 2; 4; 6; 8 e 10 A/dm², e com o auxílio de um cronômetro, os potenciais foram lidos no milivoltímetro em tempos adequados, a fim de traçar as curvas Ext.

2.7 Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema



Neste trabalho foram desenvolvidos alguns métodos matemáticos com o objetivo de encontrar a solução eletrolítica que melhor respondesse ao processo de eletropolimento em termos de brilho e alisamento.

2.7.1 1º Método (média ponderada)

Em primeiro lugar foi adotado o método das médias ponderadas. Neste método foram empregados os resultados dos ensaios de eletropolimento realizados no item (2.5), onde os teores dos componentes de cada solução eletrolítica foram ponderados com o valor normalizado do parâmetro medido (brilho ou rugosidade). O parâmetro foi normalizado a fim de transformar o ponto ótimo em ponto de máximo (para o brilho) ou em ponto de mínimo (para a rugosidade).

A seguir foram realizados ensaios de eletropolimento com a solução proposta pelo método, da mesma forma citada em (2.5).

2.7.2 2º Método (polinômio de 2º grau incompleto)

O segundo método empregado foi sugerido por Cornell⁶², o qual faz uso de uma equação polinomial de 2º grau incompleta para determinar a mistura ótima:

$$Y(X) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2.1)$$

onde: $Y(x)$ = parâmetro que se deseja otimizar

x_i = teor de cada componente da mistura

b_i = coeficiente a ser determinado

Para solucionar este polinômio, o autor sugere realizar os ensaios com os pontos apresentados na tabela 4.

TABELA 4 - Proporções dos componentes de cada ponto sugerido por Cornell

Solução nº	Proporções dos componentes		
	x_1 (H ₂ SO ₄)	x_2 (H ₃ PO ₄)	x_3 (H ₂ O)
13	1	0	0
14	1/2	1/2	0
15	0	1	0
16	0	1/2	1/2
17	0	0	1
18	1/2	0	1/2

Para a obtenção dos pontos 13, 14 e 15, os ácidos sulfúrico e fosfórico foram colocados em estufa durante 5 dias na temperatura de 110°C. A seguir, as densidades dos ácidos foram medidas para a determinação dos teores de água ainda presentes.

Após o preparo das soluções, foram realizados ensaios de eletropolimento da mesma forma citada em (2.5), sendo que, nestes ensaios, a densidade de corrente aplicada foi de 10 A/dm².

Com os resultados destes ensaios e com o auxílio de um programa desenvolvido em computador foi resolvida a equação polinomial (2.1).

2.7.3 3º Método (polinômio de 2º grau completo)

A terceira forma utilizada, para encontrar o melhor ponto de mistura dos componentes da solução eletrolítica, foi a resolução de um polinômio de 2º grau completo, ou seja:

$$Y(X) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_2^2 + b_8x_2x_3 + b_9x_3^2 \quad (2.2)$$

onde: $Y(X)$ = parâmetro que se deseja otimizar
 x_i = teor de cada componente da mistura
 b_i = coeficiente a ser determinado.

Para determinar os valores dos coeficientes (b_i) do polinômio (equação 2.2), usou-se o método de mínimos quadrados em um programa desenvolvido em computador (Anexo III). Es-

te método interpola uma superfície quadrática que melhor se adapta ao conjunto de resultados experimentais escolhido. Foram empregados neste método os resultados dos ensaios de eletropolimento realizados no item (2.5).

Com os valores dos coeficientes, o programa busca uma estimativa do ponto ótimo de mistura dos componentes. Este ponto ótimo equivale a um valor mínimo (para a rugosidade) ou máximo (para o brilho) da superfície quadrática interpoladora.

III RESULTADOS

3.1 Ensaaios em Célula de Hull

Os resultados das análises dos painéis, ensaiados em Célula de Hull, encontram-se nas figuras 18 a 29. O aspecto visual foi apresentado conforme a codificação da figura 13 e as variações de brilho ($\overline{\Delta B}$) e de rugosidade média ($\overline{\Delta Ra}$) foram obtidas através dos respectivos aparelhos medidores. Como os aspectos dos painéis variaram em diferentes densidades de corrente, tentou-se dar uma idéia aproximada do brilho e da rugosidade nas regiões mais caracterizadas.

Na observação visual não foi possível fazer-se uma perfeita distinção entre os aspectos, uma vez que existiram variações gradativas entre os painéis e até mesmo entre regiões num mesmo painel.


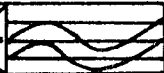
	13,5	2,0	A/dm ²
			VISUAL
	249	16	73
	$\overline{\Delta B}$		
	-0,02	1,07	0,10
		$\overline{\Delta Ra}$	

FIGURA 18 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 1 ($H_3PO_4 = 83,3\%$, $H_2O = 16,7\%$).

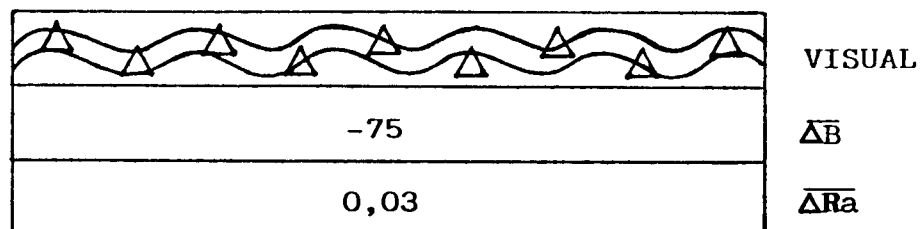


FIGURA 19 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 2 ($H_2SO_4 = 92,0\%$, $H_2O = 8,0\%$).

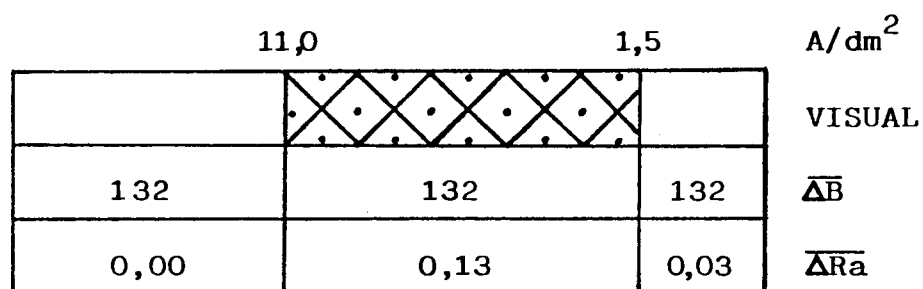


FIGURA 20 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 3 ($H_3PO_4 = 75,0\%$, $H_2SO_4 = 12,5\%$, $H_2O = 12,5\%$).

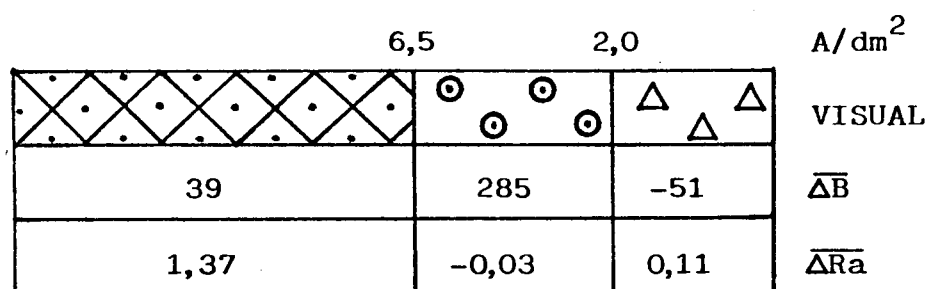


FIGURA 21 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 4 ($H_3PO_4 = 55,0\%$, $H_2SO_4 = 12,5\%$, $H_2O = 32,5\%$).

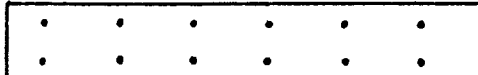
4,5		A/dm ²
		VISUAL
229	229	$\overline{\Delta B}$
0,03	0,00	$\overline{\Delta Ra}$

FIGURA 22 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 5 ($H_3PO_4 = 55,0\%$, $H_2SO_4 = 32,5\%$, $H_2O = 12,5\%$)

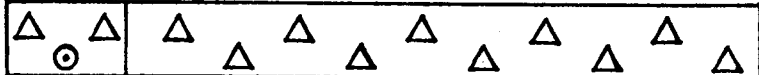
20,0		A/dm ²
		VISUAL
-72	-108	$\overline{\Delta B}$
0,40	0,14	$\overline{\Delta Ra}$

FIGURA 23 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 6 ($H_3PO_4 = 35,0\%$, $H_2SO_4 = 12,5\%$, $H_2O = 52,5\%$).


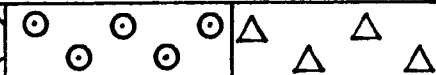
9,0		3,0		A/dm ²
				VISUAL
45	285	-73		$\overline{\Delta B}$
1,27	0,01	0,19		$\overline{\Delta Ra}$

FIGURA 24 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 7 ($H_3PO_4 = 35,0\%$, $H_2SO_4 = 32,5\%$, $H_2O = 32,5\%$).


$\approx 25,0$	$1,5$	A/dm^2
		VISUAL
117	63	$\Delta \bar{B}$
-0,03	0,55	$\Delta \bar{Ra}$

FIGURA 25 - Pannel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 8 ($H_3PO_4 = 35,0\%$, $H_2SO_4 = 52,5\%$, $H_2O = 12,5\%$).

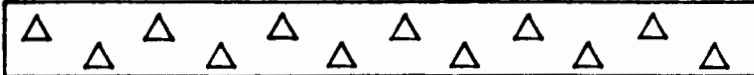
	VISUAL
-92 ----- > -51	$\Delta \bar{B}$
0,27 ----- > 0,06	$\Delta \bar{Ra}$

FIGURA 26 - Pannel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 9 ($H_3PO_4 = 15,0\%$, $H_2SO_4 = 12,5\%$, $H_2O = 72,5\%$).

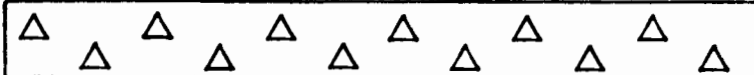
	VISUAL
-195 ----- > -174	$\Delta \bar{B}$
0,28 ----- > 0,07	$\Delta \bar{Ra}$

FIGURA 27 - Pannel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 10 ($H_3PO_4 = 15,0\%$, $H_2SO_4 = 32,5\%$, $H_2O = 52,5\%$).


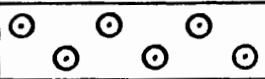
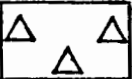
	8,0	1,5	A/dm^2	
				VISUAL
	9	132	-156	$\Delta\bar{B}$
	0,55	0,12	0,00	$\Delta\bar{Ra}$

FIGURA 28 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 11 ($H_3PO_4 = 15,0\%$, $H_2SO_4 = 52,5\%$, $H_2O = 32,5\%$).

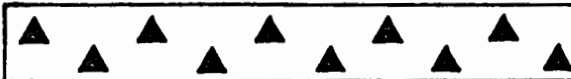
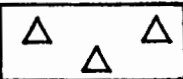
	2,5	A/dm^2	
			VISUAL
	-93 - - - - - > -84	-30	$\Delta\bar{B}$
	2,70 - - - - - > 1,90	0,30	$\Delta\bar{Ra}$

FIGURA 29 - Painel de aço ensaiado em Célula de Hull com a solução 12 ($H_3PO_4 = 15,0\%$, $H_2SO_4 = 72,5\%$, $H_2O = 12,5\%$).

A figura 30 mostra as fotomicrografias dos aspectos resultantes dos painéis representados nas figuras 18 a 29.

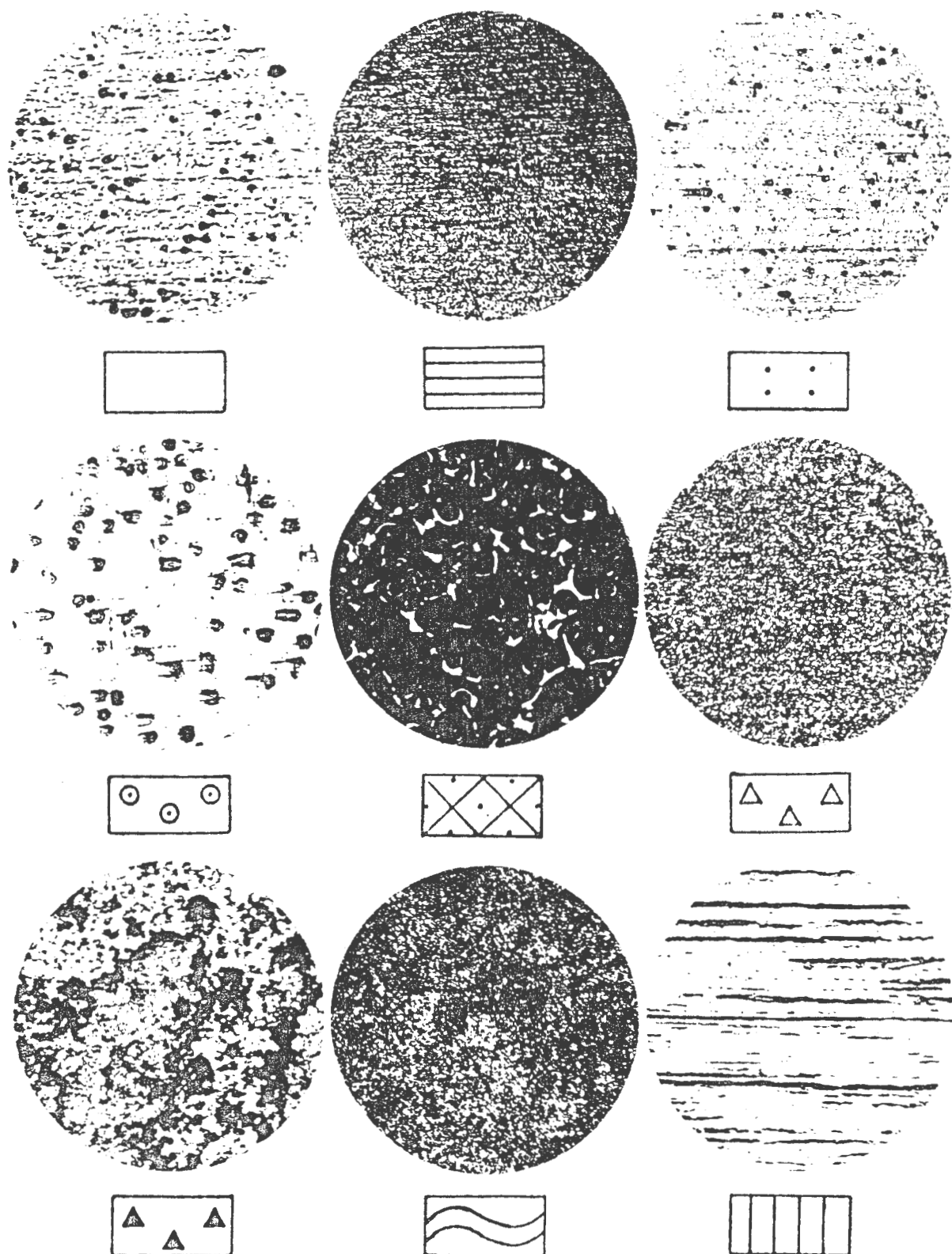


FIGURA 30 - Fotomicrografias (31X) dos aspectos observados nos painéis ensaiados em Célula de Hull.

Os ensaios realizados nas soluções contendo altos teores de ácido sulfúrico - figuras 19 (92,0% H_2SO_4) e 29 (72,5% H_2SO_4) - produziram uma espuma esverdeada na superfície do banho e resultaram em painéis foscos.

Pôde-se observar, também, que as soluções que continham altos teores de água produziram painéis foscos em toda a faixa de densidade de corrente aplicada. Estas soluções continham 72,5% e 52,5% de água, como pode ser visto nas figuras 23, 26 e 27.

Um fato interessante observado foi a semelhança de comportamento das soluções contendo 32,5% de água. Os painéis ensaiados nestas soluções apresentaram os mesmos aspectos superficiais, independentemente dos teores de ácidos sulfúrico e fosfórico, como pode ser observado nas figuras 21, 24 e 28.

Durante todos os ensaios foi observada evolução gasosa no corpo-de-prova (ânodo).

3.2 Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas

As figuras 31 a 42 mostram as curvas de polarização potenciostáticas anódicas realizadas com o aço ABNT 301 nas soluções propostas em (2.2.2). No traçado das curvas todos os pontos foram considerados.

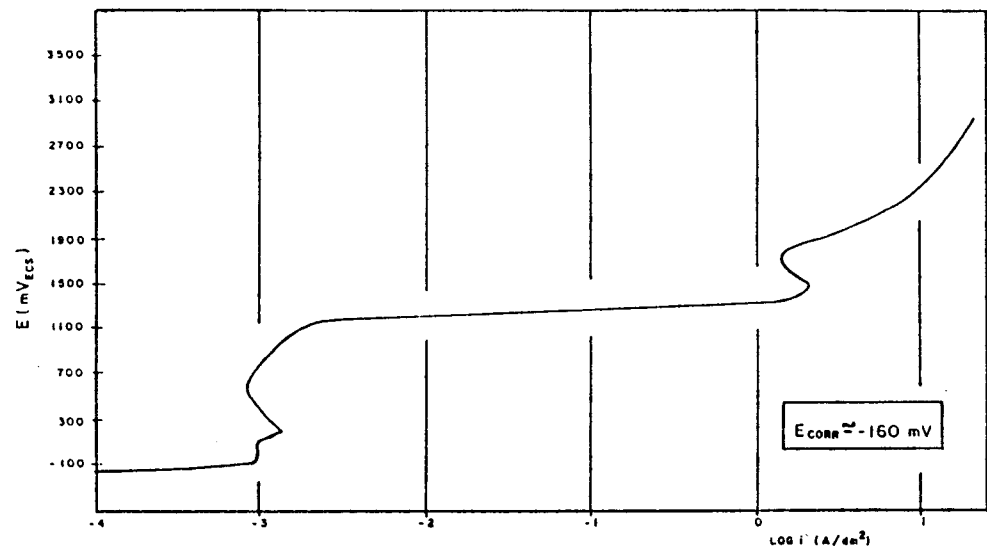


FIGURA 31 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 1 (83,3% H_3PO_4 e 16,7% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

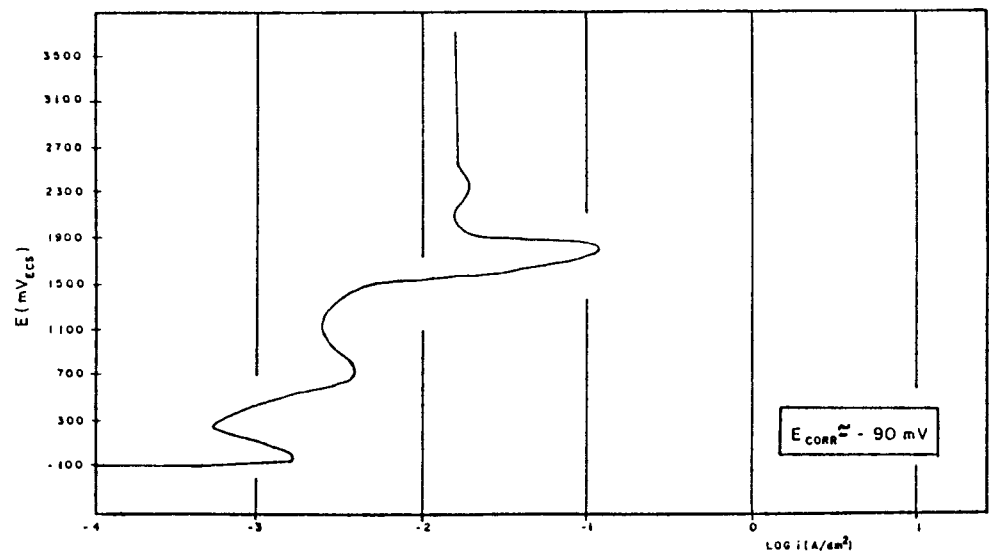


FIGURA 32 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 2 (92,0% H_2SO_4 e 8,0% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

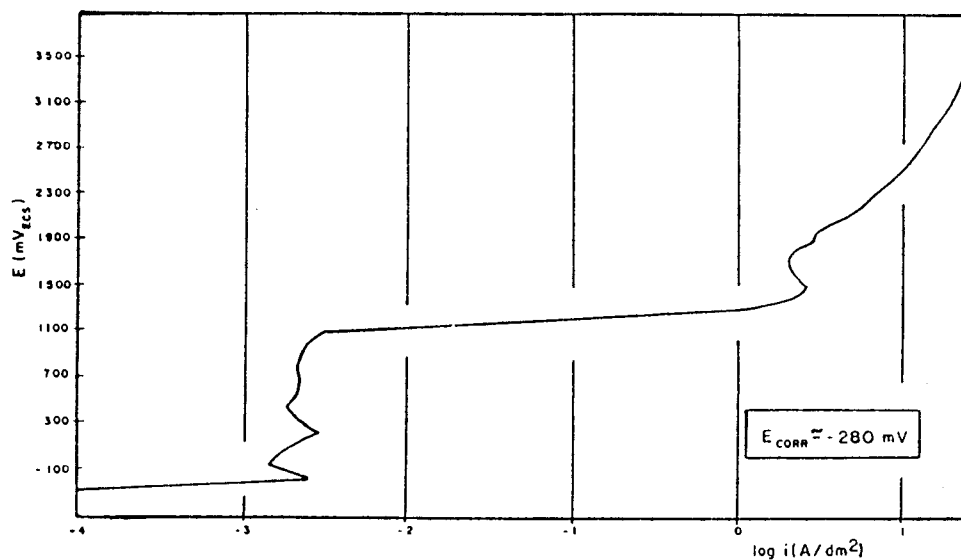


FIGURA 33 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 3 (12,5% H₂SO₄; 75,0% H₃PO₄ e 12,5% H₂O) a (50±5)°C.

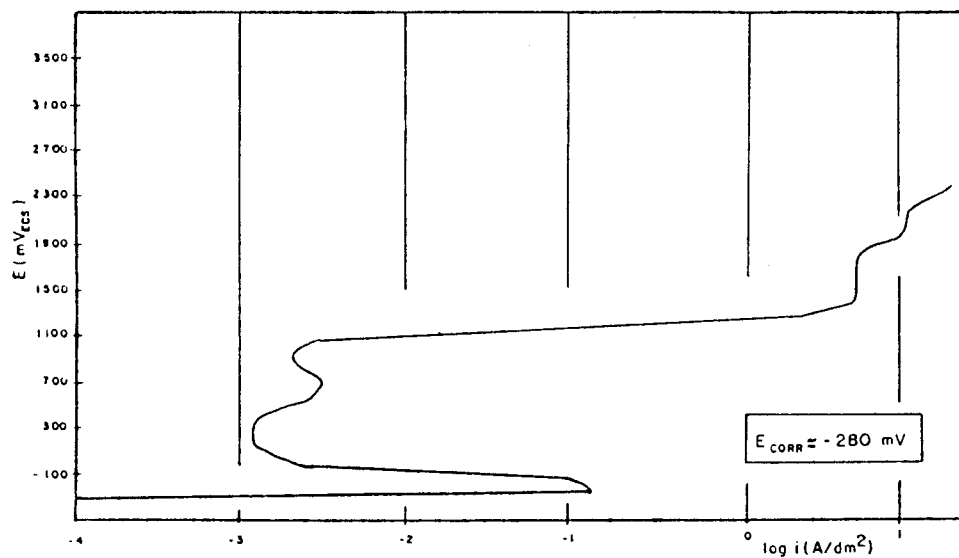


FIGURA 34 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 4 (12,5% H₂SO₄; 55,0% H₃PO₄ e 32,5% H₂O) a (50±5)°C.

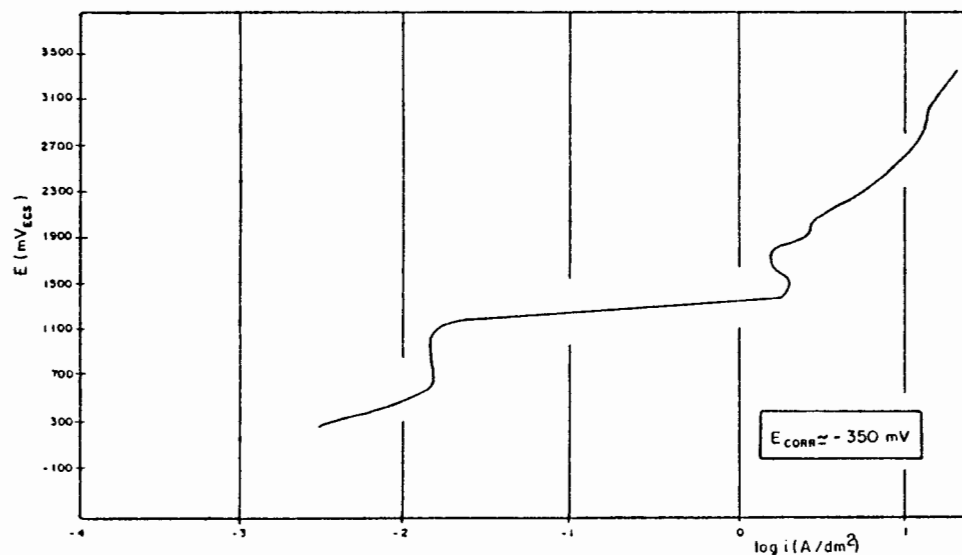


FIGURA 35 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 5 (32,5% H_2SO_4 ; 55,0% H_3PO_4 e 12,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

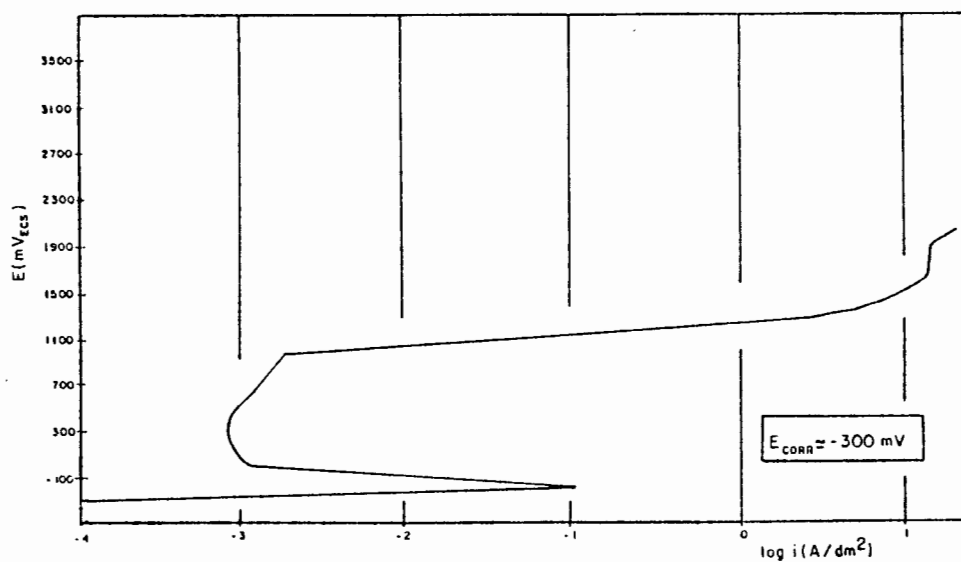


FIGURA 36 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 6 (12,5% H_2SO_4 ; 35,0% H_3PO_4 e 52,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

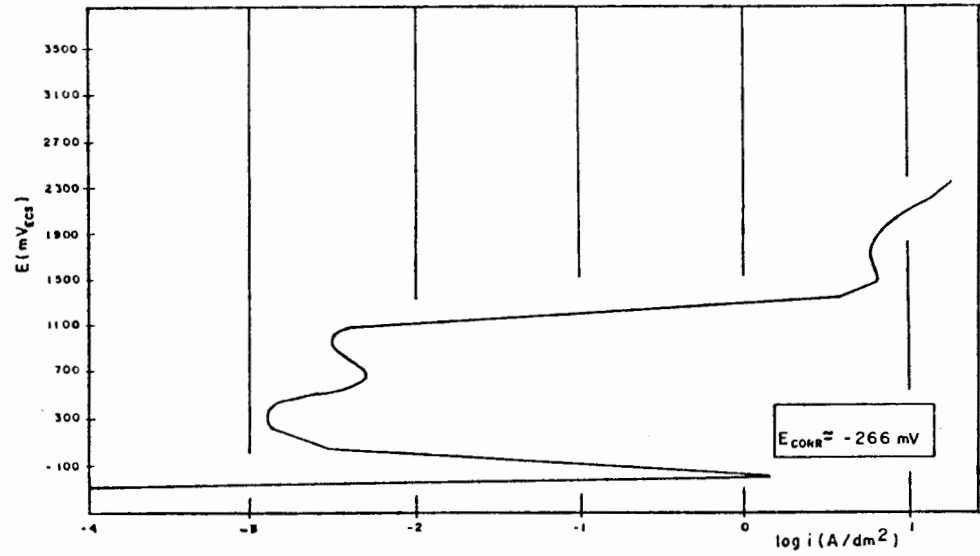


FIGURA 37 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 7 (32,5% H_2SO_4 ; 35,0% H_3PO_4 e 32,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

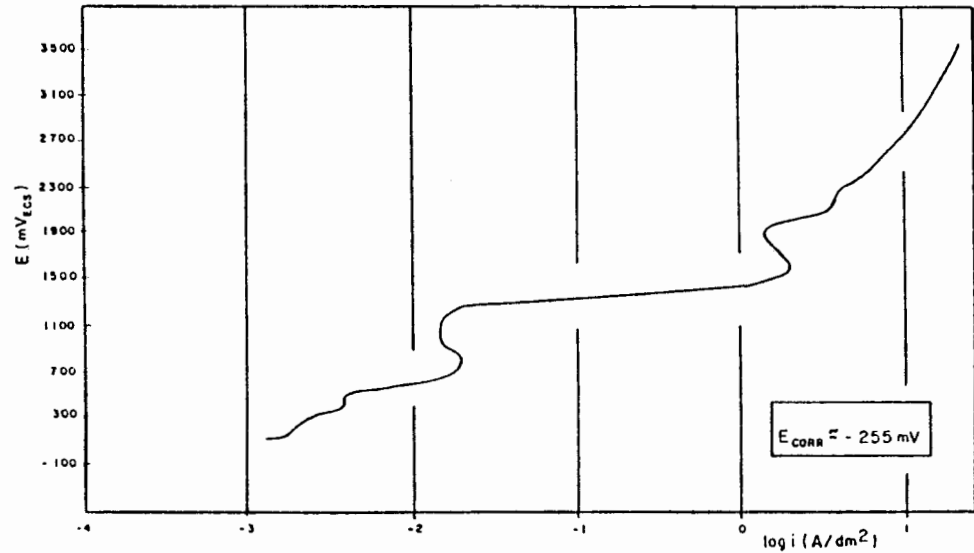


FIGURA 38 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 8 (52,5% H_2SO_4 ; 35,0% H_3PO_4 e 12,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

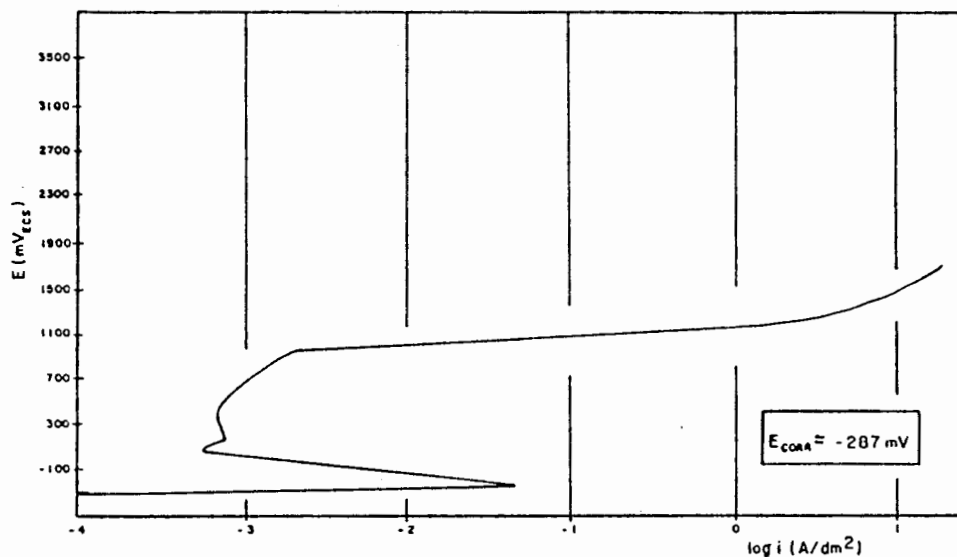


FIGURA 39 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 9 (12,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 72,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

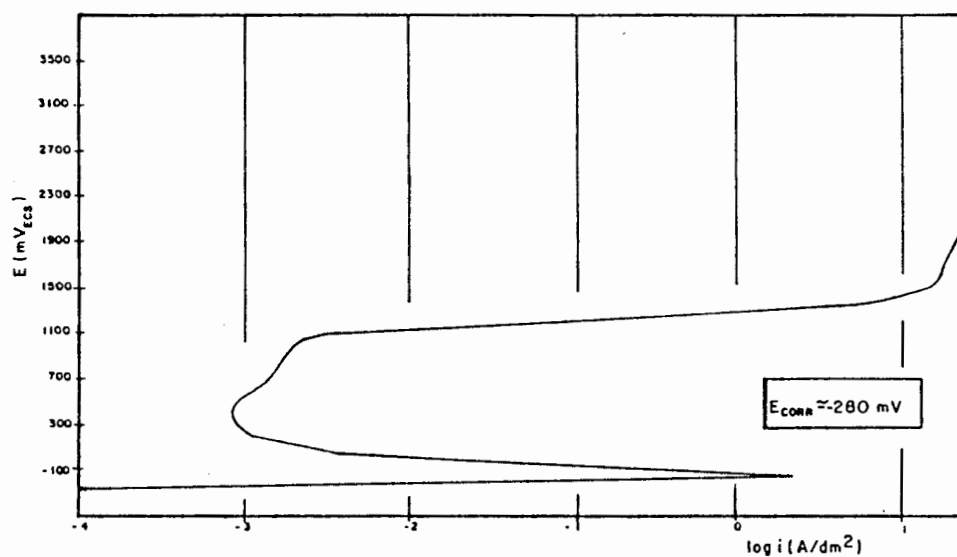


FIGURA 40 - Curva de polarização potencioestática anódica do aço ABNT 301 na solução 10 (32,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 52,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

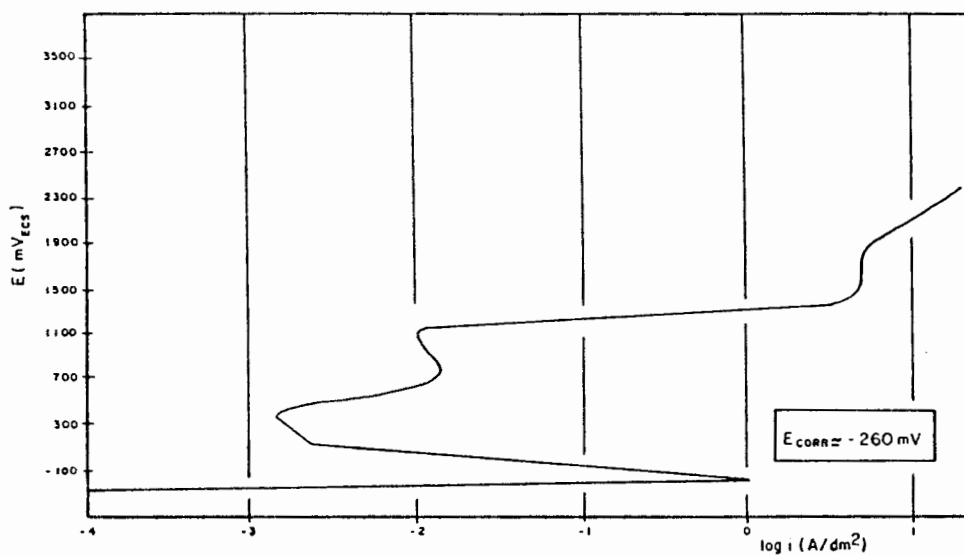


FIGURA 41 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 11 (52,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 32,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

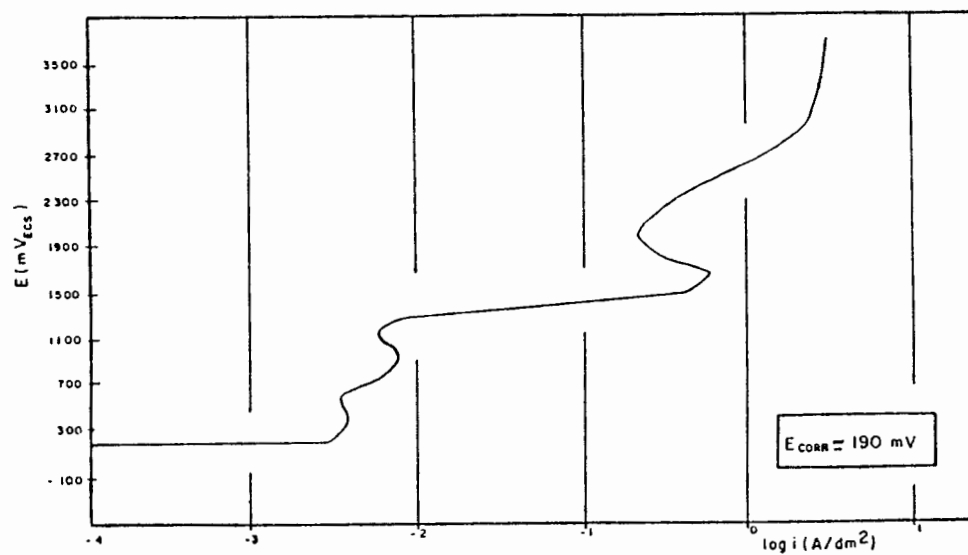


FIGURA 42 - Curva de polarização potenciostática anódica do aço ABNT 301 na solução 12 (72,5% H_2SO_4 ; 15,0% H_3PO_4 e 12,5% H_2O) a $(50 \pm 5)^\circ C$.

Desprezando a primeira região ativa, estas curvas, em geral, apresentaram quatro regiões características, como mostra a figura 43.

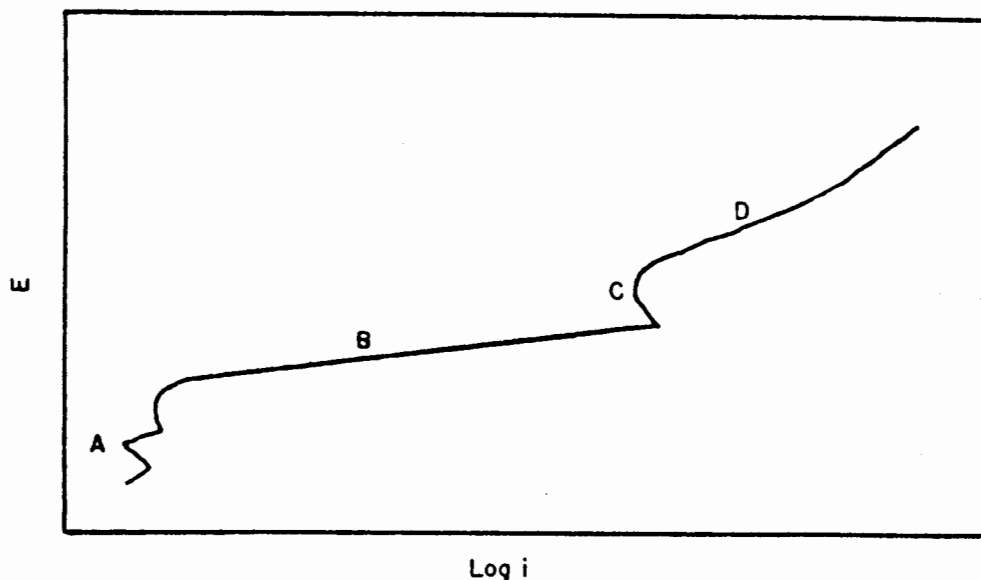


FIGURA 43 - Curva esquemática mostrando as regiões características que se apresentaram nas figuras 31 a 42. (A) e (C) apresentando resistência à passagem de corrente, (B) aumento brusco de corrente e (D) aumento de corrente acompanhado de visível descarga de oxigênio.

Ao analisar as figuras 31 a 42, observou-se que as soluções que continham os mesmos teores de água, apresentaram curvas de polarização bastante semelhantes, como é melhor demonstrado nas figuras 44 e 46. Já soluções contendo altíssimos teores de H_2SO_4 - 92,0% (figura 32) e 72,5% (figura 42) - não seguiram a mesma regra, apresentando curvas diferentes das demais.

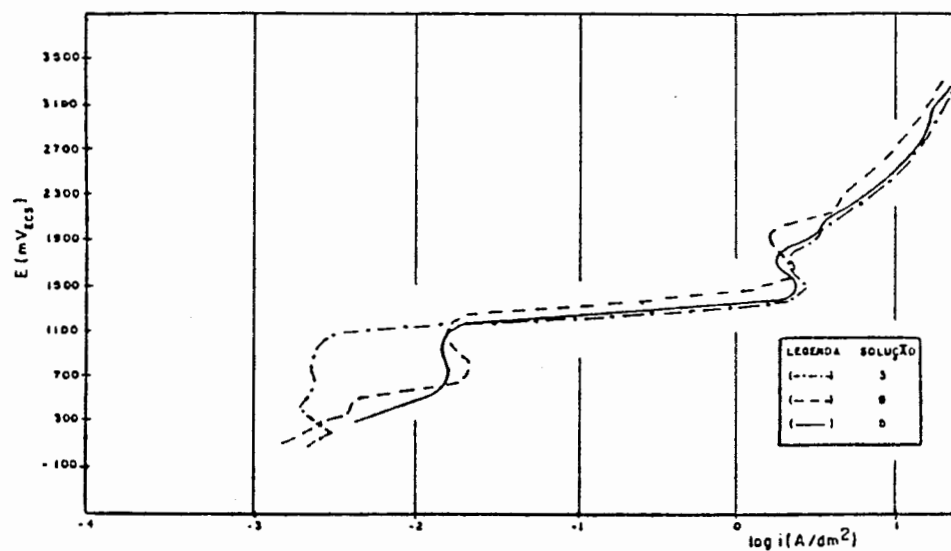


FIGURA 44 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 12,5% de H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 .

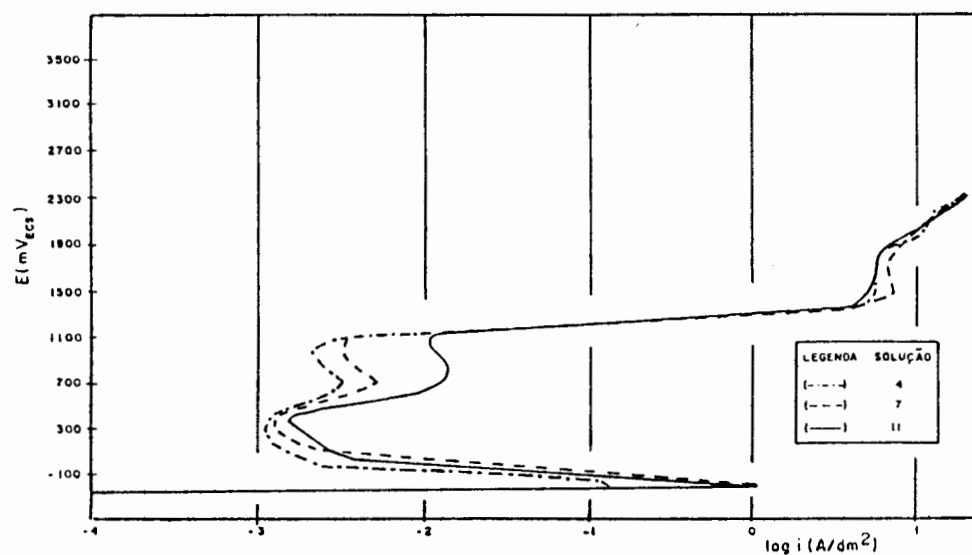


FIGURA 45 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 32,5% de H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 .

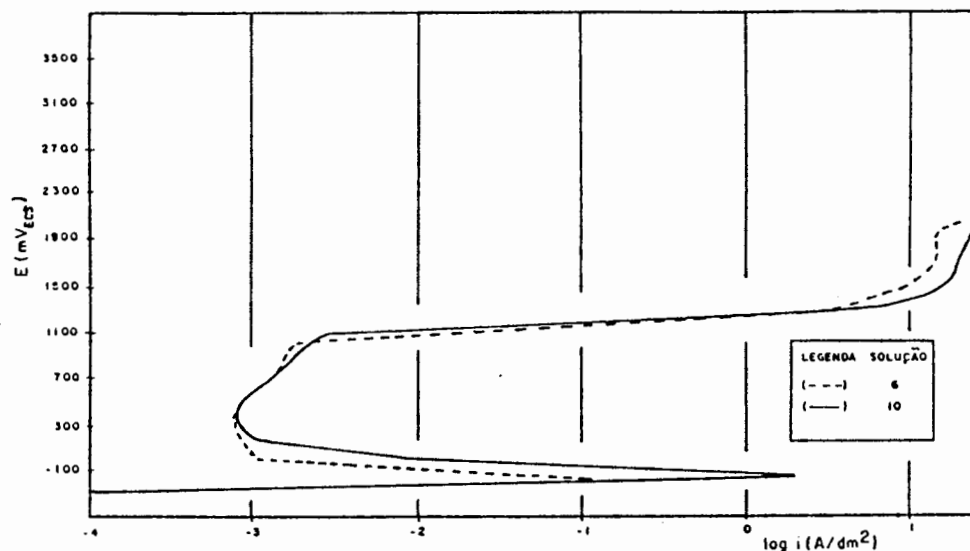


FIGURA 46 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 52,5% de H_2O e diferentes teores de H_2SO_4 e H_3PO_4 .

Nas figuras 31 a 42 também foi observado que, quanto maior o teor de água na solução (independente dos teores de H_2SO_4 e H_3PO_4) maior a densidade de corrente necessária para atingir a zona pseudopassiva. Isto é claramente demonstrado na figura 47. Esta zona situa-se nas curvas acima de ~ 1400 mV e é considerada como pseudopassiva por apresentar uma certa passividade e por estar acima do potencial de decomposição da água.

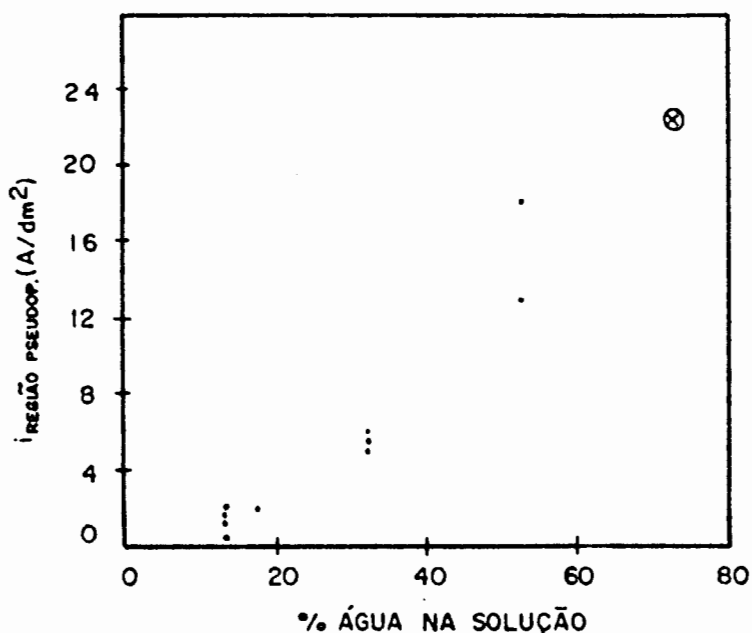


FIGURA 47 - Relação entre teor de água na solução e densidade de corrente da região pseudopassiva das curvas de polarização.

⊗ Devido às limitações do potenciostato não foi possível fazer esta medida, mas sabe-se que ultrapassou 20 A/dm².

Ao analisar as figuras 32 a 42 pôde-se observar que, nas soluções com baixos teores de água, quanto maior o teor de ácido sulfúrico na solução, menor a densidade de corrente necessária para um mesmo potencial. Esta tendência foi observada nas regiões pseudopassiva e acima desta. Para melhor visualizar este fato, traçou-se as curvas das soluções que continham 12,5% H₂O num gráfico comparativo (figura 48).

Na figura 32 (curva da solução com 92,0% H₂SO₄ e 8,0% H₂O) pode-se observar que as correntes nestas regiões foram ainda menores, seguindo a mesma tendência da figura 48.

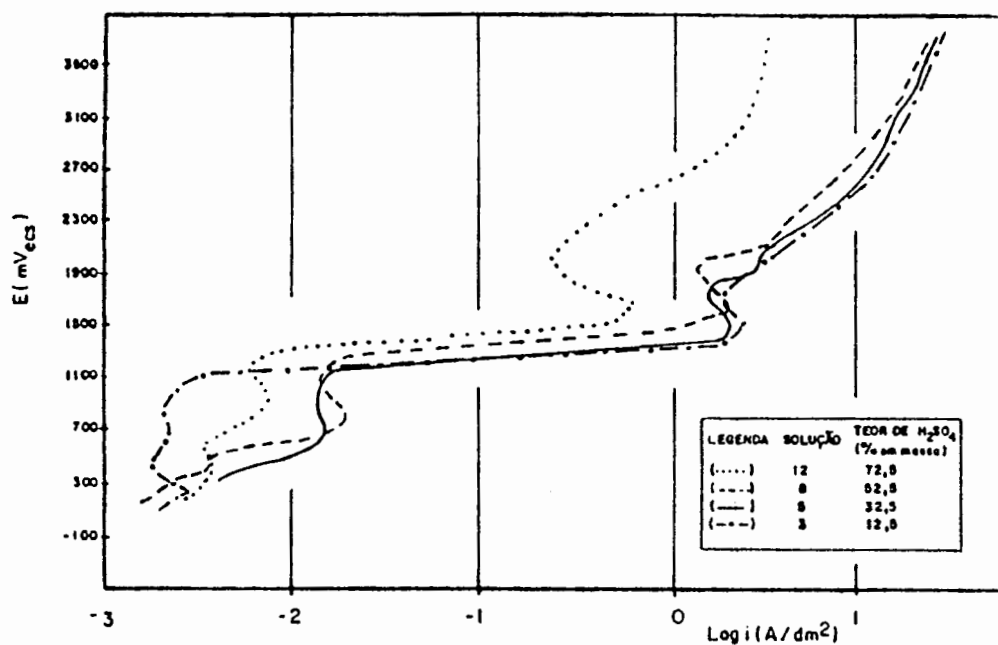


FIGURA 48 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço ABNT 301 nas soluções com 12,5% de H₂O e diferentes teores de H₂SO₄ e H₃PO₄.

Foi possível observar, também, que quanto maior o teor de ácido sulfúrico na solução, maior a dificuldade de reprodução das curvas.

3.3 Ensaio de Eletropolimento

Os resultados dos ensaios de eletropolimento, realizados com o aço ABNT 301 nas soluções propostas em (2.2.2), encontram-se nas tabelas 5, 6 e 7.

Ao realizar os ensaios, inicialmente foi utilizado o método intensiostático, onde foram aplicadas as densidades de corrente que deveriam atingir as regiões pseudopassivas e

transpassivas. No entanto, devido ao comportamento das curvas de polarização, ao aplicar-se as densidades de corrente que deveriam atingir a região pseudopassiva, observou-se que os potenciais não correspondiam a referida região e sim a potenciais ativos. Logo, para analisar a região pseudopassiva, foi a seguir utilizado o método potenciostático, e os resultados assim obtidos encontram-se na tabela 7.

TABELA 5 - Resultados dos Ensaio de Eletropolimento

Soluções: (2.2.2)

Dens. corr.: região ativa da curva de polarização ($i_{dc\text{ Ativa}}$)

Solução nº	Dens. corr. (A/dm ²)	$\overline{\Delta B}$	$\overline{\Delta Ra}$ (μm)	$\overline{\delta}$ (μm)	$\overline{\epsilon}$ %
1	2,0	- 21	0,01	1,34	106
2	$2,0 \times 10^{-2}$	0	0,01	0	0
3	2,0	- 36	-0,02	1,37	111
4	5,5	18	0,08	3,37	99
5	2,0	- 27	0,00	1,23	100
6	*	*	*	*	*
7	6,5	- 75	0,05	4,03	100
8	2,0	- 60	0,00	1,23	100
9	*	*	*	*	*
10	*	*	*	*	*
11	5,0	- 60	0,03	3,17	102
12	$3,0 \times 10^{-1}$	- 15	0,00	0,14	80

* não foi considerado devido ao comportamento da curva de polarização.

TABELA 6 - Resultados dos Ensaio de Eletropolimento
 Soluções: (2.2.2)
 Dens. corr.: região transpassiva da curva de polarização
 (dc transp.)- 10 A/dm².

Solução nº	$\bar{\Delta B}$	$\bar{\Delta Ra}$ (μm)	$\bar{\delta}$ (μm)	$\bar{\epsilon}$ %
1	153	0,10	3,91	63
2	-	-	-	-
3	165	0,02	4,14	67
4	96	0,65	6,07	98
5	201	- 0,04	4,27	69
6	*	*	*	*
7	114	0,62	6,18	100
8	132	0,01	4,34	70
9	*	*	*	*
10	*	*	*	*
11	65	0,60	6,44	104
12**	- 30	0,24	1,71	93

* não foi considerado, pois a densidade de corrente ultrapassou os 10 A/dm² (não sendo o objetivo do trabalho).

** foi aplicado 3 A/dm² devido ao comportamento da curva de polarização.

TABELA 7 - Resultados dos Ensaio de Eletropolimento
 Soluções: (2.2.2)
 Potencial: região **pseudopassiva** da curva de
 polarização.

Solução nº	Potencial (mV _{ECS})	$\bar{\Delta} B$	$\bar{\Delta} Ra$ (μm)
1	1600	48	- 0,04
2	2200	- 22	0,00
3	1600	110	- 0,02
4	1600	136	0,00
5	1600	77	- 0,02
6	*	*	*
7	1600	130	0,00
8	1800	27	- 0,02
9	*	*	*
10	*	*	*
11	1600	159	0,09
12	1800	- 12	0,03

* não foi considerado, pois a densidade de corrente ultrapassou os 10 A/dm² (não sendo o objetivo do trabalho).

As figuras 49 a 55 demonstram com maior clareza os resultados das tabelas 5, 6 e 7.

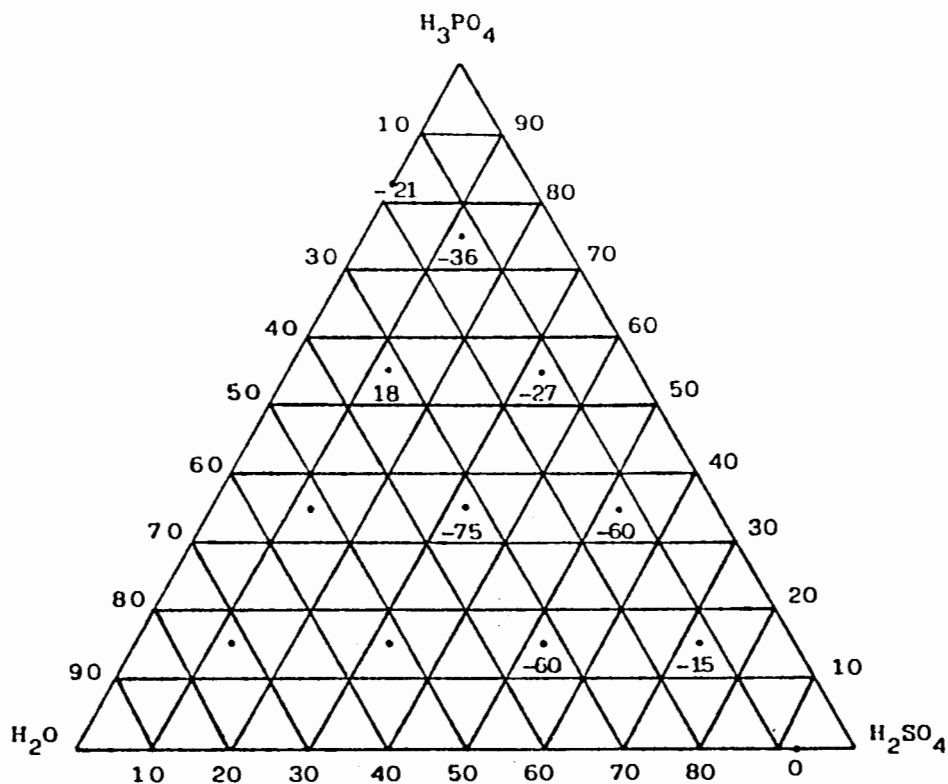


FIGURA 49 - $\overline{\Delta B_s}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região **ativa** das curvas de polarização (conforme tabela 5).

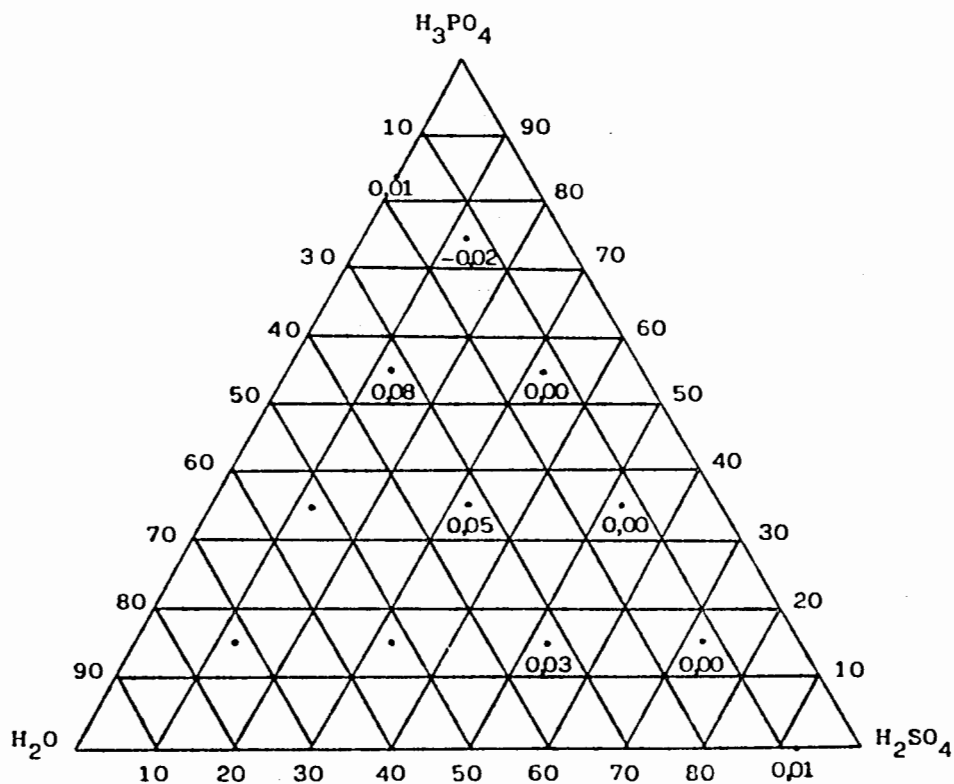


FIGURA 50 - $\overline{\Delta R_s}$ do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região **ativa** das curvas de polarização (conforme tabela 5).

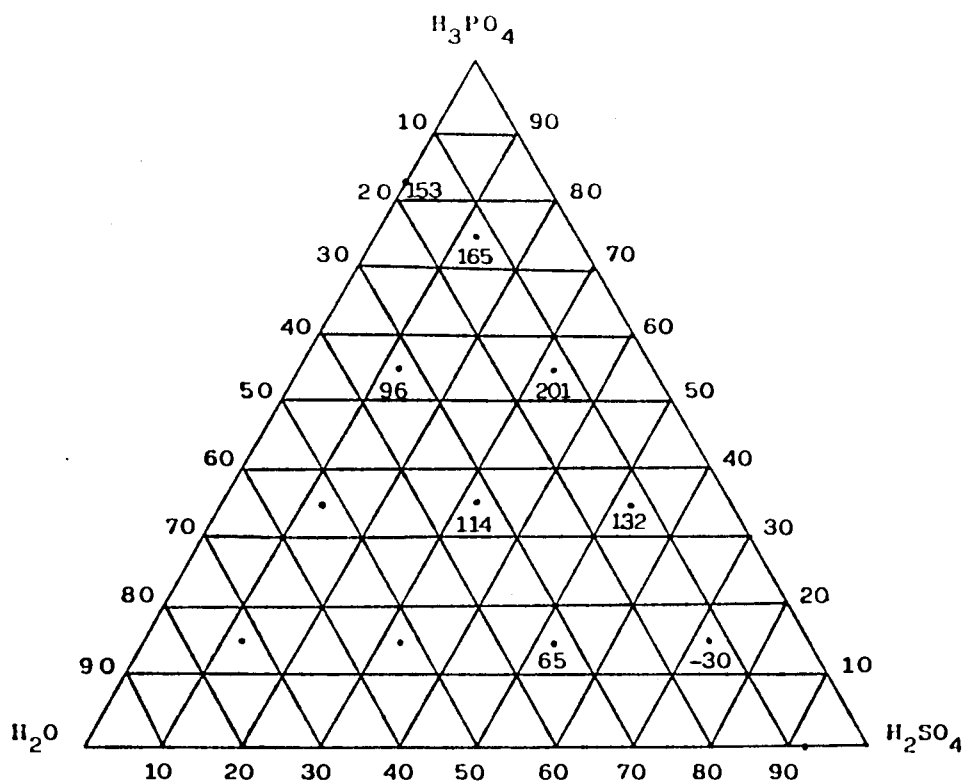


FIGURA 51 - $\bar{\Delta}$ Bs do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conforme tabela 6).

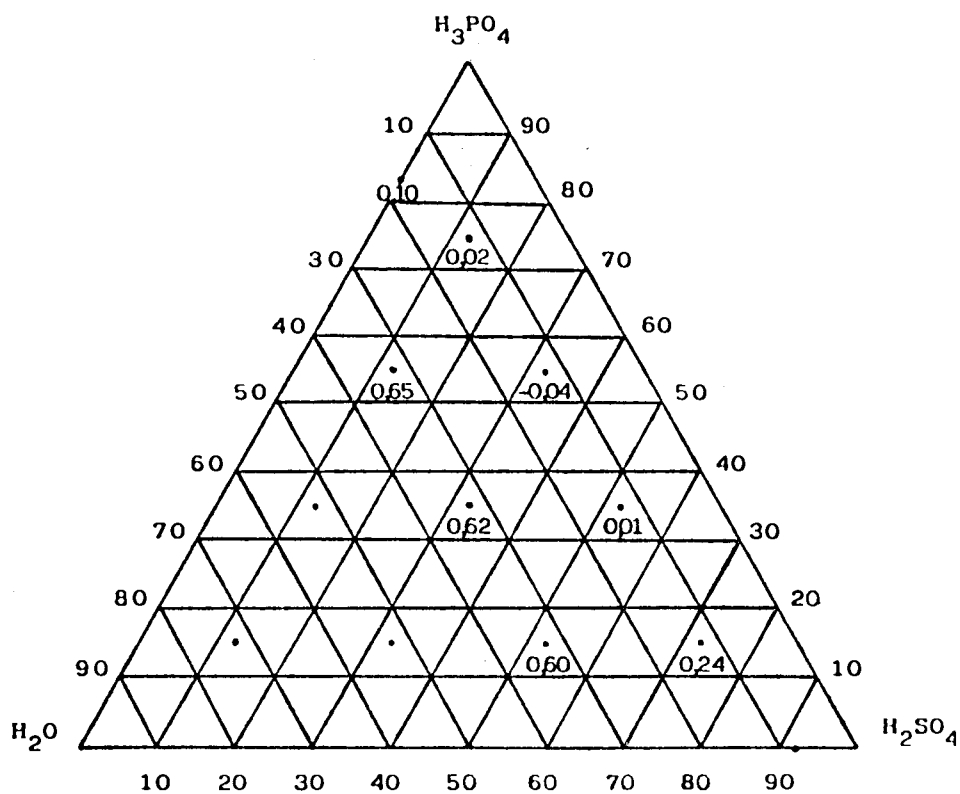


FIGURA 52 - $\bar{\Delta}$ Ras do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conforme tabela 6).

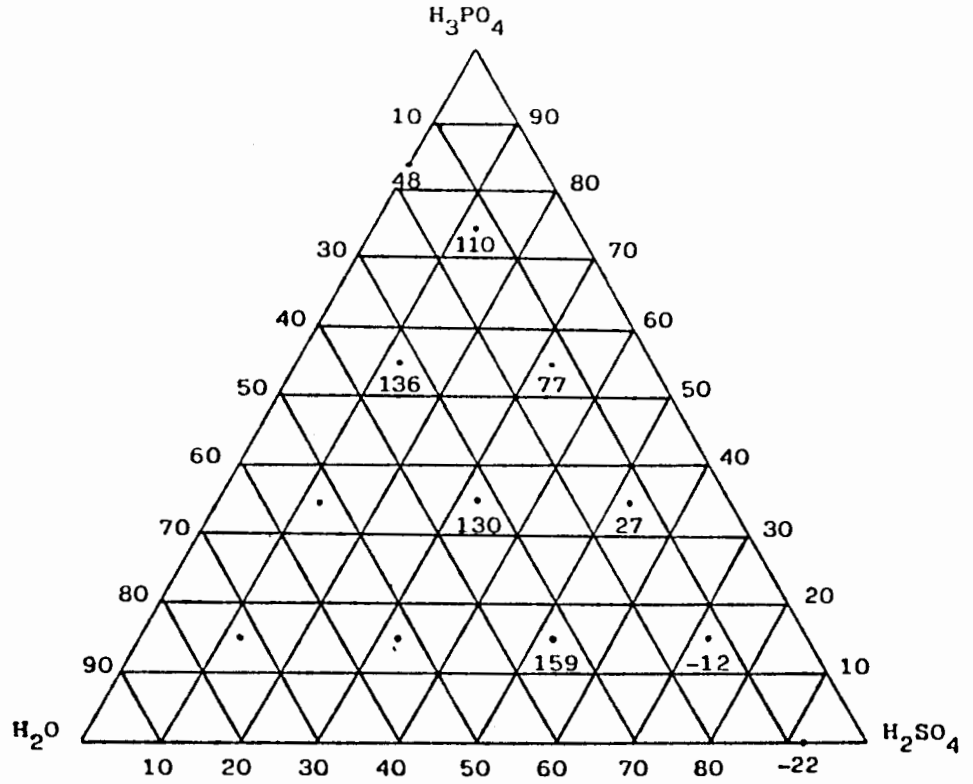


FIGURA 53 - $\bar{\Delta}$ Bs do aço eletropolido em potenciais pseudopassivos das curvas de polarização (conf. tabela 7).

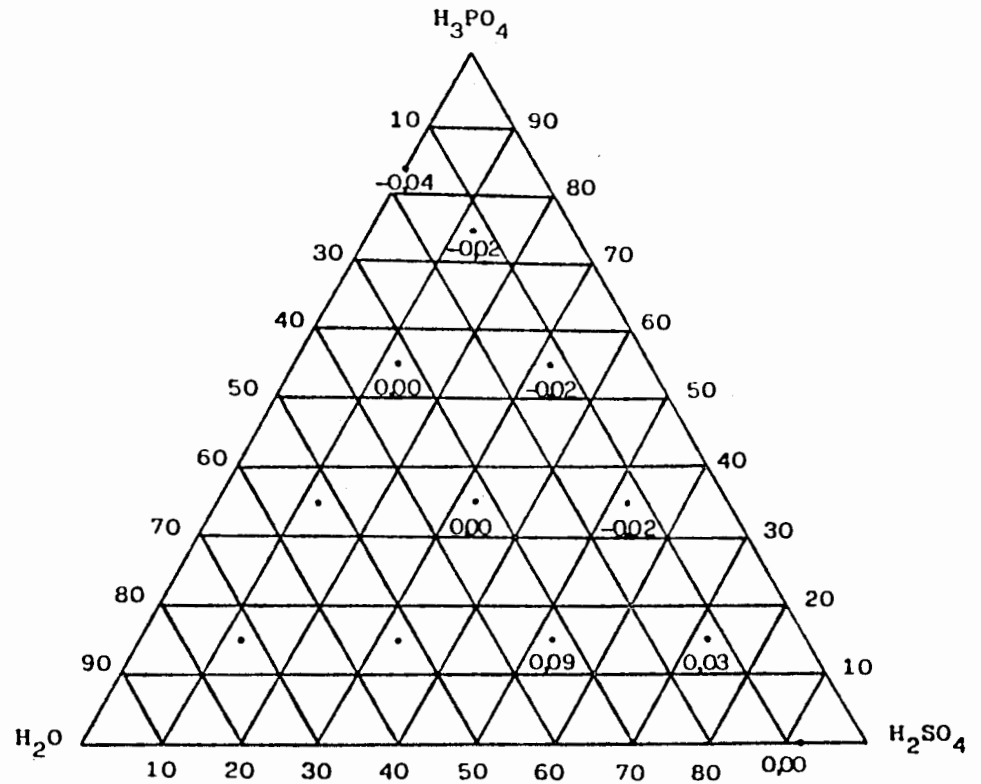


FIGURA 54 - $\bar{\Delta}$ Ras do aço eletropolido em potenciais pseudopassivos das curvas de polarização (conf. tabela 7).

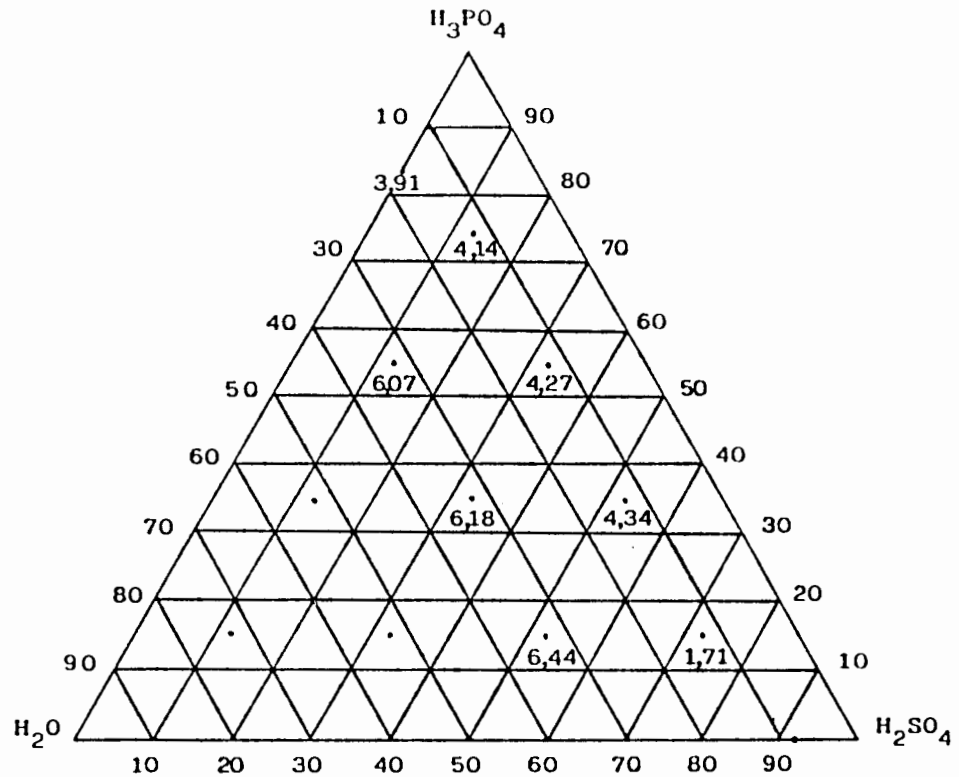


FIGURA 55 - Espessuras de camada superficial removidas $\bar{\delta}$ (μm) do aço eletropolido em densidades de corrente referentes à região transpassiva das curvas de polarização (conforme tabela 6).

Baseado nos resultados, vários aspectos foram observados:

1º - Aspectos quanto ao brilho:

- Nas densidades de corrente localizadas logo abaixo da região pseudopassiva nas curvas de polarização (região ativa) - $d c_{Ativa}$ - não houve abrilhantamento. Os corpos-de-prova apresentaram ataque generalizado com conseqüente redução do brilho (figura 49).

- Já, em potenciais correspondentes à região pseudopassiva, houve aumento de brilho após os ensaios, sendo os maiores abrilhantamentos alcançados nas soluções mais diluídas (figura 53).

- Em densidades de corrente correspondentes à região transpassiva - $dc_{\text{Transp.}}$ - os corpos-de-prova apresentaram um aumento pronunciado de brilho, principalmente nas soluções mais concentradas (figura 51).

- Nas soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico (92,0% e 72,5%) houve redução de brilho em todas as regiões da curva de polarização.

2º - Aspectos quanto à rugosidade:

- Os corpos-de-prova eletropolidos em dc_{Ativa} praticamente não enrugaram, como pode ser observado na figura 50. No entanto, em soluções mais diluídas parecem tenderem a um maior enrugamento.

- Em potenciais pseudopassivos a rugosidade praticamente não se alterou (figura 54).

- Em $dc_{\text{Transp.}}$, os corpos-de-prova apresentaram um aumento pronunciado de rugosidade nas soluções mais diluídas (32,5% H_2O). Pode-se observar na figura 52 que este aumento foi praticamente o mesmo, independente dos teores de ácidos sulfúrico e fosfórico na solução eletrolítica.

3º - Aspectos quanto à eficiência anódica (ϵ) e espessura de camada superficial removida (δ):

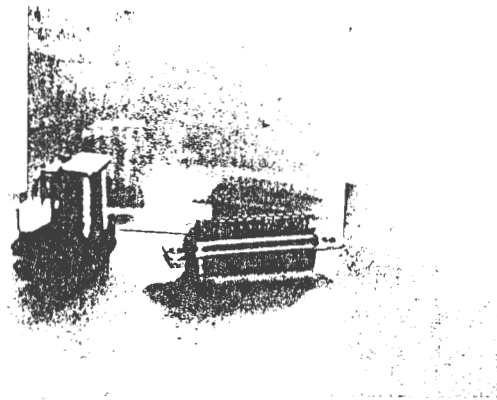
- Em dc_{Ativa} , todas as soluções apresentaram uma eficiência em torno de 100%. Já, em $dc_{\text{Transp.}}$, a eficiência diminuiu com a redução do teor de água na solução, como mostram as tabelas 5 e 6. Cabe salientar que para o cálculo da eficiência

anódica, considerou-se os números de valência de acordo com os diagramas de Pourbaix⁶³.

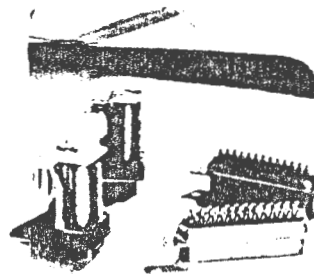
- As eficiências anódicas da região pseudopassiva não puderam ser calculadas, uma vez que foram aplicados potenciais ao invés de densidades de corrente, sendo estas instáveis.

- Pode-se observar na figura 55 que houve maior remoção anódica nas soluções contendo os maiores teores de água.

Os resultados mais satisfatórios, em termos de brilho e rugosidade, foram obtidos utilizando a solução 5 (55,0% H_3PO_4 ; 32,5% H_2SO_4 e 12,5% H_2O - % em massa) em d_c Transp. (10 A/dm²). O corpo-de-prova apresentou $\overline{\Delta B} = 201$ e $\overline{\Delta Ra} = - 0,04$ μm . A figura 56 mostra o corpo-de-prova antes e após o ensaio de eletropolimento.



(a)



(b)

FIGURA 56 - Fotos comparativas do corpo-de-prova antes (a) e após (b) o ensaio de eletropolimento na solução 5 ($i = 10 \text{ A/dm}^2$), mostrando o brilho especular resultante.

3.4 Estudos Complementares

Estes estudos foram realizados com a solução que apresentou os melhores resultados, em termos de brilho e rugosidade, nos ensaios de eletropolimento anteriores (3.3), ou seja, com a solução 5. Esta é constituída de 55,0% de H_3PO_4 , 32,5% de H_2SO_4 e 12,5% de H_2O . A temperatura utilizada nestes estudos foi de $(50 \pm 5)^\circ C$.

3.4.1 Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização

As figuras 57 a 60 mostram as curvas de polarização potencioestáticas anódicas dos diferentes corpos-de-prova (platina, aço inoxidável ferrítico, aço comum, níquel e aço comum cromado) comparadas com a do aço ABNT 301.

Ao analisar a figura 57 observou-se que a região pseudopassiva, que ocorreu entre 1 e $10 A/dm^2$ na curva do aço austenítico, não ocorreu na curva da platina.

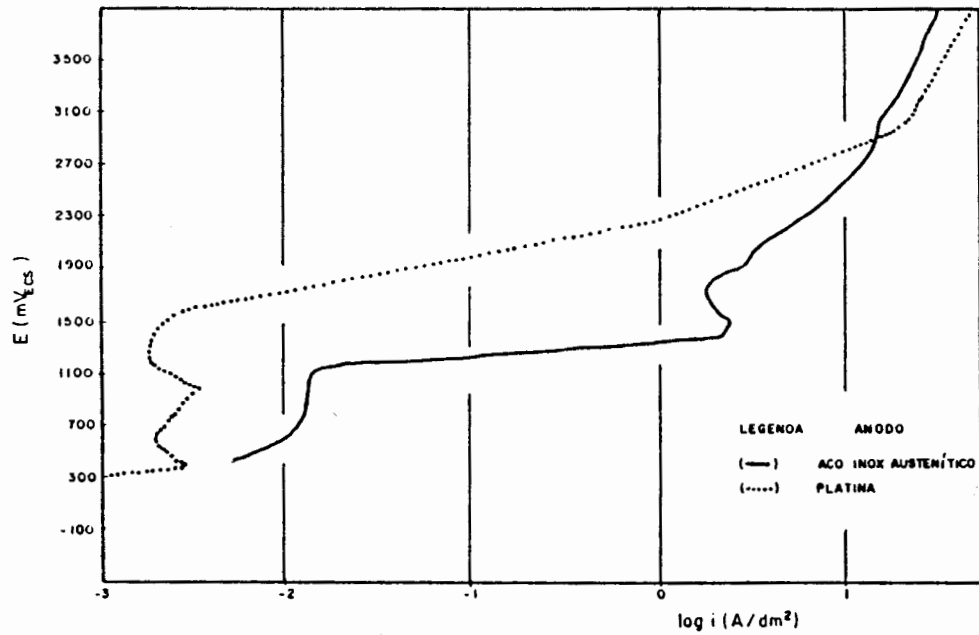


FIGURA 57 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço austenítico e da platina na solução 5.

Já, na figura 58, pode-se observar a semelhança de comportamento entre os aços austenítico e ferrítico na região pseudopassiva da curva.

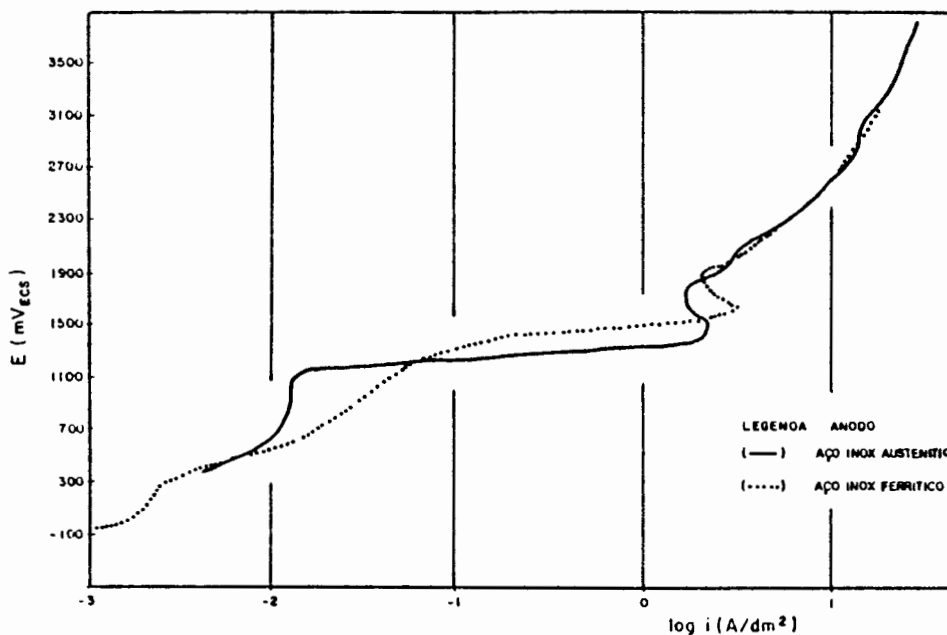


FIGURA 58 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas dos aços austenítico e ferrítico na solução 5.

As curvas de polarização potencioestáticas anódicas, realizadas com os constituintes majoritários do aço inoxidável austenítico (ferro, níquel e cromo), encontram-se nas figuras 59 e 60. O cromo não apresentou reprodutibilidade nas curvas levantadas, por esta razão foram representadas várias delas para comparar com a do aço inoxidável austenítico (figura 60).

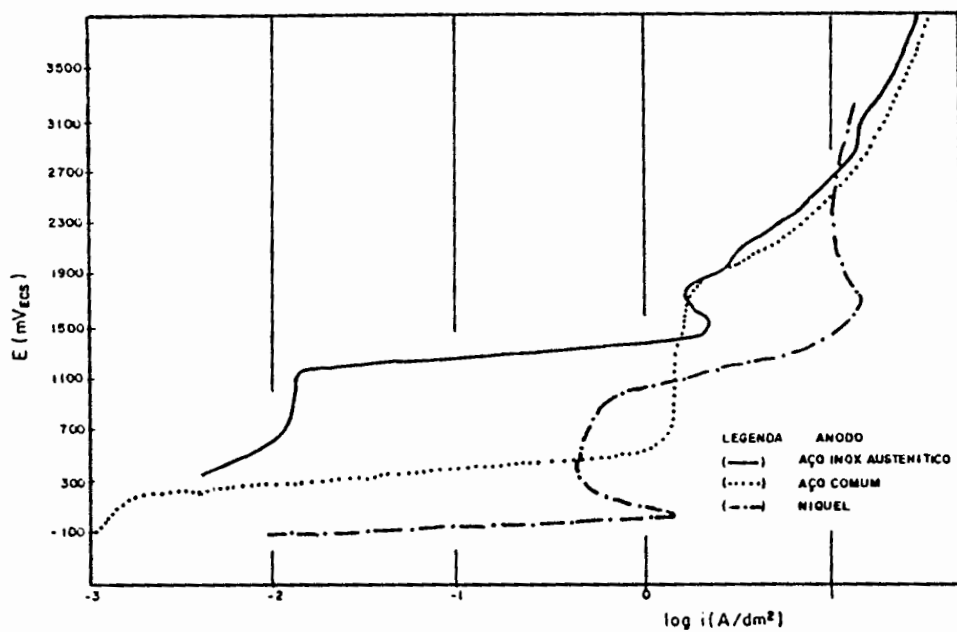


FIGURA 59 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço austenítico, aço comum e níquel na solução 5.

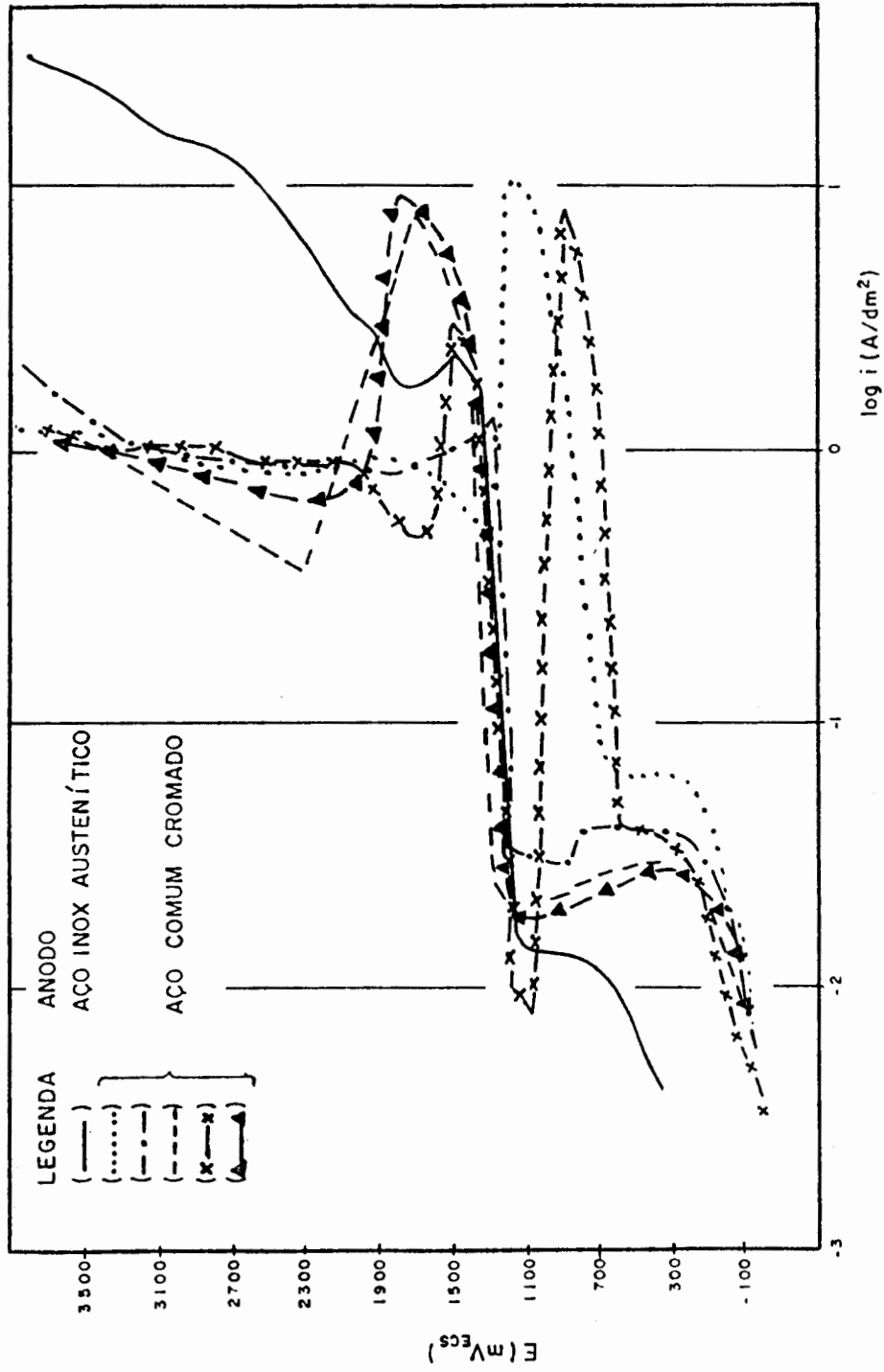


FIGURA 60 - Gráfico comparativo das curvas de polarização potencioestáticas anódicas do aço austenítico e do cromo na solução 5.

3.4.2 Estudo do Tempo de Eletropolimento

Os resultados dos ensaios de eletropolimento realizados neste estudo encontram-se nas figuras 61 e 62. Estes ensaios foram realizados na solução 5 (55,0% H_3PO_4 , 32,5% H_2SO_4 e 12,5% H_2O) em diferentes tempos, aplicando-se uma densidade de corrente de $10 A/dm^2$. Em todos os ensaios a temperatura foi mantida em $(50 \pm 5)^\circ C$.

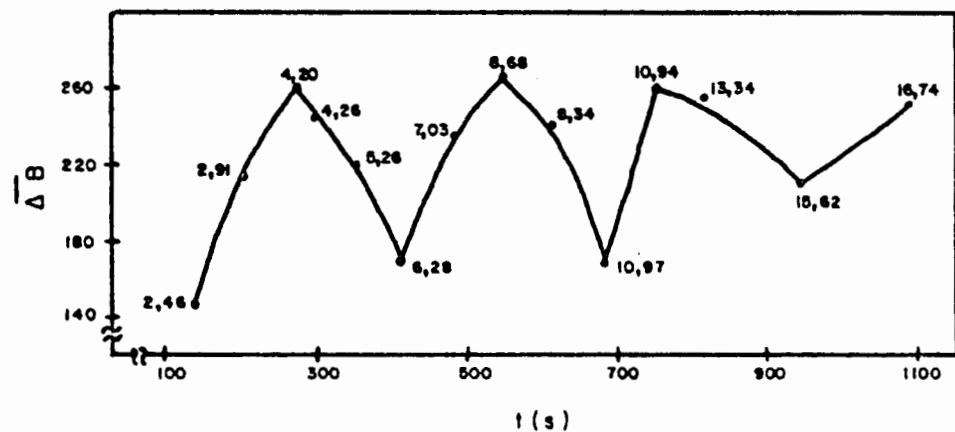


FIGURA 61 - Relação entre tempo de eletropolimento e brilho, incluindo as espessuras de camada removidas (μm), para a solução 5: $i = 10 A/dm^2$ e $T = (50 \pm 5)^\circ C$.

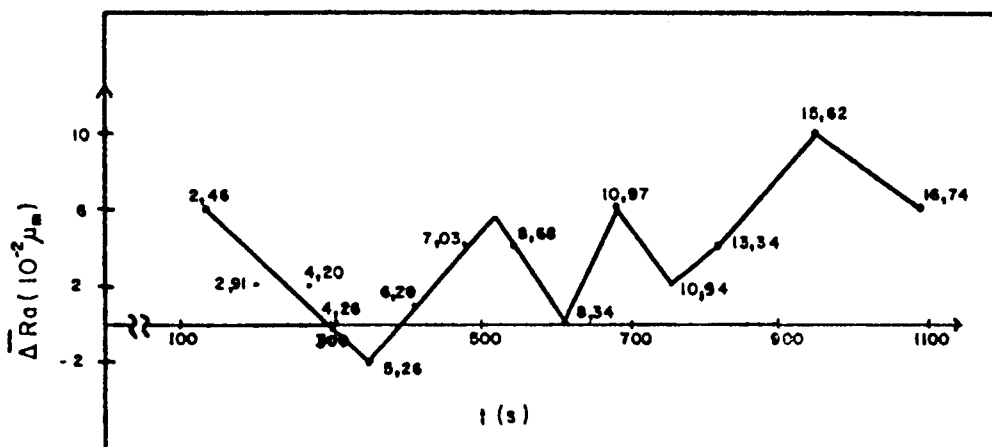


FIGURA 62 - Relação entre tempo de eletropolimento e rugosidade incluindo as espessuras de camada removidas (μm), para a solução 5: $i = 10 \text{ A/dm}^2$ e $T = (50 \pm 5)^\circ C$.

Estes ensaios apresentaram uma eficiência anódica (ϵ) entre 65% e 85% e um potencial em torno de $2,5V_{ECS}$.

Ao analisar a figura 61 observou-se que a relação entre tempo de eletropolimento e brilho, nos primeiros 12 minutos de ensaio, apresentou uma forma definida, sendo os melhores resultados obtidos em tempos múltiplos de 272 segundos (272, 544, 816 e 1088). Já a rugosidade (figura 62) não apresentou uma relação definida com o tempo.

3.4.3 Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica

As curvas de polarização potenciostáticas anódicas realizadas com a solução 5 (55,0% H_3PO_4 ; 32,5% H_2SO_4 e 12,5% H_2O) contendo 0, 1, 3 e 5% de metais dissolvidos, encontram-se na figura 63.

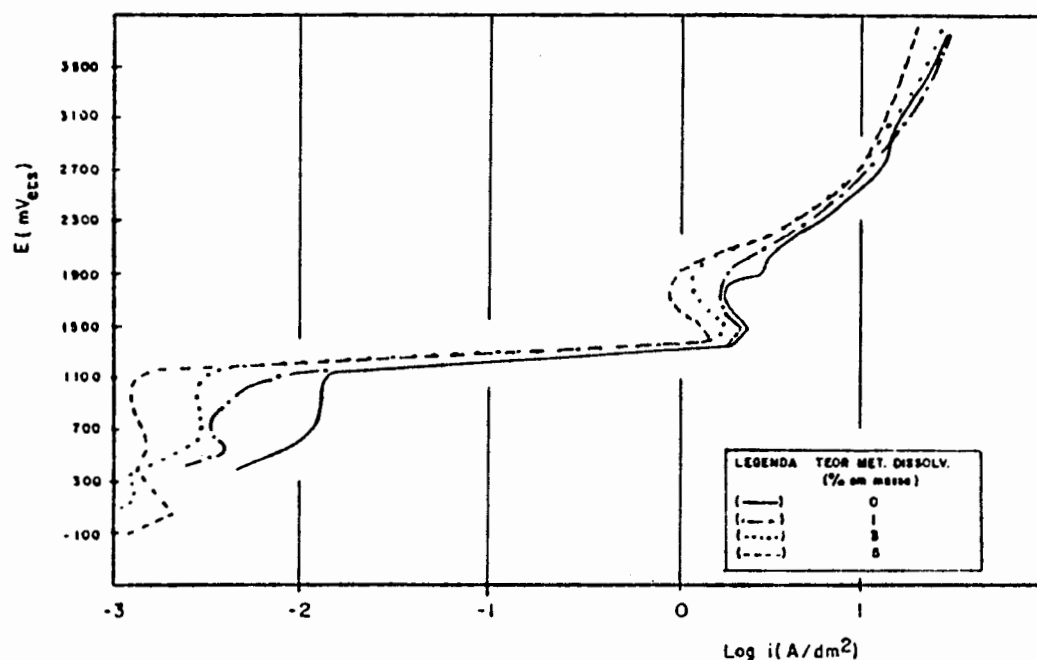


FIGURA 63 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do aço ABNT 301, realizadas na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos a $(50 \pm 5)^\circ C$.

Pode-se observar nestas curvas que quanto mais velha a solução, menor a densidade de corrente necessária para atingir um mesmo potencial.

Os resultados dos ensaios de eletropolimento, realizados com as soluções envelhecidas, encontram-se nas figuras 64 a 66.

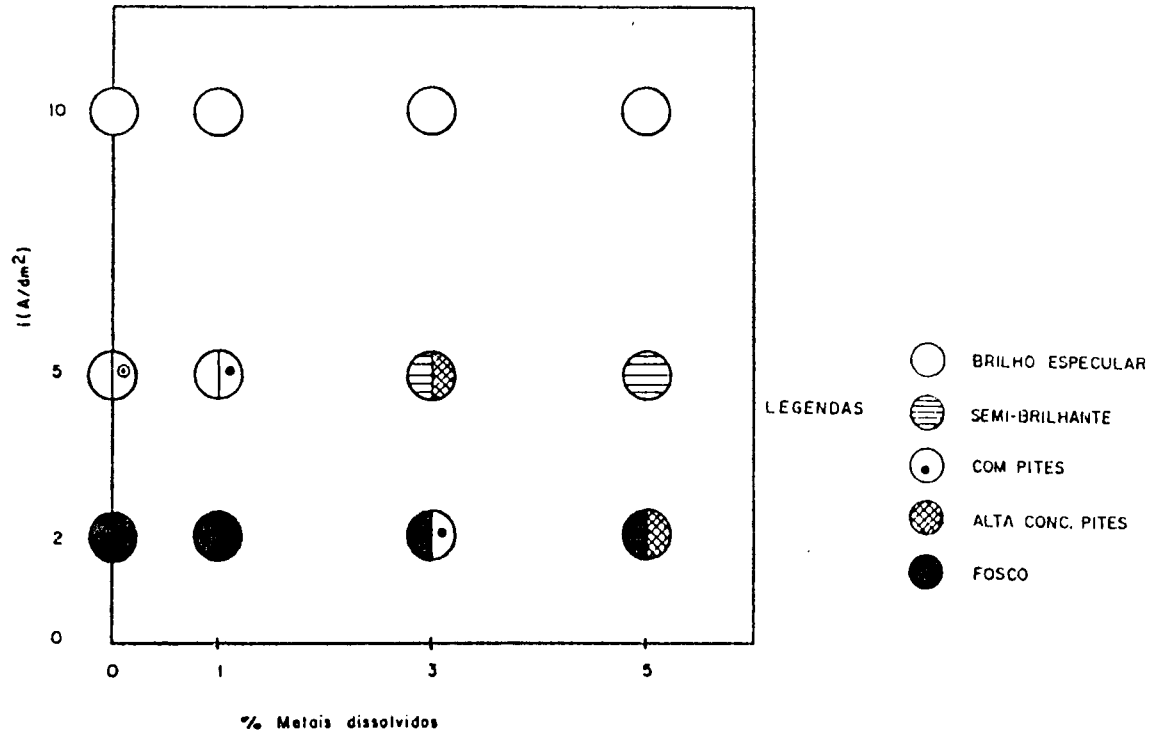


FIGURA 64 - Aspectos visuais dos corpos-de-prova eletropolidos na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

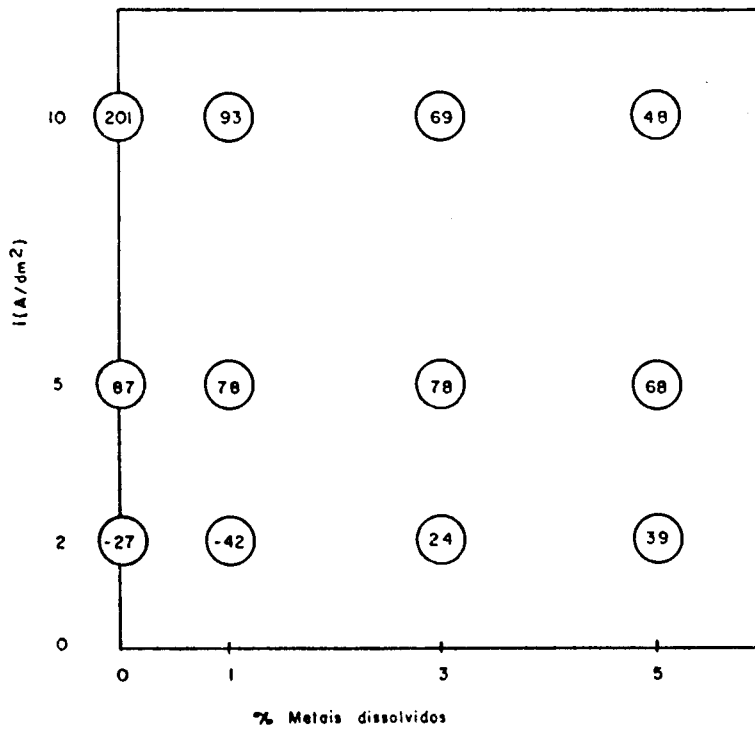


FIGURA 65 - $\bar{\Delta}$ Bs encontradas nos corpos-de-prova eletropolidos na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

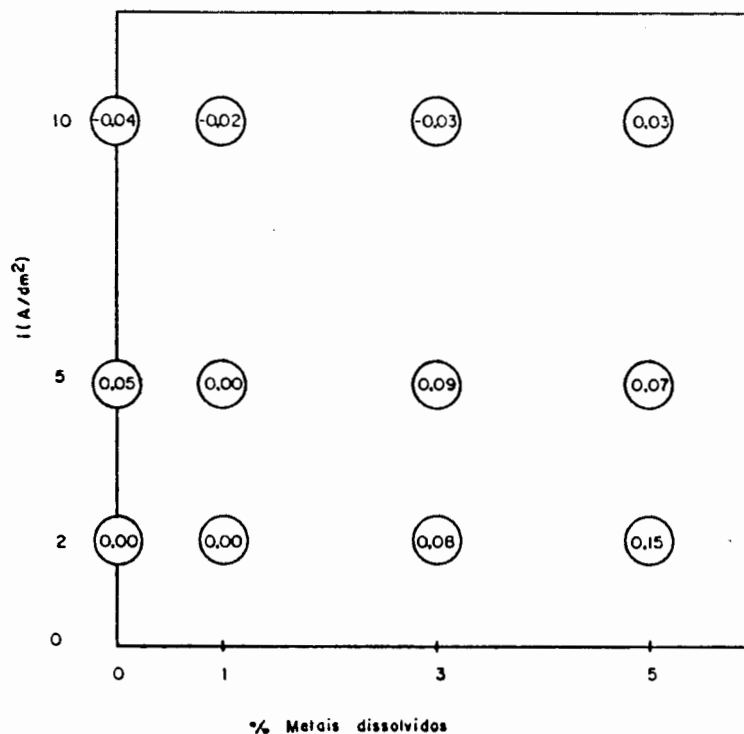


FIGURA 66 - $\overline{\Delta R_{as}}$ (μm) encontradas nos corpos-de-prova eletropolidos na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos a $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Ao analisar as figuras 64 a 66 observou-se que:

- em baixas densidades de corrente (2 A/dm^2) os corpos-de-prova apresentaram-se foscos e, a medida em que a solução envelhecia aumentava o número de pites, tornando a superfície mais rugosa.

- em médias densidades de corrente (5 e 10 A/dm^2) o a-brilhantamento diminuiu com o envelhecimento da solução. Em 10 A/dm^2 nota-se melhor esta tendência, pois todos os corpos-de-prova apresentaram brilho especular. Nesta densidade de corrente (10 A/dm^2) praticamente não houve variação de rugosidade com o envelhecimento da solução.

A figura 67 mostra a relação entre a eficiência anódica e o envelhecimento da solução. Esta relação se mostrou inversamente proporcional, ou seja, para uma mesma densidade de corrente aplicada, a eficiência anódica diminuiu com o envelhecimento da solução.

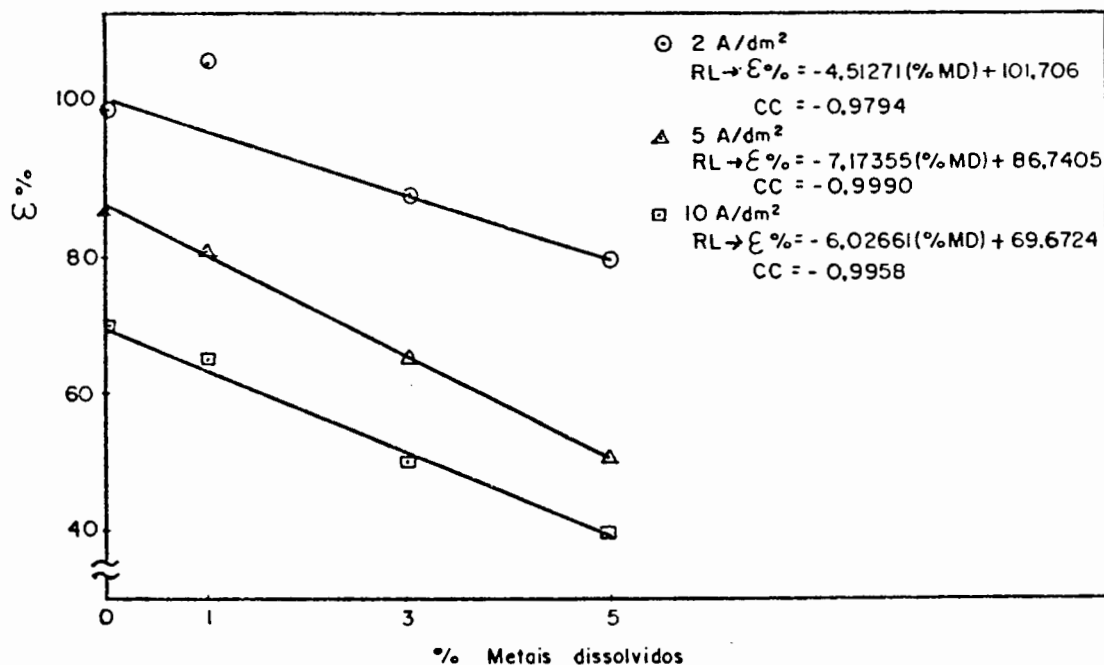


FIGURA 67 - Relação entre eficiência anódica e teor de metais dissolvidos na solução 5.

Também foi observado que quanto maior a densidade de corrente aplicada, menor a eficiência para uma mesma solução, como mostra a figura 68.

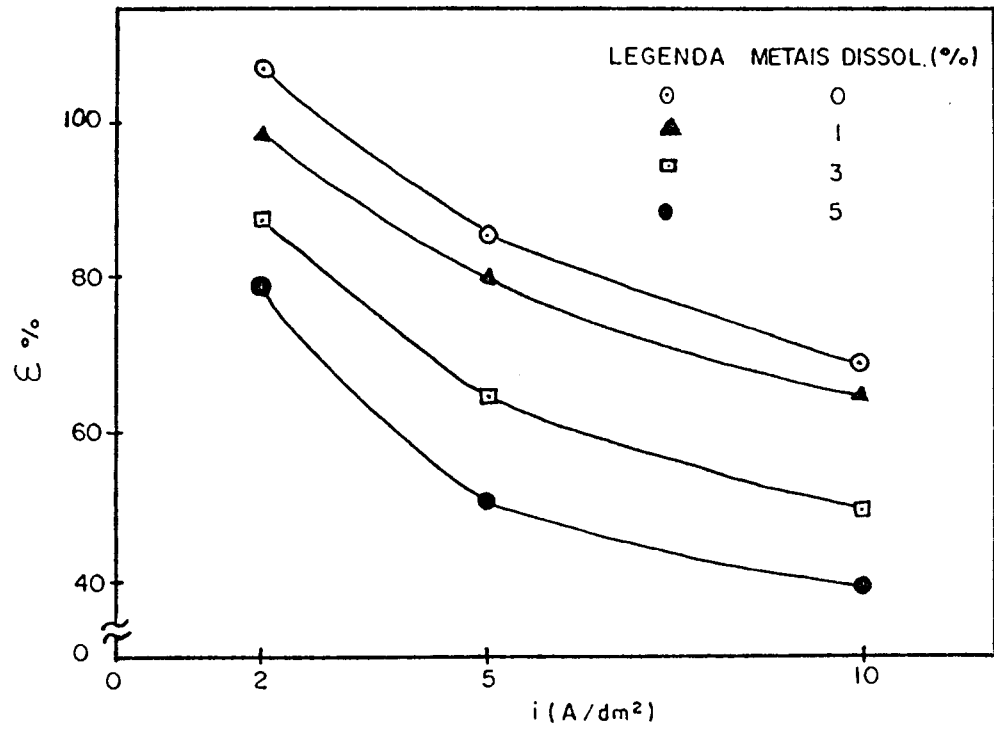


FIGURA 68 - Relação entre eficiência anódica e densidade de corrente na solução 5 contendo diferentes teores de metais dissolvidos.

A figura 69 mostra que a remoção anódica diminuiu com o teor de metais dissolvidos na solução.

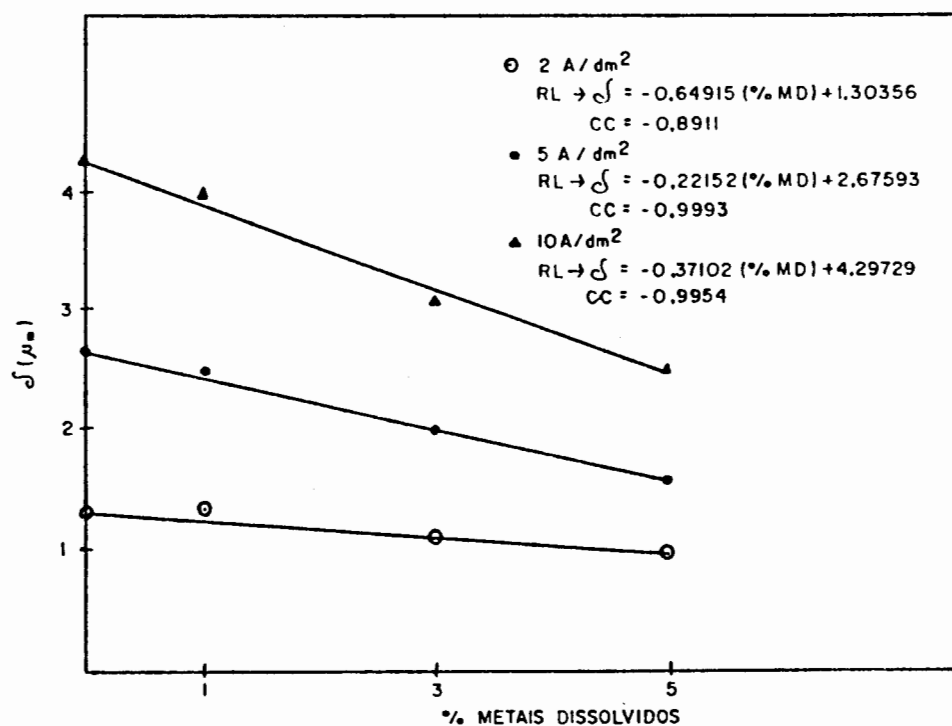


FIGURA 69 - Relação entre espessura de camada removida e teor de metais dissolvidos na solução 5.

Na figura 70 pode-se observar que a condutividade, medida à temperatura ambiente, diminuiu com o envelhecimento da solução eletrolítica.

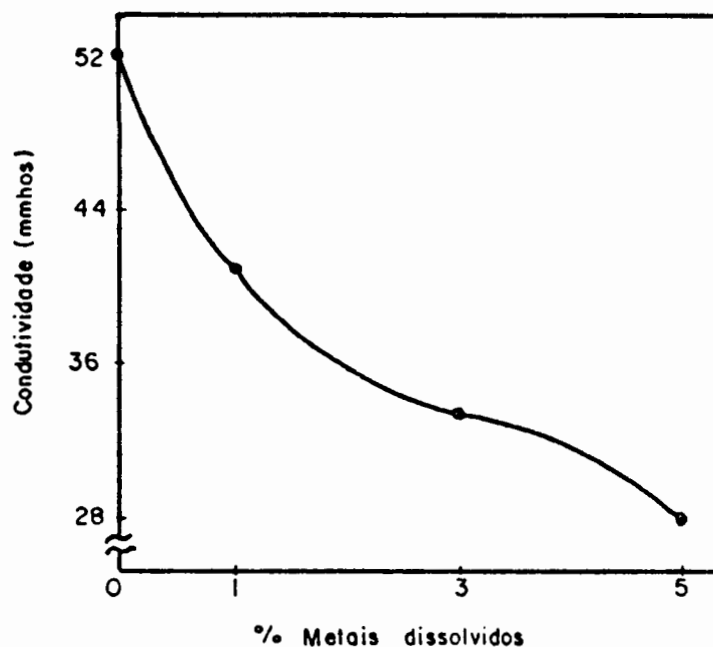


FIGURA 70 - Relação entre condutividade e teor de metais dissolvidos na solução 5.

A densidade da solução, também medida à temperatura ambiente, aumentou de aproximadamente 1480 g/l (solução nova) para 1800 g/l (5% de metais dissolvidos).

A viscosidade da solução também aumentou com o teor de metais dissolvidos, e este aumento se apresentou de forma linear, como mostra a figura 71.

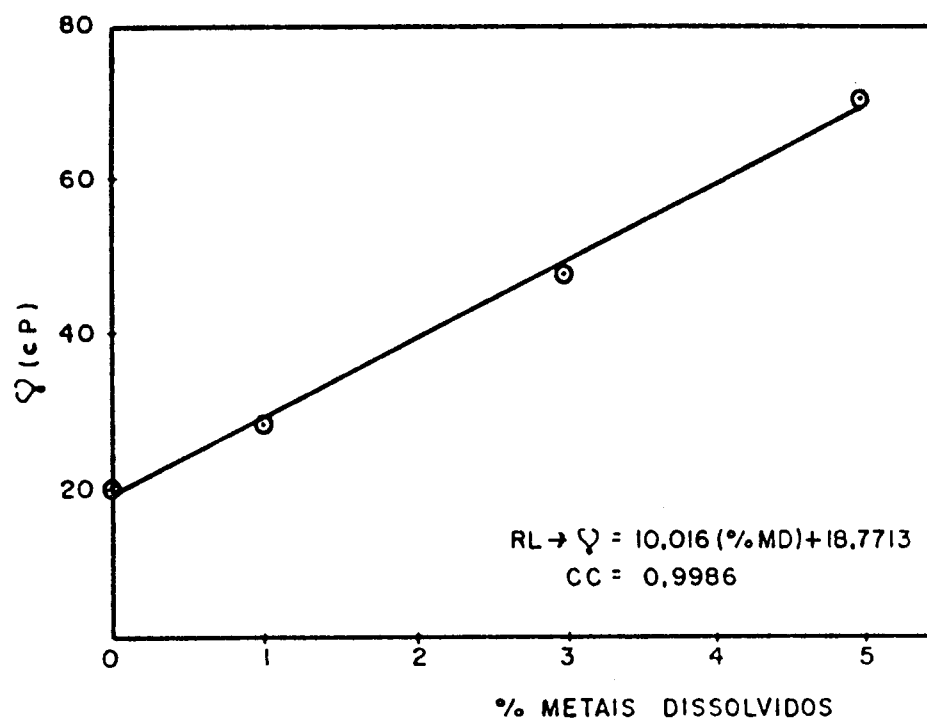


FIGURA 71 - Relação entre viscosidade e teor de metais dissolvidos na solução 5.

3.4.4 Estudo da Estabilidade do Potencial

Os resultados deste estudo encontram-se na figura 72.

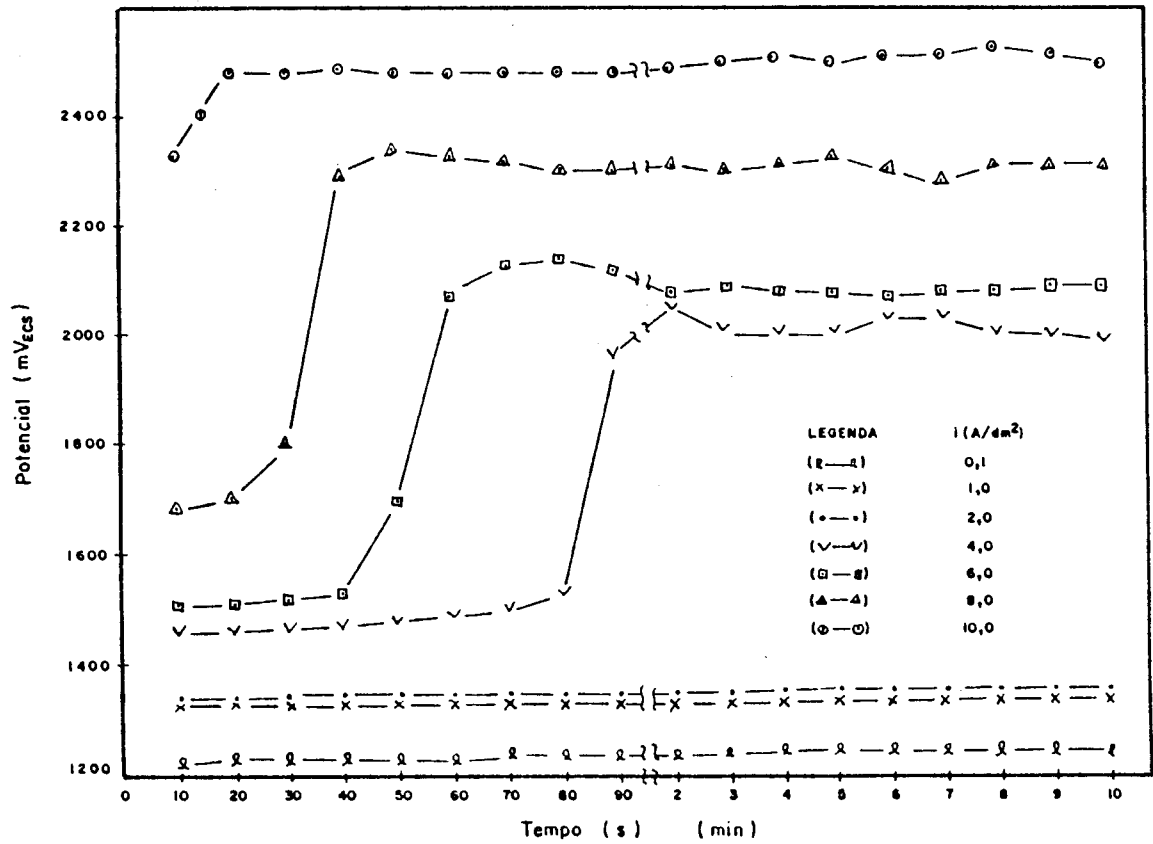
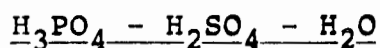


FIGURA 72 - Relação Ext para diferentes densidades de corrente aplicadas. Solução: 5.

3.5 Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema



3.5.1 1º Método (média ponderada)

Para encontrar o ponto ótimo, pelo método das médias ponderadas, foram utilizados os resultados dos ensaios de eletropolimento realizados em densidade de corrente de 10 A/dm², conforme a tabela 6 do item (3.3). Todos estes ensaios foram realizados nas mesmas condições operacionais. Não foi considerado o ensaio realizado na solução 12, pois a densidade de corrente aplicada não foi de 10 A/dm².

A tabela 8 mostra os resultados utilizados e seus valores já normalizados com a média.

TABELA 8 - Resultados dos ensaios de eletropolimento utilizados no cálculo da média ponderada.

Solução nº	H ₂ SO ₄ %(massa)	H ₃ PO ₄ %(massa)	H ₂ O %(massa)	$\bar{\Delta}B$	$\bar{\Delta}Ra$ (μm)	Valor normalizado	
						$\bar{\Delta}B$	$\bar{\Delta}Ra$
1	-	83,3	16,7	153	0,10	1,159	1,101
3	12,5	75,0	12,5	165	0,02	1,249	1,187
4	12,5	55,0	32,5	96	0,65	0,726	0,734
5	32,5	55,0	12,5	201	-0,04	1,521	1,261
7	32,5	35,0	32,5	114	0,62	0,863	0,748
8	52,5	35,0	12,5	132	0,00	0,999	1,211
11	52,5	15,0	32,5	64	0,60	0,484	0,757

Com estes resultados o ponto ótimo sugerido pelo método apresenta 25,7% H₂SO₄; 55,2% H₃PO₄ e 19,1% H₂O (% em mas-

sa).

Os ensaios de eletropolimento realizados com este ponto apresentaram $\overline{\Delta B} = 173$ e $\overline{\Delta Ra} = 0,29 \mu\text{m}$. Estes resultados mostram que este método não é satisfatório para determinar o ponto ótimo, pois não foi obtido brilho superior ou igual ao do ponto 5 ($\overline{\Delta B} = 201$), além do fato da rugosidade ter aumentado consideravelmente.

3.5.2 2º Método (polinômio de 2º grau incompleto)

Para resolver a equação polinomial (2.1) sugerida por Cornell⁶², novas soluções eletrolíticas tiveram que ser preparadas, como mostra a tabela 4. No preparo das soluções 13, 14 e 15, os ácidos foram colocados em estufa durante 5 dias à 110°C, a fim de desidratá-los. No entanto, não foi possível a retirada total da água, sendo as proporções corretas das soluções, assim como os resultados dos ensaios, apresentados na tabela 9.

TABELA 9 - Resultados dos Ensaios de Eletropolimento
Dens. corr.: 10 A/dm²

Solução nº	x ₁ (H ₂ SO ₄) % (massa)	x ₂ (H ₃ PO ₄) % (massa)	x ₃ (H ₂ O) % (massa)	$\overline{\Delta B}$	$\overline{\Delta Ra}$ (μm)
13	93,0	-	7,0	-90	0,29
14	47,2	47,2	5,6	-90	1,74
15	-	95,6	4,4	108	0,04
16	-	50,0	50,0	-30	0,06
17	-	-	100,0	0	0,00
18	50,0	-	50,0	-84	0,09

Com os resultados destas análises e com o auxílio de um programa desenvolvido em computador para a solução da equação polinomial (2.1), obteve-se uma estimativa do ponto ótimo. Este ponto apresenta 66,5% H_2SO_4 ; 22,7% H_3PO_4 e 10,8% H_2O (% em massa).

Os ensaios de eletropolimento realizados com este ponto apresentaram $\Delta\bar{B} = -12$ e $\Delta\bar{Ra} = -0,01 \mu m$. Estes resultados mostram que este método também não é adequado para determinar o ponto ótimo de mistura dos componentes da solução.

3.5.3 3º Método (polinômio de 2º grau completo)

Ao analisar os resultados de variação de brilho, apresentados na tabela 6 (figura 51) do item (3.3), pôde-se notar que o brilho não se comportou de forma quadrática em todo o domínio, em relação aos teores dos componentes da solução eletrolítica. Por esta razão, restringiu-se os pontos considerados para estimar o melhor ponto de mistura. A área escolhida para esta estimativa foi a que apresentou os resultados mais promissores. Esta área corresponde à região em torno do ponto 5 da figura 51.

Foram escolhidos novos pontos dentro desta área promissora com o objetivo de diminuir o erro na estimativa do melhor ponto. Com estes pontos foram realizados ensaios de eletropolimento, e os resultados destes e de outros pontos, utilizados para estimar o ponto ótimo, encontram-se na tabela 10.

TABELA 10 - Resultados dos Ensaio de Eletropolimento utilizados na estimativa do ponto ótimo.

Solução nº	x_1 (H ₂ SO ₄) % (massa)	x_2 (H ₃ PO ₄) % (massa)	x_3 (H ₂ O) % (massa)	$\bar{\Delta B}$	$\bar{\Delta Ra}$ (μm)
5	32,5	55,0	12,5	201	-0,04
19*	25,7	55,2	19,1	173	0,29
20	30,8	66,0	3,2	98	-0,01
21	36,0	50,0	14,0	131	-0,01
22	29,0	55,0	16,0	132	0,05
23	40,0	50,0	10,0	98	0,01
24	30,0	60,0	10,0	153	0,02

* ponto resultante do método das médias ponderadas.

Os gráficos triangulares parciais das figuras 73 e 74 demonstram mais claramente os resultados da tabela 10. Estes gráficos apresentam apenas a região mais promissora, em termos de brilho e rugosidade, nesta densidade de corrente (10 A/dm²).

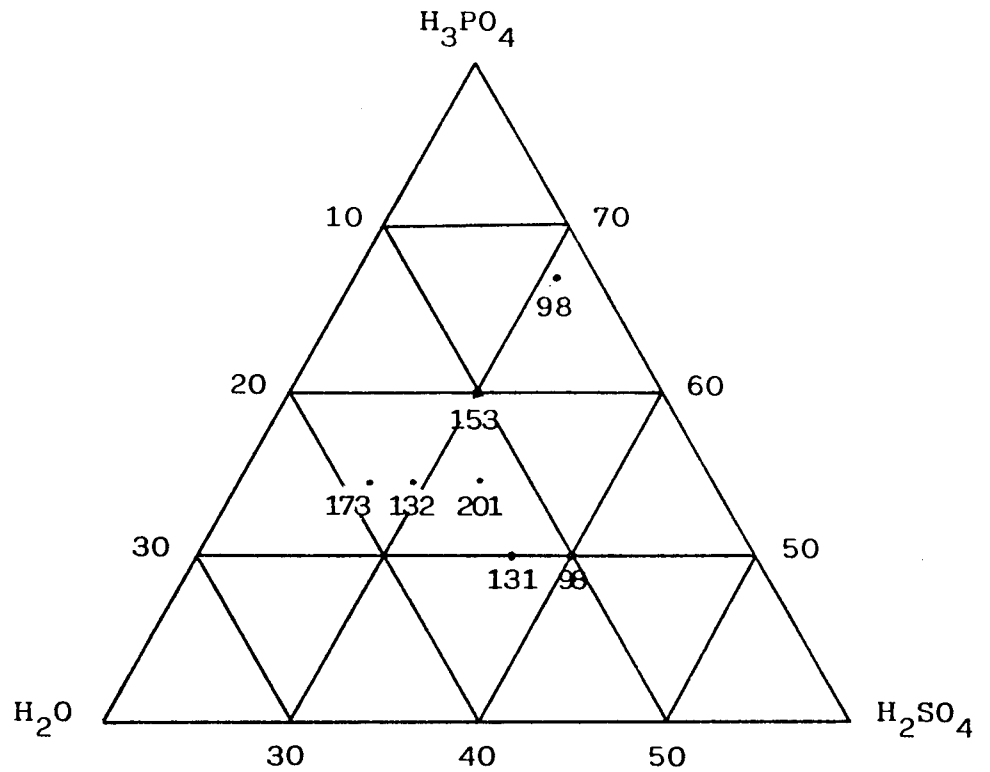


FIGURA 73 - Gráfico triangular parcial apresentando as $\overline{\Delta Bs}$ do aço eletropolido nas diferentes soluções.

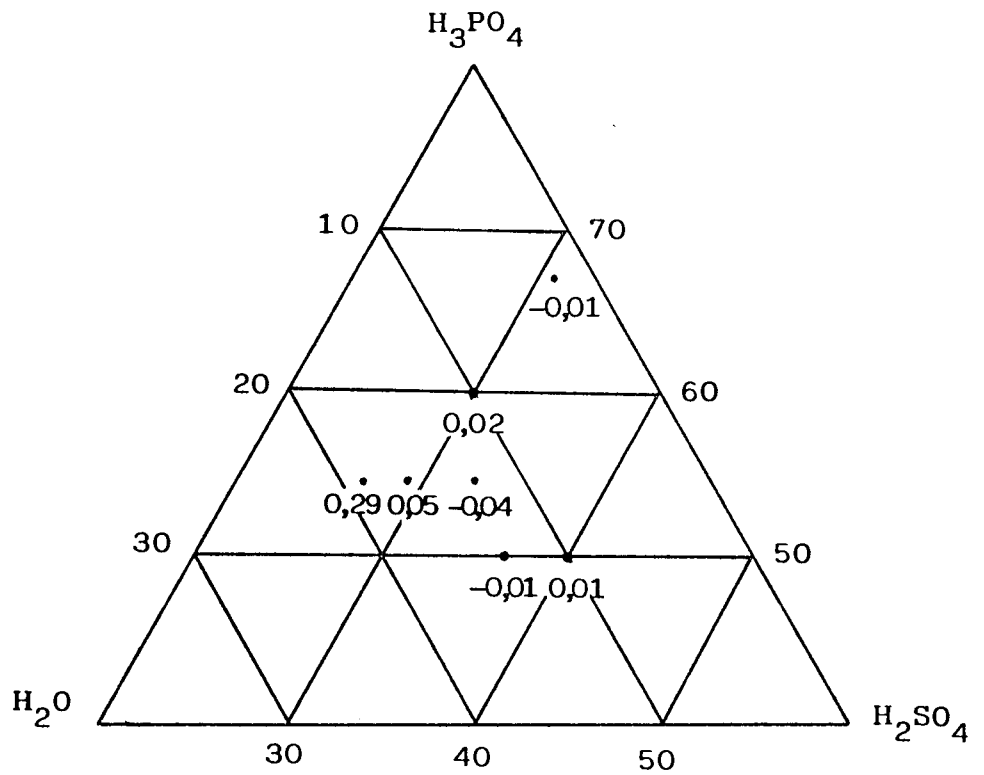


FIGURA 74 - Gráfico triangular parcial apresentando as $\overline{\Delta Ras}$ do aço eletropolido nas diferentes soluções.

Com estes resultados e com o auxílio de um programa desenvolvido em computador, obteve-se uma estimativa do ponto ótimo. Este ponto é constituído de 56,5% H_3PO_4 ; 31,6% H_2SO_4 e 11,9% H_2O , apresentando praticamente a mesma composição da solução 5.

Estes resultados mostram que este método não trouxe nenhuma contribuição para a determinação do ponto ótimo.

O desenvolvimento do programa, para a solução da equação polinomial (2.2), encontra-se no anexo III.

IV DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Ensaaios em Célula de Hull

Estes ensaios permitiram visualizar, em apenas um painel teste, os efeitos obtidos na solução ensaiada em uma larga faixa de densidade de corrente.

Através da análise dos painéis foi possível observar a grande influência da água no aspecto final do corpo-de-prova. Os painéis ensaiados nas soluções contendo altos teores de água (72,5% e 52,5%, como pode ser visto nas figuras 23,26 e 27) apresentaram ataque superficial com redução do brilho (aparência fosca) em toda a faixa de densidade de corrente aplicada (1-20 A/dm²). Esta aparência é resultante de um ataque cristalográfico, uma vez que as densidades de correntes aplicadas correspondiam à região ativa das curvas de polarização nestas soluções. Para obter um aspecto brilhante deve-se, segundo a literatura e observações posteriores, atingir a região pseudopassiva da curva onde, provavelmente, ocorre a formação de um filme polarizante responsável pela dissolução aleatória.

Pôde-se observar, ainda, que os painéis ensaiados nas soluções contendo 32,5% de água e teores completamente diferentes de ácidos sulfúrico e fosfórico, apresentaram os mesmos aspectos superficiais (figuras 21,24 e 28). Isto pro-

vavelmente deve-se à semelhança de comportamento da relação potencial - corrente nestas soluções (figura 45).

Os painéis eletropolidos nas soluções contendo altos teores de ácido sulfúrico - 92,0 e 72,5% - apresentaram aspecto fosco (figuras 19 e 29, respectivamente), enquanto que os eletropolidos nas soluções com altos teores de ácido fosfórico - 83,3 e 75,0% - apresentaram aspectos brilhantes (figuras 18 e 20, respectivamente). Pôde-se observar, também, que os painéis que apresentaram brilho especular em alguma faixa de densidade de corrente, foram ensaiados nas soluções contendo altos teores de ácido fosfórico. Portanto, tudo leva a crer que o ácido fosfórico seja o principal responsável pela formação do filme polarizante, o qual abrilhanta a superfície.

Uhlig, em trabalhos experimentais com aços inoxidáveis, também observou que as soluções eletrolíticas baseadas em ácido fosfórico produziam um grau de polimento superior sobre as baseadas em ácido sulfúrico². Segundo Faust¹⁷, é preferível que o teor de ácido fosfórico seja maior do que 50% em peso nestas soluções (ácido sulfúrico + ácido fosfórico + água).

Nestes ensaios pôde-se observar que os pites formados no aço eram brilhantes. Este brilho provavelmente está relacionado a sua forma, pois ao analisá-los ao microscópio pôde-se notar que, em geral, apresentavam fundo arredondado.

4.2 Curvas de Polarização Potenciostáticas Anódicas

Nas curvas de polarização, apresentadas na seção 3.2 (figuras 31 a 42), pode-se observar que ocorreram duas possíveis zonas de passividade, uma situada no início da curva e a outra no final da zona ativa (iniciando em aproximadamente 1400 mV_{ECS}). Esta última é comumente chamada de "zona pseudopassiva" por estar situada acima do potencial de decomposição da água.

Através destas curvas pôde-se analisar as influências que algumas espécies químicas exercem no processo de dissolução anódica. A influência da água é ilustrada nas figuras 44 a 46, onde pode-se observar que as soluções que apresentavam os mesmos teores de água resultaram numa relação potencial - corrente bastante semelhante, independente dos teores de ácido sulfúrico e fosfórico. Comparando-se estas figuras, verificou-se que a região pseudopassiva da curva foi deslocada para a direita com o aumento do teor de água na solução. Logo, para atingir esta região, que é de grande importância ao eletropolimento, são necessárias densidades de corrente mais elevadas. A figura 47 mostra claramente esta tendência, relacionando a densidade de corrente da região pseudopassiva com o teor de água na solução. Esta influência marcante da água no processo de eletropolimento também foi observada por outros pesquisadores^{4,15,31,36,37,64} em trabalhos com cobre e aços inoxidáveis.

Este deslocamento provavelmente está relacionado à dificuldade de sustentação da camada viscosa formada na superfície do corpo-de-prova nesta região da curva. Observou-

se que esta camada apresentava uma coloração amarelo-ouro mais intensa e um aspecto mais consistente nas soluções de maior densidade. Ao retirar-se o corpo-de-prova da solução esta camada não resistia, desfazendo-se rapidamente. No entanto, observou-se que nas soluções mais concentradas esta desfazia-se lentamente, mostrando a sua maior consistência. Esta camada, sendo melhor formada, tende a aumentar a polarização nas soluções mais concentradas. Outro fator importante a ser considerado, além da densidade, é a condutividade das soluções. Conforme medidas realizadas, as soluções mais diluídas são as mais condutoras, facilitando desta forma uma maior liberação dos produtos de dissolução da superfície, o que provavelmente também tenha dificultado a formação da camada viscosa.

Já as curvas das soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico - 92,0% (figura 32) e 72,5% (figura 42), não apresentaram seus comportamentos influenciados pela água, mostrando desta forma seu importante papel na relação potencial-corrente. Pôde-se observar que, nas curvas das soluções contendo baixos teores de água (12,5%), quanto maior o teor de ácido sulfúrico maior a polarização resultante (figura 48).

Apesar de possuir teores de água diferentes, comparou-se as curvas das figuras 32 e 48 com relação à posição da região pseudopassiva. A figura 32 - curva realizada com a solução contendo 92,0% H_2SO_4 e 8,0% H_2O - apresentou a região pseudopassiva deslocada para a esquerda, comparada à figura 48. Isto mostra novamente a tendência do ácido sulfúrico em reduzir a densidade de corrente necessária para um mesmo potencial. Esta influência do ácido sulfúrico também foi observada

por Ponto e Landolt³² quando realizaram estudos sobre o eletropolimento do cromo em soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico. Eles também constataram que a região pseudopassiva era deslocada para a esquerda com o aumento do teor de ácido sulfúrico.

É possível que este deslocamento esteja relacionado à formação de sulfatos pouco solúveis na superfície anódica. Segundo Wernick², os sulfatos são muito menos solúveis do que os correspondentes fosfatos nestas soluções. Pôde-se observar que nas soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico, em potenciais pseudopassivos, não houve a formação da camada viscosa amarelo-ouro e sim de um precipitado esverdeado. É provável que este seja uma mistura de FeSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ e NiSO_4 , estando o primeiro em maior proporção devido a coloração observada. Estes sais, por serem pouco solúveis nestas soluções, tendem a reduzir a passagem de corrente, deslocando assim a região pseudopassiva para a esquerda.

Já as curvas realizadas nas soluções contendo maiores teores de água (32,5 e 52,5%) não apresentaram esta tendência com relação ao ácido sulfúrico. Este fato pode estar relacionado ao estado em que os ácidos encontram-se em solução, pois sabe-se, através de cálculos, que para a dissociação completa destes ácidos deve haver no mínimo 32% de água. Logo, as soluções contendo 32,5 e 52,5% de água apresentam, a princípio, seus ácidos completamente dissociados, estando portanto os íons PO_4^{3-} e SO_4^{2-} em livre concorrência para reagir. Já as soluções contendo 12,5% de água apresentam, em média, somente 37% dos seus íons dissociados. Sabe-se que o ácido sulfúrico é mais ávido pela água ($\text{pK}_{a1} = -3$), dissociando-se mais facilmente que o

fosfórico ($pK_{a1} = 2,12$); portanto existe uma maior tendência à formação de sulfatos metálicos pouco condutores nestas soluções (12,5% H_2O), o que provavelmente fez com que a polarização fosse maior com o aumento do teor de ácido sulfúrico.

4.3 Ensaio de Eletropolimento

Através destes ensaios (seção 3.3) pôde-se observar o comportamento dos corpos-de-prova nas diferentes regiões das curvas, para diferentes soluções, possibilitando assim um melhor entendimento do processo.

Na região ativa, os corpos-de-prova não apresentaram abrilhantamento e sim um ataque cristalográfico generalizado, com conseqüente redução do brilho, como mostra a figura 49. Segundo Zmeskal⁵ e Silman¹⁹, existe uma densidade de corrente crítica abaixo da qual o polimento não pode ocorrer, independente do tempo de tratamento, pois o filme superficial polarizante não se forma e o metal é atacado. Young e Brytczuk²⁶, em trabalhos de eletropolimento com o aço inoxidável, concluíram que ao reduzir-se a densidade de corrente abaixo da crítica, o processo de difusão excede a taxa de formação do filme. Hoar¹⁵, em seus estudos com o cobre, também constatou que o eletropolimento ocorre somente além deste ponto crítico (início da região pseudopassiva da curva). Isto, segundo o autor, deve-se à dissolução metálica completamente ao acaso nesta região, proporcionada pelo filme polarizante.

Para estudar a região pseudopassiva não foi possível

fazer-se uso do método intensiostático devido ao comportamento das curvas de polarização, pois as densidades de corrente correspondentes a esta região também eram a da região ativa. Por esta razão, ao realizar-se os ensaios de eletropolimento aplicando-se estas densidades de corrente, os potenciais referentes à região pseudopassiva não foram atingidos, necessitando-se portanto fazer-se uso do método potenciostático.

Na região pseudopassiva, com excessão das soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico (92,0% - solução 2 e 72,5% - solução 12), em todas as outras observou-se a formação da camada viscosa amarelo-ouro durante os ensaios. É provável que também exista a formação do filme polarizante responsável pela dissolução aleatória, já que as superfícies apresentaram abrilhantamento (figura 53). Este filme é possivelmente um óxido contaminado contendo ânions da solução, o qual permite remover cátions ao acaso do retículo metálico e liberá-los para a camada viscosa (localizada em sua superfície externa) tão logo eles chegam, assim permanecendo em estado estacionário. A remoção destes cátions do reticulado é governada pela disponibilidade de vacâncias catiônicas no filme sólido, e não pela posição de seus átomos^{15,16,40,50,51}.

As condições de abrilhantamento são produzidas por uma razão suficientemente alta de ânion/água - o que sugere que o filme polarizante, presente durante o abrilhantamento, deva possuir uma razão ânion/O²⁻ bastante alta. Existem poucos dados disponíveis na literatura sobre as condutividades iônicas e eletrônicas dos óxidos contaminados, mas pode-se esperar que tais óxidos sejam melhores condutores iônicos e piores eletrô-

nicos comparados aos seus óxidos passivantes correspondentes. O filme necessário para dar abrilhantamento deve ter uma condutividade catiônica relativamente alta e permitir uma fácil passagem dos cátions através das interfaces metal/filme e filme/camada viscosa⁴⁰.

Nos corpos-de-prova eletropolidos em soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico formou-se um precipitado passivante, possivelmente sulfatos metálicos, como já comentado no item anterior, resultando em leve ataque superficial.

Ao aplicar-se os potenciais pseudopassivos, notou-se que a camada viscosa era rapidamente formada (poucos segundos), e que a corrente diminuía bruscamente até um valor aproximadamente estável. É possível, portanto, que o filme polarizante e a camada viscosa, nestas soluções, sejam formados por um processo que envolva uma reação direta metal-solução, pois um mecanismo de dissolução e posterior precipitação seria muito mais lento^{50,66}.

Observou-se que os maiores abrilhantamentos na região pseudopassiva foram obtidos nas soluções mais diluídas - 32,5% H₂O (figura 53). Isto pode ser explicado pelas curvas de polarização, uma vez que ao aplicar-se um potencial correspondente a esta região, a densidade de corrente era maior para as soluções mais diluídas. Este fato também foi verificado nos ensaios de eletropolimento, pois as correntes foram controladas. Logo, é possível que o pequeno aumento de brilho, observado nas soluções mais concentradas, seja devido à menor remoção anódica. Para confirmar esta hipótese, foram realizados ensaios numa solução concentrada durante 10 minutos (o dobro do tempo dos ou-

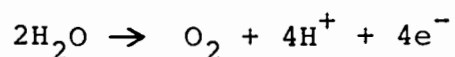
tros ensaios), a fim de provocar uma maior remoção e observou-se que o brilho aumentou consideravelmente. Portanto, pode-se dizer que a quantidade de Coulombs por unidade de área é um fator relevante no resultado final.

Já, na região transpassiva (com densidade de corrente definida), os maiores abrilhantamentos foram obtidos nas soluções mais concentradas (figura 51), concordando com as observações de vários outros pesquisadores^{4,11,26,31,40}.

Na região pseudopassiva observou-se que nas soluções mais diluídas (32,5% H₂O) havia uma pequena formação de pites, os quais, em potenciais mais elevados (acima da região pseudopassiva), tornavam-se numerosos. Estes pites são os responsáveis pelo enrugamento observado nos corpos-de-prova eletropolidos nestas soluções. Os pites no eletropolimento podem ser provocados pelo enfraquecimento do filme polarizante devido à formação de vacâncias e sua condensação na interface metal/filme ou pela dissolução preferencial. Outra origem dos pites são as bolhas de gás evoluídas anodicamente, as quais nucleiam certos locais preferidos, perturbando a camada de difusão local. Neste caso, caudas podem ser observadas resultantes da ação das bolhas^{4,40}. Observou-se ao microscópio um corpo-de-prova contendo pites isolados (também visíveis a olho nú), e notou-se que estes possuíam forma hemisférica e uma cauda tipo cometa. Tudo indica, portanto, que estes pites estejam relacionados a reação de decomposição da água, já que estes foram observados somente quando a evolução do oxigênio fazia-se presente. É possível que estes pites sejam resultantes de uma maior liberação catiônica, provocada por um aumento local de densidade de cor-

rente devido ao efeito local de evolução de bolhas. A acidificação localizada, provocada pela reação de decomposição da água, é uma causa que não pode ser completamente descartada, apesar das soluções serem extremamente ácidas, pois entre o filme e a bolha existe um microsistema completamente desconhecido.

A reação de decomposição da água, segundo cálculos realizados, pode ocorrer a partir do potencial de 1020 mV_{ECS}:



Acredita-se que, em potenciais mais elevados, ocorra evolução de oxigênio sobre toda a superfície, formando um filme gasoso contínuo, eliminando assim as chances de ataques por pites provocados pelos fluxos localizados de bolhas. Este filme, em altos potenciais, provavelmente passe a limitar a espessura do filme polarizante¹⁶. Visando investigar esta hipótese, foram realizados ensaios de eletropolimento adicionais em uma solução diluída - 32,5% H₂O, a qual apresentou pites nas regiões pseudopassiva e logo acima desta - em potenciais bastante elevados (3000 mV_{ECS}). Observou-se que não houve mais a formação de pites, sendo a superfície resultante lisa ($\overline{\Delta Ra} = 0,00 \mu\text{m}$) e brilhante. Foram, também, realizados ensaios de eletropolimento adicionais nas soluções mais concentradas - 12,5% H₂O, as quais não formaram pites em potenciais elevados - em potenciais logo acima da região pseudopassiva, observando-se uma pequena formação de pites. Logo, pode-se dizer que, para cada solução, existe um potencial onde obtem-se o abrilhantamento sem a formação de pites. Este pode ser considerado como um segundo potencial

crítico, sendo o mesmo, segundo os resultados, maior para as soluções mais diluídas. O potencial, sendo muito elevado, torna a eficiência anódica muito baixa, necessitando de um longo tempo de tratamento, além de requerer uma alta densidade de corrente. Isto torna, portanto, as soluções diluídas inviáveis economicamente.

Observou-se que, acima da região pseudopassiva ($10\text{A}/\text{dm}^2$), a eficiência anódica do processo foi menor nas soluções mais concentradas (12,5% H_2O). As soluções que apresentaram 32,5% H_2O removeram uma camada superficial em torno de $6\ \mu\text{m}$ de espessura, enquanto que as soluções contendo 12,5% removeram em torno de $4\ \mu\text{m}$, para a mesma densidade de corrente aplicada (figura 55). Para analisar este fato, fez-se uso das curvas de polarização, onde pôde-se observar que ao aplicar-se uma densidade de corrente referente a esta região, o potencial correspondente era maior para as soluções mais concentradas (12,5% H_2O). Este potencial, sendo maior, tende a facilitar a reação de decomposição da água, a qual ocorre juntamente com as de remoção anódica, reduzindo conseqüentemente a eficiência anódica do processo.

Nestes ensaios não foi obtido alisamento superficial. Os pequenos decréscimos dos valores de rugosidade observados não podem ser considerados como alisamento, pois o aparelho medidor apresenta limitações quando as peças possuem rugosidades médias inferiores a $0,10\ \mu\text{m}$, como ocorreram nestes casos. Com a finalidade de investigar se o processo de alisamento ocorria realmente, foram realizados ensaios de eletropolimento adicionais em peças propositalmente enrugadas. Estes ensaios foram realizados na solução 5 em $\text{dc}_{\text{Transp.}}$ ($10\ \text{A}/\text{dm}^2$), mas não obteve-se resultado positivo. Segundo a literatura^{30,33}, para alcan-

çar-se o alisamento deve-se tratar a superfície por um longo tempo. Por esta razão foram realizados ensaios de eletropoli-mento em peças bastante enrugadas, durante 1 hora, aplicando-se potenciais referentes às regiões pseudopassiva e transpassiva, alcançando-se as $\overline{\Delta R_{as}} = -0,13$ e $-0,23 \mu\text{m}$, respectivamente. Estes resultados mostraram que houve alisamento, mas as superfícies ainda apresentavam-se enrugadas, indicando que o tempo de trata-mento ainda não era satisfatório. Logo, estas soluções podem ser inviáveis economicamente para atingir o alisamento.

Spiro, em seus estudos com aço inoxidável em solu-ções de ácidos sulfúrico e cítrico, observou que para algumas soluções e densidades de corrente, o brilho era obtido e o a-lisamento não, enquanto sob outras condições ocorria o inver-so². Vários pesquisadores^{2,4,7,18,19,20} consideram que o bri-lho nem sempre implica em alisamento e, alternativamente, o a-lisamento pode ocorrer sem o brilho.

Edwards introduziu os termos macroalisamento e mi-croalisamento para alisamento e abrilhantamento, respectiva-mente, e advertiu que os dois processos são fundamentalmente diferentes, como já comentado no item (1.2)⁴.

4.4 Estudos Complementares

4.4.1 Estudo do Comportamento das Curvas de Polarização

Com a finalidade de estudar alguns aspectos do compor-tamento anódico, foram realizadas novas curvas de polarização com outros corpos-de-prova - platina, aço ferrítico, aço comum, ní-quel e aço comum cromado - (item 3.4.1). Na figura 57 pode-se observar a diferença de comportamento entre o aço austenítico e a platina. A região pseudopassiva encontrada na curva do aço

austenítico, entre aproximadamente 1400 e 1900 mV_{ECS}, não ocorreu na curva da platina. A partir destes resultados, pode-se dizer que o que ocorre nesta região são reações de corrosão na superfície do anodo. Pode-se dizer, também, que o fenômeno anódico observado nesta região é independente da microestrutura metalúrgica. Isto pode ser observado na figura 58, a qual mostra a semelhança de comportamento entre os aços inoxidáveis austenítico e ferrítico.

Visando estudar o que ocorre e/ou quem são os responsáveis pela formação do filme polarizante e da camada viscosa, a partir do potencial crítico (início da região pseudo-passiva da curva), procurou-se investigar os elementos majoritários do aço inoxidável. Para este estudo, fez-se uso dos diagramas de Pourbaix⁶³ (potencial - pH) do ferro, do cromo e do níquel - figuras 75 a 77.

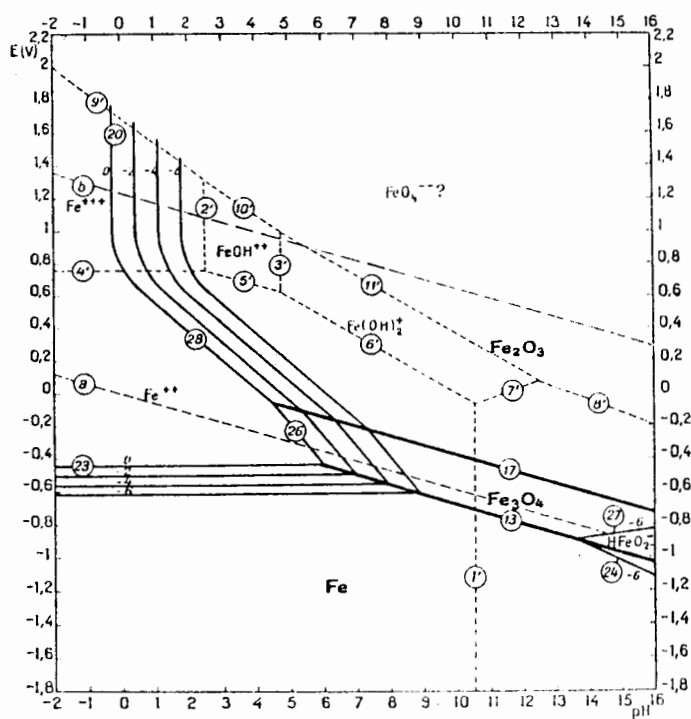


FIGURA 75 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH do sistema ferro-água a 25°C⁶³.

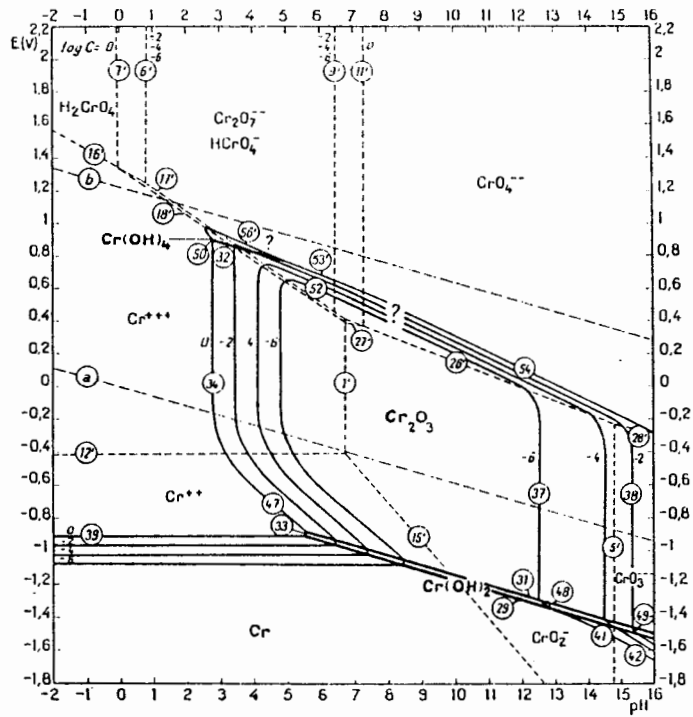


FIGURA 76 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH do sistema cromo-água a 25°C ⁶³.

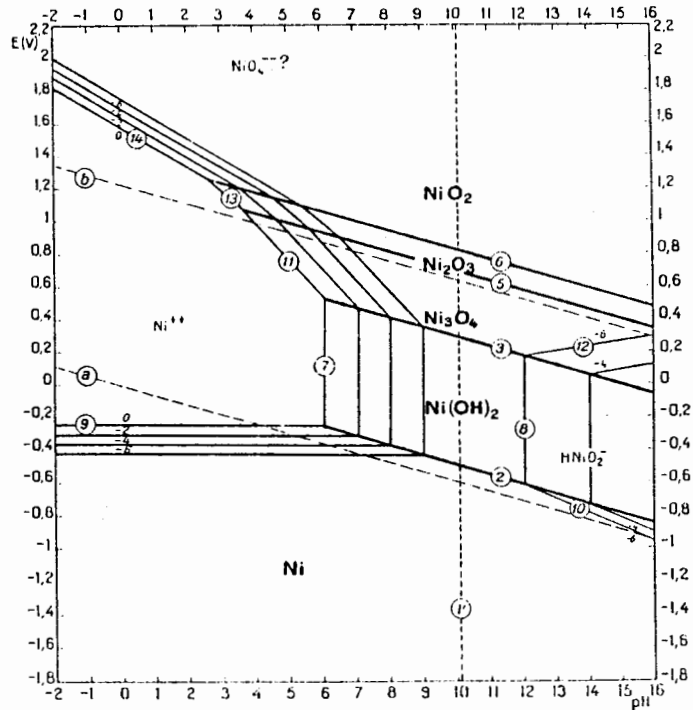


FIGURA 77 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH do sistema níquel-água a 25°C ⁶³.

Apesar destes diagramas representarem equilíbrios termodinâmicos considerando o sistema metal-água, fez-se uma estimativa dos possíveis estados de oxidação dos metais encontrados a partir da região pseudopassiva da curva de polarização ($E > 1400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). Para isto considerou-se os equilíbrios com a água em $\text{pH} = -2$ (pH aproximado das soluções eletrolíticas utilizadas), apesar de saber-se que estes diagramas consideram o pH da solução em contato imediato com a superfície metálica. As reações e os potenciais termodinâmicos, calculados para a temperatura de 50°C , encontram-se no anexo IV. De acordo com os diagramas é possível encontrar o ferro nas formas Fe^{3+} e FeO_4^{2-} , entretanto é pouco provável a formação do último, já que o mesmo apresenta coloração violácea. Segundo Pourbaix⁶³, o estado FeO_4^{2-} não apresenta um domínio estável definido, mas dificilmente forma-se em soluções ácidas. A camada viscosa na superfície do corpo-de-prova apresenta coloração amarelo-ouro, sendo portanto mais provável o estado Fe^{3+} (amarelo). O cromo, nestes potenciais, pode encontrar-se na forma hexavalente como H_2CrO_4 , mas segundo a literatura^{67,68} este é instável em solução, transformando-se em HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sendo o último predominante em soluções fortemente ácidas. Estes íons possuem coloração alaranjada e são considerados agentes oxidantes. O níquel também pode apresentar-se de duas formas nestes potenciais - Ni^{2+} (verde) e NiO_2 (preto). Este metal, estando em menor proporção no aço em relação ao ferro e ao cromo, não interfere muito na coloração dos produtos de dissolução, mas é pouco provável a formação de um composto de coloração escura como o NiO_2 . De acordo com Pourbaix⁶³ este composto é instável, decompondo-se facilmente em soluções ácidas formando Ni^{2+} ; portanto o estado mais

provável de oxidação do níquel é a bivalente.

Acredita-se que a camada viscosa, formada na superfície anódica durante o processo, seja resultante de um acúmulo destes íons metálicos e de ânions provenientes da solução. A dificuldade de colher esta camada e a pequena quantidade de material disponível tornaram inviável a determinação completa de sua constituição e estrutura química. Visando ter-se uma idéia da proporção entre os metais na camada viscosa, removeu-se a mesma com água deionizada (após retirar o corpo-de-prova da solução) e fez-se análise química dos constituintes majoritários do aço inoxidável, encontrando-se a relação 1,6 ferro: 1 cromo (sendo a presença do níquel insignificante). Verificou-se, desta forma, que o cromo estava em maior proporção na camada viscosa em relação ao aço (4 ferro: 1 cromo), comparado ao ferro. Acredita-se que esta maior proporção esteja relacionada à dificuldade de migração dos íons HCrO_4^- e/ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (devido ao tamanho), provavelmente formados durante o processo, e não à dissolução seletiva do aço. A presença insignificante do níquel na camada viscosa também pode estar relacionada a sua condutividade, pois segundo a literatura⁶⁹, o íon Ni^{2+} é 1,4 vezes mais condutivo que o íon Fe^{3+} , facilitando portanto sua saída da camada viscosa.

Segundo alguns pesquisadores^{15,40,50,51,16}, como já comentado no item 4.3, a partir do potencial crítico, existe ainda a formação de um filme sólido compacto entre a superfície anódica e a camada viscosa, o qual é responsável pelo abrilhantamento (micropolimento). Este filme provavelmente é um óxido contaminado, contendo ânions da solução, de condutividade ca-

tiônica relativamente alta.

No levantamento das curvas de polarização, assim como nos ensaios de eletropolimento a potenciais constantes, foram observados os potenciais de corrosão iniciais e finais e notou-se um considerável aumento deste após os ensaios. Isto mostra o enobrecimento do aço após o processo, provavelmente causado pelo espessamento e melhoramento do filme de óxido, o qual basicamente consiste de Cr_2O_3 . O filme de óxido, resultante do processo de eletropolimento, é mais estável e resistente à corrosão do que o originado pela passivação em ácido nítrico ou pelo polimento químico⁷⁰.

Nos gráficos comparativos das curvas de polarização realizadas com o ferro, o cromo e o níquel observou-se que o aço inoxidável segue a linha de comportamento do cromo em baixos potenciais (<1400 mV) e a linha de ferro em altos (>1400 mV). Notou-se também, apesar da dificuldade de reprodução nas curvas do cromo, que o potencial correspondente ao final da primeira zona passiva coincidia com o do aço inoxidável. Isto leva a crer que o disparo de corrente, após este período, seja causado pela transpassividade do cromo, provavelmente para a forma hexavalente, mesmo sendo o potencial para esta transformação mais nobre que o da decomposição da água. Já o aumento de corrente, verificado no final na zona pseudopassiva, seria provocado pela evolução do oxigênio, a qual torna-se visível nesta região da curva, sendo o potencial para esta evolução coincidente com o observado na curva da platina.

Apesar da tentativa de desvendar alguns aspectos, uma interpretação mais realista dos fenômenos que ocorrem, durante

estes processos anódicos, exigem técnicas experimentais mais elaboradas.

4.4.2 Estudo do Tempo de Eletropolimento

No eletropolimento, o tempo de ensaio depende do brilho desejado, da forma e estado superficial inicial das peças, da densidade de corrente aplicada e da temperatura e composição do banho³³.

Neste estudo, a relação entre variação de brilho e tempo de eletropolimento apresentou uma certa simetria nos primeiros 12 minutos de ensaio, como pode ser observado na figura 61. Esta figura mostra que o tempo de eletropolimento deve ser cuidadosamente estudado se o brilho é o resultado desejado, podendo-se obter bons abrilhantamentos em curtos espaços de tempo.

4.4.3 Estudo do Envelhecimento da Solução Eletrolítica

Nas curvas de polarização potencioestáticas anódicas, realizadas com as soluções envelhecidas (figura 63), observou-se que o aumento do teor de metais dissolvidos na solução tende a reduzir a densidade de corrente necessária para atingir a região pseudopassiva. Ponto e Landolt³², em seus trabalhos, observaram esta mesma tendência quando adicionaram CrO_3 na solução eletrolítica para o eletropolimento do cromo, sendo também observado por Elmore⁴⁹, em trabalhos com cobre, e por outros pesquisadores⁴, em níquel. Este efeito provavelmente está relacionado à dificuldade de migração dos íons, pois o aumento do teor de metais dissolvidos torna a solução mais viscosa (fi-

gura 71) e menos condutora (figura 70). Estas condições possivelmente tendem a facilitar a formação da camada viscosa, a qual, segundo as curvas, parece ser mais espessa nas soluções mais envelhecidas, dificultando conseqüentemente a passagem de corrente.

Observou-se que o envelhecimento da solução reduz a eficiência anódica (figuras 67 e 69), o que torna necessário um controle do teor de metais dissolvidos para a economia do processo. Foi possível observar, ainda, que quanto maior a densidade de corrente aplicada menor a eficiência para uma mesma solução (figura 68). Através das curvas de polarização pôde-se notar que as densidades de corrente mais elevadas apresentaram os maiores potenciais (região acima da pseudopassiva). Observou-se, também, que a evolução do oxigênio ocorria no final da zona pseudopassiva, tornando-se vigorosa em potenciais mais elevados. Isto faz com que a eficiência anódica seja reduzida em altas densidades de corrente aplicadas.

As figuras 64 a 66 revelam os aspectos superficiais resultantes dos ensaios de eletropolimento realizados com as soluções envelhecidas. Pode-se observar que os corpos-de-prova, eletropolidos em baixa densidade de corrente ($2A/dm^2$), apresentaram-se foscos e a medida em que a solução envelhecia aumentava a incidência de pites. Isto pode ser explicado pelas curvas de polarização, uma vez que esta densidade de corrente correspondia a região ativa nas soluções novas (0 e 1% de metais dissolvidos), e logo acima da pseudopassiva nas envelhecidas (3 e 5% de metais dissolvidos). Sabe-se que na região ativa não há formação do filme polarizante, responsável pelo brilho, mas a

ocorrência de um ataque cristalográfico com conseqüente redução do brilho. Já, na região logo acima da pseudopassiva, inicia-se a evolução de oxigênio em determinados pontos, sendo a possível causa dos pites observados, como já comentado no item 4.3. Os corpos-de-prova, eletropolidos em $5A/dm^2$, apresentaram abrilhantamento e pites por esta mesma razão, pois os potenciais correspondiam a esta região.

Já, em $10A/dm^2$, os corpos-de-prova apresentaram abrilhantamento sem a formação de pites; provavelmente porque nestes potenciais a evolução de oxigênio já ocorria em toda a superfície, impedindo, assim, a formação de pites. Pode-se observar, ainda, que nas soluções mais envelhecidas ocorreram os menores aumentos de brilho (figura 65). Isto provavelmente deve-se a menor remoção anódica devido à queda na eficiência do processo. Segundo Schaer¹⁴, os melhores resultados são obtidos em soluções eletrolíticas novas, principalmente quando o brilho é o resultado desejado.

4.4.4 Estudo da Estabilidade do Potencial

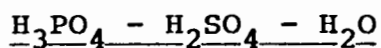
A figura 72 mostra as relações entre potencial e tempo para diferentes densidades de corrente aplicadas. Pode-se observar que as densidades de corrente, referentes à região transpassiva (4,6,8 e $10A/dm^2$), apresentaram a mesma tendência de comportamento. Nesta região ocorreram dois patamares de potencial, um situado no início do processo e o outro após um certo tempo. Quando atingido o segundo patamar, após um aumento brusco de potencial, este permaneceu aproximadamente estável. Pode-se observar, também, que quanto maior a densidade de

corrente aplicada, mais rapidamente o segundo patamar era alcançado.

Este comportamento observado pode estar relacionado à formação do filme polarizante. Sendo assim, o salto para o segundo patamar de potencial seria causado pelo aumento da resistência na superfície do corpo-de-prova, provocado pela formação deste filme. Partindo deste ponto-de-vista, pode-se dizer que quanto maior a densidade de corrente aplicada, mais rapidamente ocorre esta formação. A estabilidade do potencial no segundo patamar mostra, também, que a resistência elétrica permanece constante. Logo, tudo indica que o filme atinge uma espessura limite, onde não é mais permitido espessar.

Segundo West¹⁶, o filme polarizante atinge uma espessura limite de algumas camadas atômicas, enquanto a dissolução metálica prossegue através do mesmo a uma taxa constante.

4.5 Métodos Matemáticos Empregados na Otimização do Sistema



Neste trabalho foram empregados alguns métodos matemáticos na tentativa de encontrar a solução eletrolítica que melhor respondesse ao processo de eletropolimento. Estes métodos fizeram uso da relação entre parâmetro medido (brilho ou rugosidade) e composição da solução aplicando-se uma densidade de corrente de 10A/dm² (dc_{Transp.}).

Em primeiro lugar tentou-se usar o método das médias ponderadas, mas não obteve-se bons resultados. Este método não é adequado para este tipo de análise, pois o mesmo exige que os

parâmetros se comportem de forma simétrica em torno do melhor ponto, o que nestes ensaios não foi observado.

Seguindo a sugestão de Cornell, citada no capítulo 2 da referência 62, fez-se uso do método de mínimos quadrados para obter, para cada um dos parâmetros (brilho e rugosidade), um polinômio de 2º grau incompleto que interpolasse os parâmetros medidos em todo o domínio. Este polinômio (equação 2.1), adotado pelo autor, é conveniente para determinar o ponto ótimo de mistura em sistemas que se comportam de maneira regular em relação aos seus constituintes. No entanto, as medidas de brilho e rugosidade, realizadas nos corpos-de-prova, não apresentaram este comportamento regular em relação aos teores dos componentes da solução eletrolítica.

Outro inconveniente do método sugerido por Cornell, neste trabalho, foram as soluções eletrolíticas, pois não foi possível obter soluções de ácidos 100% puros, estando eles expostos ao meio ambiente, pois os mesmos são higroscópicos. E também com as proporções dos componentes sugeridas por esse método não se conseguiu bons resultados em termos de brilho e rugosidade. Estes resultados, distantes do ponto ótimo, dificultaram a estimativa do mesmo.

Acredita-se que por estas razões, os resultados obtidos com o método sugerido por Cornell tenham sido ruins.

Na busca de melhores resultados, optou-se por aproximar os valores dos parâmetros através de um polinômio de 2º grau completo (equação 2.2). Para este polinômio, também fez-se uso do método de mínimos quadrados para interpolar a superfície

quadrática que melhor se adaptava ao conjunto de medições experimentais.

Para possibilitar uma melhor aproximação do ponto ótimo, foram considerados somente os resultados de eletropolimento apresentados na tabela 10. Estes resultados correspondem aos pontos situados na região mais promissora, a qual situa-se em torno do ponto 5 (figura 73). A limitação dos pontos se fez necessária, pois os parâmetros (brilho e rugosidade) não se comportaram de forma quadrática em todo o domínio, em relação aos teores dos componentes da solução eletrolítica.

O uso de pontos limitados dentro de um pequeno domínio, com a conseqüente desconsideração de pontos fora deste domínio, faz a estimativa por mínimos quadrados ser mais precisa na região de interesse, permitindo que o erro seja grande fora desta região. No entanto, as figuras 73 e 74 demonstram claramente o comportamento irregular dos parâmetros, mesmo na região de interesse. Esta irregularidade fez com que este método não obtivesse bons resultados, mesmo com a escolha mais criteriosa dos pontos a interpolar.

Apesar das limitações deste método (polinômio de 2º grau completo), obteve-se um ponto ótimo estimado praticamente igual ao da experiência 5, o que não chegou a representar uma contribuição significativa ao trabalho experimental.

O eletropolimento, por ser um processo muito complexo, envolvendo inúmeras variáveis, dificultou a escolha de um modelo matemático adequado para sua otimização.

4.6 Considerações Finais

Na região ativa da curva de polarização houve ataque cristalográfico generalizado com conseqüente redução do brilho. Já acima do potencial crítico (início da região pseudopassiva), observou-se a formação de uma camada viscosa amarelo-ouro na superfície do corpo-de-prova, sendo a mesma mais consistente nas soluções mais concentradas. Segundo a literatura, ainda forma-se um filme polarizante, invisível a olho nú, entre a superfície metálica e a camada viscosa, o qual permite remover cátions aleatoriamente do reticulado metálico e liberá-los para a camada viscosa tão logo eles chegam. A remoção destes cátions seria governada pela disponibilidade de vacâncias catiônicas no filme sólido, e não pela posição dos átomos no reticulado. Este filme polarizante é provavelmente um óxido contaminado, contendo ânions da solução, de condutividade catiônica relativamente alta e é possivelmente formado por um processo que envolve uma reação direta metal-solução. A dissolução metálica ocorre de forma controlada nestas condições, resultando em abrilhantamento.

Os prováveis estados de oxidação do ferro, do cromo e do níquel, a partir do potencial crítico da curva são, respectivamente, trivalente, hexavalente e bivalente. Acredita-se que a camada viscosa, formada na superfície anódica, seja resultante de um acúmulo destes íons metálicos e de ânions provenientes da solução.

As soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico (> 72,5%) não apresentaram as condições abrilhantadoras, pois as mesmas formaram uma camada sólida esverdeada pouco con-

dução sobre a superfície - possivelmente sulfatos metálicos - atacando levemente o corpo-de-prova. Já as soluções contendo altos teores de ácido fosfórico proporcionaram um aumento considerável de brilho. Estes resultados levam a crer, portanto, que o ácido fosfórico seja o principal responsável pelas condições abrilhantadoras no sistema $H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$.

Observou-se que, nos potenciais onde iniciava a evolução de oxigênio, havia uma pequena formação de pites, os quais, em potenciais mais elevados, tornavam-se numerosos aumentando a rugosidade do corpo-de-prova. Após alcançado um determinado potencial, observou-se que não havia mais a formação de pites, sendo a superfície resultante lisa e brilhante. Acredita-se, portanto, que as correntes de bolhas de oxigênio, evoluídas em pontos preferenciais, provoquem localmente uma maior liberação de cátions em baixos potenciais (acima do potencial crítico), resultando em ataque localizado por pites. Quando atingido um determinado potencial, é provável que ocorra evolução de oxigênio sobre toda a superfície, formando um filme gasoso contínuo, eliminando assim as chances de ataques localizados. Este potencial pode ser considerado como um segundo potencial crítico, sendo o mesmo maior para as soluções mais diluídas.

As condições de abrilhantamento são produzidas por uma razão suficientemente alta de ânion/água - o que sugere que o filme polarizante, presente durante o abrilhantamento, deva possuir uma razão ânion/ O^{2-} bastante elevada.

Os resultados mostraram que o processo pode não ser econômico para o alisamento, pois este foi atingido somente em

tempos muito prolongados.

Observou-se também, através dos potenciais de corrosão, que o processo torna o aço inoxidável mais nobre; possivelmente isto deve-se à formação de um óxido mais perfeito e espesso.

O envelhecimento da solução eletrolítica torna o processo menos eficiente e, conseqüentemente, as superfícies menos brilhantes.

V CONCLUSÕES

O eletropolimento em soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico, na temperatura de $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, apresenta algumas particularidades:

1. As soluções eletrolíticas, contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico ($> 72,5\%$), formam uma camada sólida esverdeada pouco condutora na superfície e não abrilhantam.

2. Na região ativa da curva não ocorre abrilhantamento, mas um ataque generalizado.

3. Na região pseudopassiva, com excessão das soluções contendo altíssimos teores de ácido sulfúrico, ocorre abrilhantamento e a formação de uma camada viscosa amarelo-ouro.

4. A água atua como um despolarizador anódico.

5. As soluções mais diluídas requerem potenciais mais elevados para o abrilhantamento sem pites.

6. O aço inoxidável ABNT 301 segue a linha de comportamento potencial - corrente do cromo em baixos potenciais (< 1400 mV) e a linha do ferro em altos (> 1400 mV).

7. O aumento do teor de metais dissolvidos (envelhecimento) torna a solução mais viscosa, menos condutora e o processo menos eficiente.

8. Para trabalhar na zona pseudopassiva deve-se utilizar o método potenciostático ao invés do intensiostático.

9. As soluções utilizadas podem alisar, mas exigem um tempo mais prolongado do que o empregado (5 minutos).

10. Após o processo, o potencial de corrosão do aço inoxidável é mais nobre.

11. Os métodos matemáticos empregados, fazendo uso da média ponderada e dos polinômios de 2º grau completo e incompleto, não são adequados para a otimização deste processo, nas condições utilizadas.

VI SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Utilizar métodos potenciostáticos na realização dos ensaios de eletropolimento.
2. Fazer estudos na primeira zona passiva da curva de polarização.
3. Realizar curvas de polarização adicionando ácido crômico um pouco antes de alcançar a região pseudopassiva, a fim de estudar o efeito do cromo nesta região.
4. Fazer estudos de eletropolimento com os aços inoxidáveis ferrítico e martensítico.
5. Realizar ensaios de corrosão com o objetivo de analisar o enobrecimento do aço inoxidável eletropolido.
6. Considerar as composições das soluções em termos de moles e desta forma aplicar os métodos matemáticos já sugeridos para sua otimização.
7. Buscar um modelo matemático adequado para a otimização da composição da solução.

ANEXO I

AVALIAÇÕES DE RUGOSIDADE MÉDIA E BRILHO

- Avaliação de Rugosidade Média

. Painéis dos ensaios em Célula de Hull:

Antes dos ensaios foram medidas as rugosidades dos painéis em 3 regiões, como mostra a figura 78, sendo o comprimento de amostragem 30 mm. As médias das 3 regiões foram usadas como leituras iniciais.

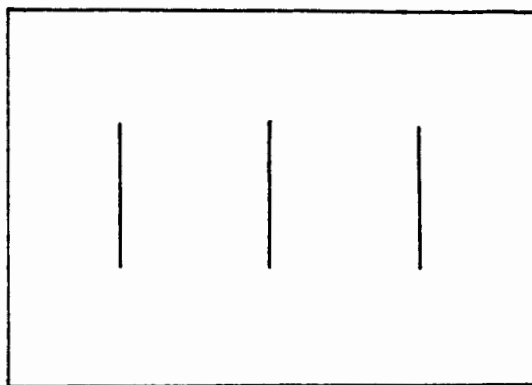


FIGURA 78 - Regiões do painel em que foram medidas as rugosidades e os brilhos antes dos ensaios.

Após os ensaios, as leituras foram feitas nas regiões características resultantes, e cada uma destas regiões apresentou uma ΔRa = rugosidade média final - rugosidade média inicial.

. Discos dos Ensaio de Eletropolimento:

Antes e após os ensaios foram feitas leituras de rugosidade média nos discos em 3 regiões, como mostra a figura 79, sendo o comprimento de amostragem 15 mm. As médias das leituras nas 3 regiões, antes e após os ensaios foram usadas para determinar as variações de rugosidade média (ΔR_s).

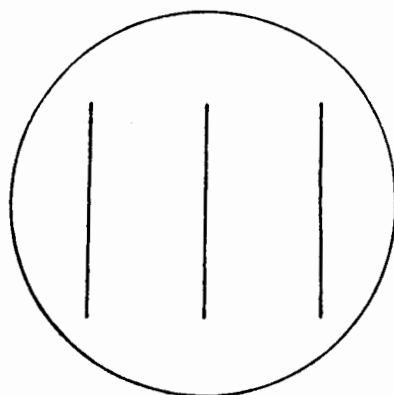


FIGURA 79 - Regiões do disco em que foram medidas as rugosidades médias.

- Avaliação de Brilho

O aparelho medidor de brilho foi calibrado com o padrão de vidro preto antes de cada leitura.

. Painéis dos Ensaio em Célula de Hull:

Antes dos ensaios foram feitas leituras de brilho nos painéis em 3 regiões, como mostra a figura 78, e as médias foram usadas como leituras iniciais.

Após os ensaios, as leituras foram feitas nas re-

giões características resultantes e cada uma destas regiões apresentou uma $\Delta B = \text{brilho final} - \text{brilho inicial}$.

. Discos dos Ensaio de Eletropolimento:

Antes e após os ensaios foram feitas leituras de brilho nos discos em 3 regiões, sendo as médias destas leituras usadas para determinar as variações de brilho (ΔBs).

ANEXO II

CÁLCULOS DA EFICIÊNCIA ANÓDICA E DA ESPESSURA DE CAMADA SUPERFICIAL REMOVIDA.

- Cálculo da Eficiência Anódica - ϵ %

Para este cálculo foi necessário conhecer-se a composição, a valência e a massa molecular média do aço. Para isto, foram considerados somente os elementos majoritários.

- Composição média do aço

$$\text{Fe} = 72,23\%$$

$$\text{Cr} = 18,3\%$$

$$\text{Ni} = 7,56\%$$

- Valência média - as valências dos elementos foram obtidas nos diagramas de POURBAIX⁶³. Em potenciais acima da região ativa das curvas de polarização ($> 1400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e em $\text{pH} = -2$, os estados de oxidação prováveis são: Fe^{3+} , Cr^{6+} e Ni^{2+} (sendo possível o NiO_2). Estas valências foram confirmadas por FAUST²⁴, logo:

$$\frac{(\% \text{ Fe} \times 3) + (\% \text{ Cr} \times 6) + (\% \text{ Ni} \times 2)}{100} = 3,42$$

- Massa molecular média

$$\frac{(55,8 \times \% \text{ Fe}) + (52,0 \times \% \text{ Cr}) + (58,7 \times \% \text{ Ni})}{100} = 54,26$$

- Eficiência anódica

Segundo a Lei de Faraday da eletrólise⁶⁵,

$$26,8\text{Ah corroem } 1 \text{ Eq} = \frac{\text{massa molecular média}}{\text{valência média}} = 15,87 \text{ g}$$

1 Ah corroi 0,592 g

1mA min corroi 0,010 mg

logo:

$$0,010 \times \text{corrente (mA)} \times \text{tempo (min)} = \text{corrosão} - 100\%$$

$$\Delta m \text{ (mg)} - \epsilon \%$$

- Cálculo da Espessura de Camada Superficial Removida -

δ (μm).

Este cálculo foi feito baseado na equação^{18,47}:

$$\delta \text{ (}\mu\text{m)} = \frac{\Delta m}{A \cdot d \cdot 10^{-4}}$$

onde:

Δm = variação de massa (em gramas)

A = área exposta = 4,5 cm²

d = densidade = 7,78 g/cm³

ANEXO III

```

DECLARE SUB GAUSSJORDAN (M!(), R!(), NZ)
DECLARE SUB PONTOTIMO (B!(), M$, X1!, X2!, X3!)
'***** PROGRAMA DE OTIMIZACAO DE MISTURAS TRIFASICAS *****
/-----/

DEFINT I-K, N-Q
'DYNAMIC
DIM A(1 TO 9, 1 TO 9), B(1 TO 9), E(1 TO 3, 1 TO 3), X0(1 TO 3), PAR$(1 TO 3)
DIM M$(1 TO 3)

DO
CLS
LOCATE 5, 15: PRINT "Otimizacao de misturas de tres substancias"
PRINT : PRINT
DO: INPUT "Quantos parametros deseja otimizar (max 3)"; NPAR
LOOP UNTIL NPAR >= 1 AND NPAR <= 3
PRINT
FOR I = 1 TO NPAR
PRINT "Nome do parametro"; I; "(max 8 letras)"; : INPUT ; PAR$(I)
PAR$(I) = UCASE$(PAR$(I)); PAR$(I) = LEFT$(PAR$(I), 8)
DO
PRINT TAB(21); "Tecla conf. o caso: ma[X]imizar ou mi[N]imizar ";
INPUT C$
LOOP UNTIL UCASE$(C$) = "X" OR UCASE$(C$) = "N"
IF UCASE$(C$) = "X" THEN M$(I) = "MAX" ELSE M$(I) = "MIN"
NEXT
NEXT

'**** entrada dos dados experimentais ****
CLS
INPUT "No. total de experiencias:", NEXPT
LOCATE 1, 40: PRINT "(entradas em percentuais)"
REDIM XT(1 TO 3, NEXPT), YT(1 TO NPAR, NEXPT)
LOCATE 2, 15: PRINT "X(1)"; LOCATE 2, 25: PRINT "X(2)"
LOCATE 2, 35: PRINT "X(3)"
FOR I = 1 TO NPAR
LOCATE 2, 35 + 10 * I: PRINT PAR$(I)
NEXT
FOR K = 1 TO NEXPT
LOCATE 3 + K, 1: PRINT "exp."; K; "--"
LOCATE 3 + K, 15: INPUT "", XT(1, K)
LOCATE 3 + K, 25: INPUT "", XT(2, K)
LOCATE 3 + K, 35: INPUT "", XT(3, K)
FOR J = 1 TO NPAR
LOCATE 3 + K, 35 + J * 10: INPUT "", YT(J, K)
NEXT
IF ABS(XT(1, K) + XT(2, K) + XT(3, K) - 100) > .1 THEN
LOCATE 4 + K, 6: PRINT "ERRO NAS COORDENADAS!"
END IF
LOCATE 4 + K, 29: PRINT "Deseja corrigir algum dado dessa linha?[S/N]"
C$ = INPUT$(1)
LOCATE 4 + K, 9
PRINT
IF UCASE$(C$) = "S" THEN K = K - 1
NEXT
DO
LOCATE 22, 1: PRINT "OLHE NOVAMENTE! Deseja corrigir alguma linha?[S/N]"
C$ = INPUT$(1)
LOCATE 22, 1: PRINT
IF UCASE$(C$) = "S" THEN
LOCATE 22, 1: INPUT "Que linha deseja corrigir"; LI
LOCATE 23, 1: PRINT "exp."; LI; "--"
LOCATE 23, 15: INPUT "", XT(1, LI)
LOCATE 23, 25: INPUT "", XT(2, LI)
LOCATE 23, 35: INPUT "", XT(3, LI)
FOR J = 1 TO NPAR
LOCATE 23, 35 + J * 10: INPUT "", YT(J, LI)
NEXT
NEXT
END IF
LOOP WHILE UCASE$(C$) = "S"

DO
'**** escolha das experiencias a interpolar ****
CLS
PRINT "Tecla cfe. desejar:[1] usar TODAS as experiencias na interpolacao."
PRINT " [2] escolher as experiencias a serem interpoladas."
DO: C$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL C$ = "1" OR C$ = "2"
IF C$ = "2" THEN
LOCATE 4, 10: INPUT "Quantas experiencias deseja interpolar"; NEXP
REDIM X(1 TO 3, NEXP), Y(1 TO NPAR, NEXP)
FOR I = 1 TO NEXP
LOCATE 6, 10: PRINT "De o numero da"; I; "a. experiencia a interpolar:";
INPUT "", J

```



```

LOCATE 6, 10
PRINT
FOR K = 1 TO 3: X(K, I) = XT(K, J): NEXT
FOR K = 1 TO NPAR: Y(K, I) = YT(K, J): NEXT
NEXT
ELSE
NEXP = NEXPT
REDIM X(1 TO 3, NEXP), Y(1 TO NPAR, NEXP)
FOR I = 1 TO NEXP
FOR K = 1 TO 3: X(K, I) = XT(K, I): NEXT
FOR K = 1 TO NPAR: Y(K, I) = YT(K, I): NEXT
NEXT
END IF

CLS
LOCATE 10, 10: PRINT "Estou calculando. AGUARDE!"
'**** [A](X)=CB) ****
'**** limpeza da matriz [A] ***
FOR I = 1 TO 9
FOR J = 1 TO 9: A(I, J) = 0#: NEXT
NEXT

'**** geracao da matriz de coeficientes [A]
para solucao de minimos quadrados ****
FOR K = 1 TO NEXP
A(1, 1) = A(1, 1) + X(1, K) * X(1, K)
A(1, 2) = A(1, 2) + X(1, K) * X(2, K)
A(1, 3) = A(1, 3) + X(1, K) * X(3, K)
A(1, 4) = A(1, 4) + X(1, K) ^ 3
A(1, 5) = A(1, 5) + X(1, K) ^ 2 * X(2, K)
A(1, 6) = A(1, 6) + X(1, K) ^ 2 * X(3, K)
A(1, 7) = A(1, 7) + X(1, K) * X(2, K) ^ 2
A(1, 8) = A(1, 8) + X(1, K) * X(2, K) * X(3, K)
A(1, 9) = A(1, 9) + X(1, K) * X(3, K) ^ 2

A(2, 2) = A(2, 2) + X(2, K) ^ 2
A(2, 3) = A(2, 3) + X(2, K) * X(3, K)
A(2, 7) = A(2, 7) + X(2, K) ^ 3
A(2, 8) = A(2, 8) + X(2, K) ^ 2 * X(3, K)
A(2, 9) = A(2, 9) + X(2, K) * X(3, K) ^ 2

A(3, 3) = A(3, 3) + X(3, K) ^ 2
A(3, 9) = A(3, 9) + X(3, K) ^ 3

A(4, 4) = A(4, 4) + X(1, K) ^ 4
A(4, 5) = A(4, 5) + X(1, K) ^ 3 * X(2, K)
A(4, 6) = A(4, 6) + X(1, K) ^ 3 * X(3, K)
A(4, 7) = A(4, 7) + X(1, K) ^ 2 * X(2, K) ^ 2
A(4, 8) = A(4, 8) + X(1, K) ^ 2 * X(2, K) * X(3, K)
A(4, 9) = A(4, 9) + X(1, K) ^ 2 * X(3, K) ^ 2

A(5, 7) = A(5, 7) + X(1, K) * X(2, K) ^ 3
A(5, 8) = A(5, 8) + X(1, K) * X(2, K) ^ 2 * X(3, K)
A(5, 9) = A(1, 9) + X(1, K) * X(2, K) * X(3, K) ^ 2

A(6, 9) = A(6, 9) + X(1, K) * X(3, K) ^ 3

A(7, 7) = A(7, 7) + X(2, K) ^ 4
A(7, 8) = A(7, 8) + X(2, K) ^ 3 * X(3, K)
A(7, 9) = A(7, 9) + X(2, K) ^ 2 * X(3, K) ^ 2

A(8, 9) = A(8, 9) + X(2, K) * X(3, K) ^ 3

A(9, 9) = A(9, 9) + X(3, K) ^ 4
NEXT

A(2, 1) = A(1, 2): A(2, 4) = A(1, 5)
A(2, 5) = A(1, 7): A(2, 6) = A(1, 8)

A(3, 1) = A(1, 3): A(3, 2) = A(2, 3)
A(3, 4) = A(1, 6): A(3, 5) = A(1, 8)
A(3, 6) = A(1, 9): A(3, 7) = A(2, 8)
A(3, 8) = A(2, 9)

A(4, 1) = A(1, 4): A(4, 2) = A(2, 4)
A(4, 3) = A(3, 4)

A(5, 1) = A(1, 5): A(5, 2) = A(2, 5)
A(5, 3) = A(3, 5): A(5, 4) = A(4, 5)
A(5, 5) = A(4, 7): A(5, 6) = A(4, 8)

A(6, 1) = A(1, 6): A(6, 2) = A(2, 6)
A(6, 3) = A(3, 6): A(6, 4) = A(4, 6)
A(6, 5) = A(5, 6): A(6, 6) = A(4, 9)
A(6, 7) = A(5, 8): A(6, 8) = A(5, 9)

A(7, 1) = A(1, 7): A(7, 2) = A(2, 7)
A(7, 3) = A(3, 7): A(7, 4) = A(4, 7)
A(7, 5) = A(5, 7): A(7, 6) = A(6, 7)

A(8, 1) = A(1, 8): A(8, 2) = A(2, 8)
A(8, 3) = A(3, 8): A(8, 4) = A(4, 8)

```

```

A(8, 5) = A(5, 8): A(8, 6) = A(6, 8)
A(8, 7) = A(7, 8): A(8, 8) = A(7, 9)

A(9, 1) = A(1, 9): A(9, 2) = A(2, 9)
A(9, 3) = A(3, 9): A(9, 4) = A(4, 9)
A(9, 5) = A(5, 9): A(9, 6) = A(6, 9)
A(9, 7) = A(7, 9): A(9, 8) = A(8, 9)

FOR J = 1 TO NPAR 'uma solucao p/ cada param.
  CLS
  LOCATE 10, 10: PRINT "Estou calculando. AGUARDE!"
  '**** limpeza do vetor (B) ****
  FOR I = 1 TO 9: B(I) = 0: NEXT
  '**** geracao do vetor (B) ****
  FOR K = 1 TO NEXP
    B(1) = B(1) + Y(J, K) * X(1, K)
    B(2) = B(2) + Y(J, K) * X(2, K)
    B(3) = B(3) + Y(J, K) * X(3, K)
    B(4) = B(4) + Y(J, K) * X(1, K) ^ 2
    B(5) = B(5) + Y(J, K) * X(1, K) * X(2, K)
    B(6) = B(6) + Y(J, K) * X(1, K) * X(3, K)
    B(7) = B(7) + Y(J, K) * X(2, K) ^ 2
    B(8) = B(8) + Y(J, K) * X(2, K) * X(3, K)
    B(9) = B(9) + Y(J, K) * X(3, K) ^ 2
  NEXT
  '***** resolucao do sistema [A]X=(B) *****
  GAUSSJORDAN A(), B(), 9 'solucao armazenada em (B)
  T = ABS(B(1)) + ABS(B(2)) + ABS(B(3)) + ABS(B(4)) + ABS(B(5))
  T = T + ABS(B(6)) + ABS(B(7)) + ABS(B(8)) + ABS(B(9))
  IF T = 0 THEN GOTO novopar 'caso de matriz nao inversivel

  '***** calculo do ponto de maximo ou minimo *****

  '***** [E](X0)=(F) - maximo ou minimo global *****
  E(1, 1) = 2 * B(4): E(1, 2) = B(5): E(1, 3) = B(6)
  E(2, 1) = B(5): E(2, 2) = 2 * B(7): E(2, 3) = B(8)
  E(3, 1) = B(6): E(3, 2) = B(8): E(3, 3) = 2 * B(9)
  X0(1) = -B(1): X0(2) = -B(2): X0(3) = -B(3) 'X0() neste ponto e'vetor (F)
  GAUSSJORDAN E(), X0(), 3 'solucao armazenada em (X0)
  '*** teste se extremo global esta' fora do dominio ***
  TOT = X0(1) + X0(2) + X0(3)
  IF ABS(TOT - 100) > .1 OR X0(1) * X0(2) < 0 OR X0(2) * X0(3) < 0 THEN
    '***** busca de min/max local por iteracao *****
    PONTOTIMO B(), M%(J), X0(1), X0(2), X0(3)
  END IF

  '***** mostra a posicao do ponto de maximo/minimo
  e o valor aproximado do parametro *****
  CLS
  PRINT : PRINT : PRINT "MISTURA OTIMA APROXIMADA (percentuais):"
  PRINT TAB(10); "X(1) ="; X0(1)
  PRINT TAB(10); "X(2) ="; X0(2)
  PRINT TAB(10); "X(3) ="; X0(3)
  PRINT : PRINT : PRINT "VALOR ESTIMADO DO PARAMETRO "; PAR$(J)
  YOT = B(1) * X0(1) + B(2) * X0(2) + B(3) * X0(3) + B(4) * X0(1) ^ 2
  YOT = YOT + B(5) * X0(1) * X0(2) + B(6) * X0(1) * X0(3) + B(7) * X0(2) ^ 2
  YOT = YOT + B(8) * X0(2) * X0(3) + B(9) * X0(3) ^ 2
  PRINT "Y("; X0(1); X0(2); X0(3); ") = "; YOT
  LOCATE 20, 1: PRINT "Pressione qualquer tecla.:"
  C% = INPUT$(1)

  '***** imprime a posicao do ponto de maximo/minimo
  e o valor aproximado do parametro *****
  LPRINT : LPRINT : LPRINT "MISTURA OTIMA APROXIMADA (percentuais):"
  LPRINT TAB(10); "X(1) ="; X0(1)
  LPRINT TAB(10); "X(2) ="; X0(2)
  LPRINT TAB(10); "X(3) ="; X0(3)
  LPRINT : LPRINT : LPRINT "VALOR ESTIMADO DO PARAMETRO "; PAR$(J)
  YOT = B(1) * X0(1) + B(2) * X0(2) + B(3) * X0(3) + B(4) * X0(1) ^ 2
  YOT = YOT + B(5) * X0(1) * X0(2) + B(6) * X0(1) * X0(3) + B(7) * X0(2) ^ 2
  YOT = YOT + B(8) * X0(2) * X0(3) + B(9) * X0(3) ^ 2
  LPRINT "Y("; X0(1); X0(2); X0(3); ") = "; YOT

  '***** mostra os coeficientes da funcao interpoladora **
  CLS
  PRINT : PRINT
  PRINT "FUNCAO INTERPOLADORA DO PARAMETRO "; PAR$(J)
  LOCATE 5, 10: PRINT "Y =";
  LOCATE 5, 14: PRINT B(1); " *X(1) +";
  LOCATE 6, 14: PRINT B(2); " *X(2) +";
  LOCATE 7, 14: PRINT B(3); " *X(3) +";
  LOCATE 8, 14: PRINT B(4); " *X(1)^2 +";
  LOCATE 9, 14: PRINT B(5); " *X(1)*X(2) +";
  LOCATE 10, 14: PRINT B(6); " *X(1)*X(3) +";
  LOCATE 11, 14: PRINT B(7); " *X(2)^2 +";
  LOCATE 12, 14: PRINT B(8); " *X(2)*X(3) +";
  LOCATE 13, 14: PRINT B(9); " *X(3)^2";
  LOCATE 20, 1: PRINT "Pressione qualquer tecla.:"
  C% = INPUT$(1)

  '***** imprime os coeficientes da funcao interpoladora **
  LPRINT : LPRINT

```

```

LPRINT "FUNCAO INTERPOLADORA DO PARAMETRO "; PAR$(J)
LPRINT "Y =";
LPRINT B(1); "*X(1) +";
LPRINT B(2); "*X(2) +";
LPRINT B(3); "*X(3) +";
LPRINT B(4); "*X(1)^2 +";
LPRINT B(5); "*X(1)*X(2) +";
LPRINT B(6); "*X(1)*X(3) +";
LPRINT B(7); "*X(2)^2 +";
LPRINT B(8); "*X(2)*X(3) +";
LPRINT B(9); "*X(3)^2"

'***** estima valor do parametro *****
CLS :
PRINT TAB(10); "Deseja estimar o valor de "; PAR$(J)
PRINT TAB(10); "em outro ponto da mistura (S/N)?"
C$ = INPUT$(1)
DO UNTIL UCASE$(C$) = "N"
  LOCATE 5, 10: INPUT "X(1) =", X1
  LOCATE 6, 10: INPUT "X(2) =", X2
  LOCATE 7, 10: INPUT "X(3) =", X3
  Y = B(1) * X1 + B(2) * X2 + B(3) * X3 + B(4) * X1 ^ 2
  Y = Y + B(5) * X1 * X2 + B(6) * X1 * X3 + B(7) * X2 ^ 2
  Y = Y + B(8) * X2 * X3 + B(9) * X3 ^ 2
  LOCATE 12, 5: PRINT "
  LOCATE 12, 5: PRINT "Y( "; X1; X2; X3; ") = "; Y
  LOCATE 5, 10: PRINT "
  LOCATE 6, 10: PRINT "
  LOCATE 7, 10: PRINT "
  LOCATE 20, 5: PRINT "Deseja imprimir esta estimativa [S/N]?"
  C$ = INPUT$(1)
  LOCATE 20, 5: PRINT "
  IF UCASE$(C$) = "S" THEN
    LPRINT : LPRINT PAR$(J); " Y( "; X1; X2; X3; ") = "; Y
    LPRINT "
    LOCATE 12, 5: PRINT "
  END IF
  C$ = INPUT$(1)
LOOP
novopar:
NEXT

'*** FINAL ***
LOCATE 20, 1
PRINT "Tecla cfe.desejar: nova [O]timizacao, novo numero de [E]xper.,[S]air.";
C$ = INPUT$(1)

LOOP WHILE UCASE$(C$) = "E"
LOOP UNTIL UCASE$(C$) = "S"

DEFINT I-K, N-Q
SUB GAUSSJORDAN (M(), R(), N)
'-----
' -resolve sistemas por eliminacao de Gauss-Jordan
' -resposta no vetor R()
DIM C(N, N)
FOR I = 1 TO N 'preserva a matriz M()
  FOR J = 1 TO N: C(I, J) = M(I, J): NEXT
NEXT

FOR I = 1 TO N
  IF C(I, I) = 0 THEN 'elem. nulo na diagonal princ.
    CLS : LOCATE 10, 1
    PRINT "Matriz nao pode ser invertida. Tente alterar uma das experiencias."
    PRINT "Pressione qualquer tecla para continuar.": A$ = INPUT$(1)
    FOR K = 1 TO N: R(K) = 0: NEXT
    EXIT SUB
  END IF
  IF I < N THEN
    FOR J = I + 1 TO N
      C(I, J) = C(I, J) / C(I, I)
    NEXT
  END IF
  R(I) = R(I) / C(I, I)
  FOR IK = 1 TO N
    IF IK <> I THEN
      IF I < N THEN
        FOR J = I + 1 TO N
          C(IK, J) = C(IK, J) - C(I, J) * C(IK, I)
        NEXT
      END IF
      R(IK) = R(IK) - R(I) * C(IK, I)
    END IF
  NEXT
NEXT
NEXT

```

```

END SUB

DEFINT I-K, N-Q
SUB PONTOTIMO (B(), M$, X1, X2, X3)
    '-----busca de max/min local em dominio
    '-----triangular por quadrantes (Lange)

    DIM X(1 TO 2, 1 TO 4)          'X(ind. da variavel, ind. do pto.ref.)
    H = 50                          'altura dos quadrantes triangulares
    BX1 = 0: BX2 = 0                'bases
    S = 1                            'troca sinais cfe. orientacao do triang.

DO
    '*** calculo da funcao no centro de cada quadrante ***
    X(1, 1) = BX1 + SGN(S) * 2 / 3 * H
    X(2, 1) = BX2 + SGN(S) * 2 / 3 * H
    I = 1: GOSUB funcao
    Y1 = Y
    X(1, 2) = BX1 + SGN(S) * 4 / 3 * H
    X(2, 2) = BX2 + SGN(S) * 1 / 3 * H
    I = 2: GOSUB funcao
    Y2 = Y
    X(1, 3) = BX1 + SGN(S) * 1 / 3 * H
    X(2, 3) = BX2 + SGN(S) * 4 / 3 * H
    I = 3: GOSUB funcao
    Y3 = Y
    X(1, 4) = BX1 + SGN(S) * 1 / 3 * H
    X(2, 4) = BX2 + SGN(S) * 1 / 3 * H
    I = 4: GOSUB funcao
    Y4 = Y
    '*** escolha do quadrante max/min ***
    PO = 4
    IF M$ = "MAX" THEN
        IF (Y2 > Y3) AND (Y2 > Y4) AND (Y2 > Y1) THEN
            BX1 = BX1 + SGN(S) * H: PO = 2
        ELSEIF (Y3 > Y4) AND (Y3 > Y1) THEN
            BX2 = BX2 + SGN(S) * H: PO = 3
        ELSEIF (Y1 >= Y4) THEN
            BX1 = BX1 + SGN(S) * H
            BX2 = BX2 + SGN(S) * H
            S = -S: PO = 1
        END IF
    ELSE
        IF (Y2 < Y3) AND (Y2 < Y4) AND (Y2 < Y1) THEN
            BX1 = BX1 + SGN(S) * H: PO = 2
        ELSEIF (Y3 < Y4) AND (Y3 < Y1) THEN
            BX2 = BX2 + SGN(S) * H: PO = 3
        ELSEIF (Y1 <= Y4) THEN
            BX1 = BX1 + SGN(S) * H
            BX2 = BX2 + SGN(S) * H
            S = -S: PO = 1
        END IF
    END IF
    H = H / 2
    'divide o quadr. escolhido em novos quadr.
LOOP UNTIL H < .001

X1 = X(1, PO): X2 = X(2, PO): X3 = 100 - X1 - X2

EXIT SUB

funcao:
    X3 = 100 - X(1, I) - X(2, I)
    Y = B(1) * X(1, I) + B(2) * X(2, I) + B(3) * X3
    Y = Y + B(4) * X(1, I) ^ 2 + B(5) * X(1, I) * X(2, I) + B(6) * X(1, I) * X3
    Y = Y + B(7) * X(2, I) ^ 2 + B(8) * X(2, I) * X3 + B(9) * X3 ^ 2
    RETURN

END SUB

```

ANEXO IV

CÁLCULO DOS POTENCIAIS DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Baseado na equação de Nernst, calculou-se os potenciais das reações eletroquímicas para a temperatura de 50°C 16.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{oxidados}]}{[\text{reduzidos}]}$$

onde:

E° = potencial padrão (desconsiderando a temperatura)

R = constante dos gases = 8,31 J/mol K

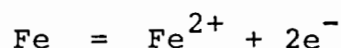
T = temperatura absoluta = 323 K

Z = (número de oxidação) valência do metal

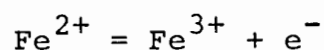
F = constante de Faraday = 96500C

Os cálculos foram realizados supondo que as concentrações dos estados oxidados e reduzidos fossem iguais a um, com exceção do íon hidrogênio.

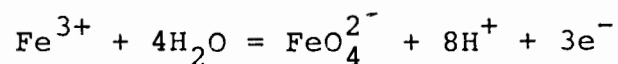
Reações do ferro:



$$E = -0,440V \rightarrow E_{\text{ECS}} = -682 \text{ mV}$$



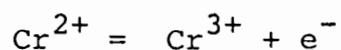
$$E = 0,771V \rightarrow E_{\text{ECS}} = 529 \text{ mV}$$



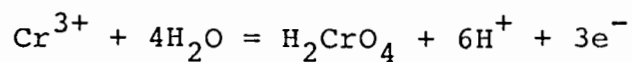
$$E = 1,700 - 0,1704 \text{ pH} \quad \text{onde o pH} \approx -2$$

$$E = 2,04V \rightarrow E_{ECS} = 1799 \text{ mV}$$

Reações do cromo:



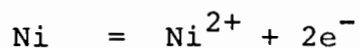
$$E = -0,407V \rightarrow E_{ECS} = -649 \text{ mV}$$



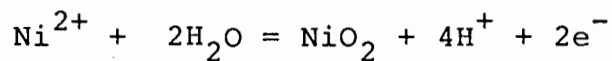
$$E = 1,335 - 0,128 \text{ pH} \text{ onde o pH} \approx -2$$

$$E = 1,592V \rightarrow E_{ECS} = 1350 \text{ mV}$$

Reações do níquel:



$$E = -0,250V \rightarrow E_{ECS} = -492 \text{ mV}$$



$$E = 1,593 - 0,128 \text{ pH} \text{ onde o pH} \approx -2$$

$$E = 1,849V \rightarrow E_{ECS} = 1607 \text{ mV}$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JACQUET, P. A. Electrolytic and chemical polishing. Metallurgical Reviews, v.1 (pt.2), p.157-238, 1956.
2. WERNICK, S. Electrolytic polishing of metals. Chemistry and Industry, v.62, p.238-243, June 1943.
3. COBB, F.M. Some comments on the electropolishing of stainless steel. Sheet Metal Industries, v.51, n.5, p.280; 283, 1974.
4. LANDOLT, D. Fundamental aspects of electropolishing. Electrochimica Acta, v.32, n.1, p.1-11, 1987.
5. ZMESKAL, O. Electrolytic polishing of stainless steel and other metals. Metal Progress, v.48, p.729-736, Apr. 1945.
6. FAUST, C. L. Electropolishing. The practical side - I. Metal Finishing, v.80, n.7, p.21-25, July 1982.
7. JUMER, J. F. Electropolishing. Metal Finishing: Guidebook and Directory, v.43, p.458-466, 1975.
8. COBB, F. M. Electropolishing and its applications: the decorative and functional uses of "reverse plating". Metal Finishing Journal, v.15, n.178, p.352-353, Oct. 1969.
9. ELECTROPOLISHING of stainless steel. Industrial Finishing, v.53, n.7, p.36-42, July 1977.
10. HAUSER, L. A. Electrolytic polishing of metallographic specimens. The Iron Age, v.153, p.48-54, Jan. 1944.
11. SCHWARTZ, W. Electropolishing. Plating and Surface Finishing, v.68, n.6, p.42-45, June 1981.
12. POKVITIS, D. Z. Electropolishing goes functional. Machine Design, v.53, n.22, p.56-60, Sept. 1981.
13. SCIENCE for electroplaters: electropolishing. Metal Finishing, v.66, n.5, p.81-84, May 1968.

14. SCHAER, G. R. Electropolishing. Ohio: Batelle Memorial Institute, 1971.
15. HOAR, T. P., ROTHWELL, G. P. The influence of solution flow on anodic polishing copper in aqueous o-phosphoric acid. Electrochimica Acta, v.9, p.135-150, 1964.
16. WEST, J. M. Electrodeposition and corrosion processes. 2.ed. London: Van Nostrand Reinhold, 1971. 206p.
17. BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, Charles L. Faust. Electrolyte for the polishing of metal surfaces and method of use. US Patent Office n.2, 334,699. Cl.204-140. Nov. 23, 1943.
18. BLUM, W., HOGABOOM, G. B. Principles of electroplating and electroforming. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1949. 455p.
19. SILMAN, H. Chemical and electro-plated finishes. 2.ed. London: Chapman and Hall, 1952. p.106-117.
20. LORKING, K. F. The mechanism of electropolishing. The Journal of the Australian Institute of Metals, v.4, n.1, p.22-26, May 1959.
21. COBB, F. M. Electropolishing in a modern plant. Sheet Metal Industries, v.53, n.1, p.38-39, Jan. 1976.
22. BERSHADSKAYA, T. M., LIPKIN, Ya.N. Additions to a chemical polishing solution. Protection of Metals, v.12, n.1, p.91-92, Jan./Feb. 1976.
23. FAUST, C. L. Electropolishing. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. 8.ed. Metals Parl, Ohio, 1964. v.2, p.484-488.
24. _____. Electropolishing: stainless steel. pt.1. Metal Finishing, v.80, n.9, p.89-93, Sept. 1982.
25. KIEFER, G. Electrolytic polishing of stainless steel. The Iron Age, v.144, p.30-32; 66-67, Dec. 1939.
26. YOUNG, C. B. F., BRYTCZUK, W. L. The polishing of steel by electrolytic methods. Metal Finishing, v.40, p.237-241, May 1942.
27. BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, Charles L. Faust. Polished metal and a method of making the same. US Patent Office, n.2,334,698. Cl.204-140. Nov.23, 1943.

28. MEYER, G. F., RAHRER, G. D., VILELLA, J. R. Electrolytic polishing of steel specimens. Metals and Alloys, v.14, p.424-430, Apr. 1941.
29. WELLS, F. H. Chemical and electrolytic polishing. Electroplating and Metal Finishing, v.13, n.6, p.197-204, June 1960.
30. FAUST, C. L. Electropolishing: the practical side - II. Metal Finishing, v.80, n.8, p.59-63, Aug. 1982.
31. NEUFELD, P., SOUTHALL, D. Gas evolution and pitting in electropolishing. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v.54, p.40-44, 1976.
32. PONTO, L., LANDOLT, D. Electropolishing of chromium in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry, v.17, p.205-214, 1987.
33. FAUST, C. L., PRAY, H. A. Electropolishing: stainless steel. Steel, v.109, p.80; 101-102, Nov. 1941.
34. W. P. THOMPSON & CO., Enar Börje Bergsman, Per Adolf Erik Torbjörn Erikson, Guy Svenson Frey, and Gösta Erik Hildebrand. Improvements in or relating to electrolytic polishing of metals. UK Patent Specification, n.530,041. Dec. 4, 1940.
35. YOUNG, C. B. F., BRYTCZUK, W. L. The polishing of steel by electrolytic methods. Pt. II - conclusion. Metal Finishing, v.40, p.306-308; 317, June 1942.
36. ARROWSMITH, D. J., CLIFFORD, A. W. The influence of copper on the electropolishing of stainless steel. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v.58, p.63-66, 1980.
37. RUSTLESS IRON AND STEEL CORPORATION, James N. Ostrofsky. Polishing stainless iron and steel. US Patent Office, n.2,335,354. Cl.204-145. Nov, 30, 1943.
38. KRISHNAN, R. M., PARTHASARADHY, N. V., SUBRAMANINAN, R. Electropolishing stainless steel: sulfuric-phosphoric-lactic acid electrolyte. Metal Finishing, v.67, n.11, p.54-58, Nov. 1969.
39. SATO, N. General theory of passivity. Buenos Aires: Comision Nacional de Energia Atomica, 1977

40. HOAR, T. P., MEARS, D. C., ROTHWELL, G. P. The relationship between anodic passivity, brightening and pitting. Corrosion Science, v.5, n.4, p.279-289, 1965.
41. FAUST, C. L. Electropolishing: stainless steel. pt.2. Metal Finishing, v.80, n.11, p.65-67, Nov. 1982.
42. THE HIMMEL BROTHERS COMPANY, Folsom E. Drummond and David E. Bench. Electropolishing apparatus. US Patent Office n.2,330,562. Cl. 204-207. Sep.28, 1943.
43. HERITAGE SILVERSMITH LIMITED, Peter Mayer, Robert W. Blair, Mohammed Zamin. Electropolishing of stainless steel. US Patent n.4,148,699. Int. Cl.² C25F 3/24. Apr. 10, 1979.
44. SILVA, P. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 1981. p.222-239.
45. RASMUSSEN, J. E. Contribuição ao conhecimento teórico e prático de polimento eletrolítico. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v.19, p.523-538, 1963.
46. SCIENCE for electroplaters: electropolishing. Metal Finishing, v.66, n.6, p.123-126, June 1968.
47. NICOLETTI FILHO, J. Contribuição ao mecanismo do polimento eletrolítico de aços inoxidáveis austeníticos ABNT 302 em soluções de ácidos sulfúrico e fosfórico com e sem glicóis. Porto Alegre: PPGEMM, 1988. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, UFRGS.
48. GAVRILA, I. Electrolyte polishing of metals. Wire World International, v.24, p.96-98, May/June 1982.
49. ELMORE, W. C. Electrolytic polishing. Journal of Applied Physics, v.10, p.724-727, Oct. 1939.
50. HOAR, T. P. The production and breakdown of the passivity of metals. Corrosion Science, v.7, n.5, p.341-355, June 1967.
51. TOUSEK, J. Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulphuric acid. Electrochimica Acta, v.22, p.47-50, 1977.
52. BRENNERT, S. Method for testing the resistance of stainless steels to local corrosion attack. Journal of Iron and Steel Institute, v.135, 1937.

53. NOHSE, W. The hull cell. Teddington: Robert Draper, 1966. 124p.
54. MAUTONE, A. Estudo da eletrodeposição do zinco a partir de soluções que contêm baixas concentrações deste metal e de cianetos. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 1976. Tese Livre Docência.
55. GONZALES, R. V. B. Rugosidade superficial. [S.l.: s.n., 19 --] 15p.
56. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rugosidade das superfícies: NB-93. Rio de Janeiro, 1964, 8p.
57. MANUAL de operação do rugosímetro: surfest III. [S.l.: s.n., 19--] 4p.
58. NICOLLS, M. O. Analyling surface finish. American Machinist, v.118, n.10, p.67-71, May 1974.
59. VASHISHT, S. K., RADHAKRISHNAN, V. Gloss meter for surface evaluation. Journal of the Institution of Engineers (I), v.55(pt.3), p.144-148, Jan. 1975.
60. HALLING, J. A reflectometer for the assessment of surface texture. Journal of Scientific Instruments, v. 31, p.318-320, Sept. 1954.
61. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. Chemical compositions of SAE wrought stainless steels: SAE J405 d. In: SAE handbook 1981. Warrendale, Pa., 1981. Pt.2, p. 2.11-2.12.
62. CORNELL, J. A. Experiments with mixtures. New York: John Wiley, 1981.
63. POURBAIX, M. et alii. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
64. GLARUM, S. H., MARSHALL, J. H. The anodic dissolution of copper into phosphoric acid. Journal of Electrochemical Society, v.132, p.2872-2878, 1985.
65. GENTIL, V. Corrosão. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
66. GLASS, G. K. The effect of a change in surface conditions produced by anodic and cathodic reactions on the passivation of mild steel. Corrosion Science, v. 26, p.441-454, 1986.

67. POURBAIX, M. Lectures on electrochemical corrosion. New York: Plenum, 1973.
68. OHLWEILER, O. A. Química inorgânica. São Paulo: Edgard Blücher, 1971.
69. AKHMETON, N. General and inorganic chemistry. 3.ed. Moscow: Mir, 1987.
70. ROKICKI, R. The effect of electropolishing on SS welds and heat affected zones. Metal Finishing, v.88, n.4, p.31-32, Apr. 1990.
71. UHLIG, H. Corrosion and corrosion control. 3.ed. New York: John Wiley, 1985. 441p.
72. GALVELE, J. R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. Buenos Aires: Comision Nacional de Energia Atômica, 1977.
73. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard 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.1332-1338.
74. _____. Standard method of test for specular gloss: D 523-67. In: _____. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, Pa. 1976. pt.27, p.85-88.
75. AMERICAN STANDARD ASSOCIATION. Surface texture: surface roughness, waviness and lay: B 46.1-1962. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 1962. 28p.
76. ANDERSON, R. M., NEUDECK, G. W. Flatness and surface roughness of some common thin film substrate materials. The Journal of Vacuum Science and Technology, v.8, n.2, p.454-457, Mar./Apr. 1971.
77. DAVENPORT, A. T., BELYAKOV, B. Applications of the "Universal" electropolishing technique to iron and its alloys. Technical note. Journal of the Iron and Steel Institute, v.206, pt.6, p.610, June 1968.
78. DEWAR, J. P. Polishing before plating. Metal Finishing Journal, v.19, n.221, p.156-158; 164, June 1973.

79. ESTON, N. E. Acabamento de superfícies e conversão de escalas de rugosidade. Metalurgia, ABM, v.23, n.116, p.479-490, Julho 1967.
80. FAUST, C. L. Electropolishing: analysis of electropolishing baths. pt.1. Metal Finishing, v.82, n.5, p. 29-31, May 1984.
81. _____ . pt.2, Metal Finishing, v.82, n.7, p. 55-59, July 1984.
82. _____ . Electropolishing: stainless steel - electropolishing large vessels and tubes. pt.1. Metal Finishing, v. 81, n.2, p.53-56, Feb. 1983.
83. _____ . pt.2. Metal Finishing, v.81, n.3, p. 35-37, Mar. 1983.
84. GORODINSKY, G. M., SHESTOV, A. N. Surface roughness meter. Optical Technology, v.40, n.7, p.442-443, July 1973.
85. KISHON, D., GAL-OR, L. Contactless electropolishing. Plating and Surface Finishing, v.70, n.4, p.44-47, Apr. 1983.
86. KURVYAKOVA, L. M., KULIKOVA, T. E., GRISHINA, S. Kh. Comparison of electrolytes for polishing carbon steels. Protection of Metals, v.1, n.1, p.93-95, Jan./Feb. 1978.
87. OSTROFSKY, J. N. Some observations on the passivity of stainless steels. Transactions of the American Society for Metals, v.27, n.3, p.739-751, Sept. 1939.
88. PARLAPANSKI, M. Corrosion resistance of electropolished metals. Protection of Metals, v.6, n.2, p.151-153, 1970.
89. PINK, D. R. Developments in electropolishing. Metal Finishing Journal, v.19, n.219, p.101-103, Apr. 1973.
90. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERING. Surface texture control: J 449a. Recommended practice. Warrendale, Pa., 1981. v.1, p.10.04-10.05.
91. _____ . Surface texture: J 448a. SAE standard. Warrendale, Pa. 1981. v.1, p.10.02-10.04.

92. BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, Charles L. Faust. Electrolyte for and method of polishing metal surfaces anodically. US Patent Office n.2,282,350. Cl.204-140. May 12, 1942.
93. SOCIETE BREVETS AERO-MECANIQUES S.A., René Paul Delaplace and Charles Léon Béchard. Methods of electrolytically polishing steel. US Patent Office n.2,294,227. Cl. 204-145. Aug. 25, 1942.
94. CRANE CO., Robert W. Manuel. Electrolytic polishing of metal. US Patent Office n.2,330,170. Cl.204-140. Sept. 21, 1943.
95. BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, Charles L. Faust. Method of electropolishing steel. US Patent Office n.2,338,321. Cl.204-145. Jan.4, 1944.
96. THE AMERICAN STEEL AND WIRE COMPANY, Glenwood J. Beckwith. Stainless steel anodic polishing. US Patent Office n.2,348,517. Cl.204-140. May 9, 1944.
97. BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. Improvements in or relating to the electrolytic polishing of metal surfaces and an electrolyte therefor. UK Patent Specification n.526, 854. Sept. 26, 1940.
98. ALLOY RESEARCH CORPORATION. Improvement in polishing of stainless iron and steel. UK Patent n.529,944. Dec.2, 1940.
99. MAGALHÃES, M. G., HONDA, T. Aplicação de polimento químico na preparação de amostras micrográficas de aço. Metalurgia ABM, v.23, n.121, p.921-924, dez. 1967.
100. GOODYEAR, J. H. Mixing electrolytic polishing solution. Metal Progress, p.106-107, June 1944.
101. HUNDERI, O., BEAGLEHOLE, D. Study of the interaction of light with rough metal surfaces. II. Theory. Physical Review B, v.2, n.2, p.321-329, July 1970.
102. BEAGLEHOLE, D., HUNDERI, O. Study of the interaction of light with rough metal surfaces. I. Experiment. Physical Review B, v.2, n.2, p.309-321, July 1970.
103. BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Specification for roughness comparison specimens: BS 2634. London, 1974. Part. 1: Turned, ground, bored, milled, shaped and planed.

104. OLEFJORD, I. ESCA studies on films formed on stainless steels during oxidation and during electropolishing. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.3, p.129-136, 1974.
105. RENÓ, R. T., SANNAZZARO, D., RUFFO FILHO, R. S. Evolução da qualidade da rugosidade superficial de chapas finas a frio na COSIPA. Metalurgia, ABM, v.35, n.255, p.73-78, fev. 1979.
106. LANGE, N. A. Handbook of chemistry. 7.ed. Ohio: Handbook Publishers, 1949. p.1277-1359.
107. GLASSTONE, S. Electrochemistry. In: _____. Textbook of physical chemistry. 2.ed. New York: Van Nostrand, 1946. p.884-908.
108. CLIFFORD, A. W., ARROWSMITH, D. J. The incidence and avoidance of gassing defects in chemical and electropolishing of aluminium. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v.56, p.46-50, 1978.
109. ARROWSMITH, D. J. Chemical and electrochemical polishing. In: SHREIR, L. L. (Ed.). Corrosion. London: Newnes-Butterworths, 1977. v.2, cap.12, p.12:24-27.
110. KAY, P. J., MACKAY, C. A. The growth of intermetallic compounds on common basis materials coated with tin and tin-lead alloys. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v.54, p.151-154, 1976.
111. PONCET, P., BRAIZAZ, M., POINTU, B. et alii. Système Cu/H₃PO₄: instabilité et oscillations. Journal de Chimie Physique, v.75, n.3, p.287-299, 1978.